(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795656 A
(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201580046604.2

(22)申请日 2015.08.31

(30)优先权数据
62/070,664 2014.09.02 US
62/123,354 2014.11.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/047753 2015.08.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/036663 EN 2016.03.10

(71)申请人 南阿拉巴马大学
地址 美国阿拉巴马

(72)发明人 萧广丁

(74)专利代理机构 北京市君合律师事务所 11517
代理人 王昭林 毕长生

(51)Int.Cl.
D01F 9/12(2006.01)
B82Y 30/00(2011.01)

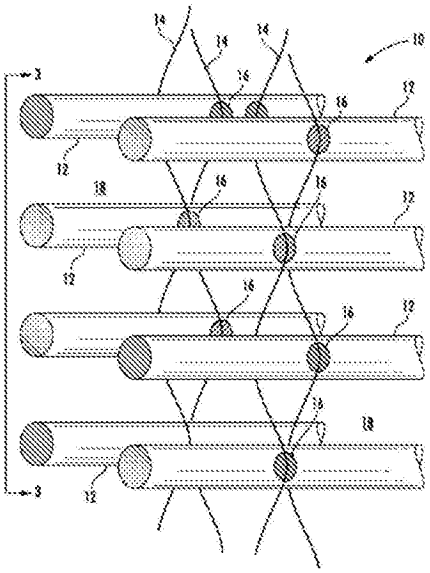
权利要求书3页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

多孔纳米复合材料及相关方法

(57)摘要

本申请提供了一种纳米复合材料，该纳米复合材料包括长度延长的纤维的阵列，其中纳米纤维取向为与长度延长的纤维为横切关系。纳米纤维与长度延长的纤维使用连接剂以机械方式互锁，连接剂集中在长度延长的纤维与纳米纤维之间的接触位置，而没有充满复合材料。所产生的纤维与连接剂的复合材料的特征在于具有内部空隙体积的大量内部多孔结构没有由连接剂占据。



CN 106795656 A

1.一种纳米复合材料，包括：

长度延长的纤维的阵列，所述长度延长的纤维具有截面直径和长度尺寸，其中，所述长度尺寸比所述截面直径至少大100倍，并且其中，所述长度延长的纤维的至少一部分布置为其长度尺寸大致平行于共用参考平面延伸；

多个纳米纤维，其以缝合关系至少部分地穿过所述长度延长的纤维的阵列延伸，其中，所述纳米纤维导向为，使其长度尺寸横切于共用参考平面，并且其中，所述纳米纤维平均接触和有效连接三个或更多个所述长度延长的纤维，使所述纳米纤维形成长范围纳米缝合模式；以及

连接剂，其在所述纳米纤维与所述长度延长的纤维之间的连接点处操作，使所述连接剂将所述纳米纤维与所述长度延长的纤维在所述连接点处互锁；以及

远离所述连接点的区域，其显著缺少所述连接剂，其中，所述纳米复合材料具有多孔内部空隙体积，并且其中，所述纳米复合材料的控制体积包括至少三个所述长度延长的纤维和至少一个所述纳米纤维，其满足下述公式：

$(V-V_f-V_{nf}-V_{ca})/(V-V_f-V_{nf})\geq 20\%$

其中，V等于总控制体积；V_f等于在控制体积之内的长度延长的纤维的体积；V_{nf}等于在控制体积之内的纳米纤维的体积；以及V_{ca}等于在控制体积之内的连接剂的体积。

2.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述连接剂为适于在兼容溶剂中溶解的树脂。

3.根据权利要求2所述的纳米复合材料，其中，所述连接剂是能够溶解在水中的热固性环氧树脂。

4.根据权利要求2所述的纳米复合材料，其中，所述连接剂包括选自下述构成的组的树脂：热塑性聚合物、热固性聚合物、以及其混合物。

5.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述连接剂选自包括下述的组：粘性材料、弹性材料和粘弹性材料。

6.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述纳米纤维平均与四个或更多个长度延长的纤维互锁。

7.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述纳米纤维平均与五个或更多个长度延长的纤维互锁。

8.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述多孔内部空隙体积至少部分地由选自包括下述的组的材料填充：气凝胶材料、树脂材料、金属材料、磁性材料、陶瓷材料、导电材料、半导体材料、相变材料、以及形状记忆材料。

9.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述长度延长的纤维、和/或所述纳米纤维、和/或所述连接剂包括选自由下述构成的组的功能性材料：传感器材料、驱动器材料、吸收材料、阻尼材料、修补材料、自修复材料、发光材料、光学材料、导体、半导体、绝缘体、药物、生物医用材料、防火阻燃材料、灭火材料、活性材料、催化材料、形状记忆材料、疏水性材料、亲水性材料、以及它们的混合物。

10.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述多孔内部空隙体积至少部分地由功能性材料填充，所述功能性材料选自由下述构成的组：传感器材料、驱动器材料、吸收材料、阻尼材料、修补材料、自修复材料、发光材料、光学材料、导体、半导体、绝缘体、药物、生

物医用材料、防火阻燃材料、灭火材料、活性材料、催化材料、形状记忆材料、疏水性材料、亲水性材料、以及它们的混合物。

11.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述纳米复合材料防水，同时允许空气通过所述纳米复合材料。

12.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述多孔内部空隙体积至少部分地由能量吸收材料填充，所述能量吸收材料选自由下述构成的组：能量吸收凝胶、陶瓷、以及有机能量吸收材料。

13.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述多孔内部空隙体积提供至少一个限定的功能性，该限定的功能性选自由下述构成的组：声吸收；波吸收；允许经所述内部空隙体积的流体流动；以及上述的任意组合。

14.根据权利要求13所述的纳米复合材料，其中，所述多孔内部空隙体积适于提供至少一个限定的功能性，该限定的功能性选自由下述构成的组：冷却或加热所述纳米复合材料；冷却或加热包含所述纳米复合材料的环境；防止所述纳米复合材料的表面或包含所述纳米复合材料的环境结冰；从所述纳米复合材料吸走流动；将流动吸入所述纳米复合材料；从所述纳米复合材料吸走流出物；以及上述的任意组合。

15.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述多孔内部空隙体积由至少一种功能性材料涂覆或填充或部分地填充，并且其适于提供选自由下述构成的组的至少一种限定功能：促进骨骼或组织生长；防水的同时允许空气通过；防一种化学流体的同时允许另一种流体通过；促进生物生长；防止生物生长；输送电力；作为用于催化剂的基底；检测预定化学品；以及上述的任意组合。

16.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述纳米复合材料的特征在于，在平行于大部分长度延长的纤维的方向的机械抗拉强度不小于对应的基准复合材料抗拉强度的60％，所述对应的基准复合材料包括由相同连接剂完全充满的等量的长度延长的纤维。

17.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中，所述长度延长的纤维设置在多个平面中。

18.根据权利要求1所述的纳米复合材料，其中所述长度延长的纤维为碳纤维。

19.一种纳米复合材料，包括：

长度延长的纤维的阵列，所述长度延长的纤维具有截面直径和长度尺寸，其中，所述长度尺寸比所述截面直径至少大100倍，并且其中，所述长度延长的纤维的至少一部分布置为其长度尺寸大致平行于共用参考平面延伸；

多个纳米纤维，其以缝合关系至少部分地穿过所述长度延长的纤维的阵列延伸，其中，所述纳米纤维导向为，使其长度尺寸横切于共用参考平面，并且其中，所述纳米纤维平均接触和有效连接三个或更多个所述长度延长的纤维，使所述纳米纤维形成长范围纳米缝合模式；以及

连接剂，其在所述纳米纤维与所述长度延长的纤维之间的连接点处操作，使所述连接剂将所述纳米纤维与所述长度延长的纤维在所述连接点处互锁；

表面涂层或薄膜，以及

远离所述连接点的区域，其显著缺少所述连接剂，其中，所述纳米复合材料具有多孔内部空隙体积，并且其中，所述纳米复合材料的控制体积包括至少三个所述长度延长的纤维

和至少一个所述纳米纤维，其满足下述公式：

$(V-V_f-V_{nf}-V_{ca})/(V-V_f-V_{nf})\geq 20\%$

其中，V等于总控制体积；V_f等于在控制体积之内的长度延长的纤维的体积；V_{nf}等于在控制体积之内的纳米纤维的体积；以及V_{ca}等于在控制体积之内的连接剂的体积。

20.根据权利要求19所述的纳米复合材料，其中，所述表面涂层或薄膜为防水透气的，适于防止受到水的损害。

21.根据权利要求19所述的纳米复合材料，其中，所述表面涂层或薄膜选自由下述构成的组：聚合物、陶瓷、纳米复合材料、以及多孔材料，该多孔材料具有所有适于阻隔恶劣环境的小孔尺寸。

多孔纳米复合材料及相关方法

[0001] 要求优先权

[0002] 本申请要求于2014年9月2日提交的美国临时专利申请62/070,664和2014年11月14日提交的美国临时专利申请62/123,354的优先权。该在先申请和本文参考的所有文件的全部内容整体地通过援引并入本文,正如其在本文中完整地被描述了一样。

技术领域

[0003] 本申请总体涉及纳米复合材料和用于生产和使用纳米复合材料的方法。更具体而言,本申请涉及下述的纳米复合材料,其包括长度延长的纤维(通常为超细纤维)与纳米纤维的组合体,纳米纤维导向为与长度延长的纤维呈横向联结关系。纳米纤维与长度延长的纤维使用少量连接剂以机械方式互锁,以在接触位置固定长度延长的纤维和纳米纤维而没有使复合材料饱和。所生成的纤维复合材料和连接剂以显著的内部多孔性为特征,其中不包括纤维组分的很大百分比的内部空间不会由结合基质占用。

背景技术

[0004] 复合材料(也称为“合成材料”或缩写为“合成物”)是由两种或更多种具有明显不同物理或化学特性的组成材料制成的材料,当两种或更多种具有明显不同物理或化学特性的组成材料合并时,生成具有不同于单个组分特性的材料。单个组分在最终结构中保持分开且不同。由于多种原因可以使新材料成为优选:通常的实例包括当与常规材料相比时,该材料更坚固、更轻便或更便宜。

[0005] 复合材料可以应用在多种使用环境中。仅为示例形式而不构成限制,通常的使用环境可包括建筑、桥梁、诸如船体、泳池板、车体、淋浴间、浴缸、储罐、仿花岗岩和人造大理石水槽以及柜台面等结构。复合材料最有利的实例可用在宇宙飞船和其他要求较高的环境中。

[0006] 已经使用几种类型的纳米材料来生成有利的复合材料结构。需要高性能、轻质结构的产业越来越多地关注纤维增强塑料(FRPs)。在FRPs中,纤维增强通常是包含多个微尺度纤维的系统,其具有从1微米至1000微米的纤维直径范围。由于其较高的强度重量比,FRP材料总体考虑优于其金属对应物。然而,在FRP叠层中结合的聚合物基质相对较脆弱,仍然需要对这些轻质材料的耐用性和受损容限方面的改进。在这方面,由于在垂直于局部微尺度纤维导向的方向上缺少有效的纤维增强,使得大部分FRP叠层较脆弱。例如,在具有于平面方向导向的微尺度纤维的常规FRP叠层中,脆弱的方向是经过厚度的方向。结果,与经过厚度方向相关的FRP叠层的很多特性由聚合物基质而不是由纤维的特性主导。

[0007] 已知合并有纳米级材料的所谓“纳米复合材料”。在这方面,可以理解,纳米复合材料是多相固体材料,其中,这些相中的一个具有一个、两个或三个“纳米级”的尺寸,或者在构成材料的不同相之间具有“纳米级”重复距离的结构。合并纳米级结构的材料可具有由于纳米级尺寸的形态特征导致的独特特性。在这方面,词语“纳米级”通常定义为至少一个尺寸小于1纳米。然而,在应用和现有的商业产品中,一些纳米结构可具有远远大于1纳米的其

最小尺寸。另一方面，最近纳米技术的发展也制造了一些具有明显小于1纳米尺寸的结构。因此，为了本申请的目的，可以理解“纳米级”被限定为从0.1纳米至1000纳米。“纳米级材料”是天然的、附属的、或生成的材料，该材料包含纳米级结构的“纳米结构”，诸如处于未结合状态或作为集料或团聚体的的纤维、颗粒等。在这方面，“纳米复合材料”通常意味着大量连接剂基质与纳米尺寸的相的牢固结合，纳米尺寸的相由于结构和化学性质的差异而导致特性不同。纳米复合材料的机械、电、热、光学、电化、催化特性明显不同于组分材料。

[0008] 纳米技术的重要方面是极大地增加了很多纳米级材料中存在的表面积与体积的比率，其产生可能的新的量子力学效应。一个实例是“量子尺寸效应”，其中由于颗粒尺寸的明显变小，可改变具有分散在基质中的颗粒的固体特性。仅通过示例，由于这些结构中剧烈增加的表面积与体积的比率，诸如电导性和光学荧光等特征可能很大程度地受到存在的纳米结构的影响。通过从宏观维度进行至宏观维度，这些重要的影响通常不会发生作用。然而，当达到纳米级尺寸范围时，它们会变得显著。

[0009] 一些物理特性也随着纳米级系统的变化而改变。仅通过示例，主要材料中的纳米结构可很大程度地影响材料的机械特性，诸如刚度或弹性。在一些应用中，发现常规聚合物能够由新型材料中产生的纳米结构增强，该新型材料可用作金属的轻质替代品。这种由纳米技术增强的材料能够实现重量降低，并伴随着增强的稳定性和改进的功能性。其他功能诸如用于生物材料处理的催化活性也可很大程度地受到存在的纳米级结构的影响。

[0010] 一些研究显示，在聚合物基质中适当地添加诸如纳米纤维等纳米结构能够剧烈增强聚合物基质性能。当引入纳米结构以改进FRP材料性能时，存在用于改进多尺度复合材料叠层的两个主要过程：(1)纤维/基质界面的目标增强；以及(2)主要基质的总体增强。界面增强可通过在连续纤维系统表面沉积纳米结构实现。示例性沉积过程包括电泳、化学气相沉积、以及分选等。在注入微尺度纤维系统之前，主要基质增强通常通过将纳米结构添加至基质溶液中进行，从而形成所谓的“纳米复合材料10”。

[0011] 尽管现有纳米复合材料提供了很多优点，该技术保持在较早阶段，仍然需要进行系统的改进。具体地，存在这样的需求，优化连接剂的性能，其在最终复合材料中可能是性能受限组分。

[0012] 在本申请中，应用下述定义：

[0013] “纳米结构”是具有处于纳米级范围内(即，从0.1纳米至1000纳米)的其至少一个尺寸的结构；

[0014] “高纵横比纳米结构”是这样的纳米结构，其中，其至少一个尺寸比其最小尺寸至少大五倍。

[0015] “纳米纤维”是具有长度延长的形状、高纵横比的纳米结构，其有效直径在纳米级范围内(即，从0.1纳米至1000纳米)，并且长度至少为10微米。为了本申请的目的，“纳米纤维”可包括单个纤维以及大量纤维或捆绑在一起或互连的其他结构，以形成具有在纳米级范围内的有效最终直径的纤维形状结构。因此，仅通过示例，“纳米纤维”可以为由一捆纳米管或纳米尺寸纤维形成的所谓的“纳米绳”形式，其中，所产生的“纳米绳”具有在上述参考纳米级范围内的有效最终直径。

[0016] “超细纤维”具有长度延长的形状、高纵横比结构，其有效直径在微米级范围内(即，从1微米至1000微米)。为了本申请的目的，“超细纤维”可包括单个纤维以及大量纤维

或捆绑在一起或互连的其他结构，以形成具有在微米级范围内的有效最终直径的纤维形状结构。因此，仅通过示例，“超细纤维”可以是由一捆纳米管或纳米尺寸纤维形成的绳状形式，其中，所产生的绳状结构具有在上述参考微米级范围内的最终有效直径。

[0017] “长度延长的纤维”具有长度延长的形状、高纵横比结构，该结构具有的长度尺寸是其直径的至少100倍。

发明内容

[0018] 通过提供包括长度延长的纤维与纳米纤维的组合体的纳米复合材料，纳米纤维取向为与长度延长的纤维为横切关系，本申请相对现有技术提供了优点和替代选择。使用连接剂，纳米纤维与长度延长的纤维以机械方式互锁，以形成示例性结合连接，而没有使复合材料饱和，连接剂集中在长度延长的纤维与纳米纤维之间的接触位置。所产生的纤维与连接剂的复合材料特征在于，具有内部空隙体积的大量内部多孔结构没有由连接剂占据。

[0019] 根据一个示例性的方面，本申请提供了一种纳米复合材料，其包括长度延长的纤维的阵列，长度延长的纤维具有截面直径和长度尺寸。长度延长的纤维的长度尺寸比截面直径至少大100倍。长度延长的纤维排列为其长度尺寸大致平行于共用参考平面延伸。多个纳米纤维以缝合关系至少部分地穿过长度延长的纤维的阵列延伸。纳米纤维在大致横切参考平面的方向导向。纳米纤维平均接触和有效连接三个或更多个长度延长的纤维，使纳米纤维形成长范围纳米缝合模式。连接剂设置在纳米纤维与长度延长的纤维之间的连接点处，使得在连接点处连接剂将纳米纤维与长度延长的纤维以机械方式互锁。远离连接点的区域显著缺少连接剂，使纳米复合材料具有多孔内部空隙体积，并且其中，纳米复合材料的控制体积满足下述公式：

[0020] $(V-Vf-Vnf-Vca)/(V-Vf-Vnf)\geq 20\%$

[0021] 其中，V等于总控制体积；Vf等于在控制体积之内的长度延长的纤维的体积；Vnf等于在控制体积之内的纳米纤维的体积；以及Vca等于在控制体积之内的连接剂的体积。

[0022] 根据一个示例性特征，本申请涉及一种纳米复合材料，其包括长度延长的纤维的阵列，长度延长的纤维具有的长度是该长度延长的纤维的直径的至少100倍。多个纳米纤维设置在经过长度延长的纤维的阵列的横切方向，以限定经长度延长的纤维的阵列的延长的纳米缝合模式。连接剂在长度延长的纤维上的接触位置处将纳米纤维结合至长度延长的纤维。连接剂可以大致集中在接触位置，使纳米复合材料高度多孔，特征在于大量内部空隙体积没有连接剂。也就是，连接剂没有填充纤维成分之间的空隙。内部多孔结构使得纳米复合材料中不包括长度延长的纤维和纳米纤维的代表性控制体积有至少20％没有由连接剂占据。纳米纤维平均结合三个或更多个横向导向的长度延长的纤维，以产生长度延长的纳米缝合模式。该长度延长的纳米缝合模式有利于经纳米纤维连接在长度延长的纤维的阵列中不相邻的长度延长的纤维之间的负荷传递。

[0023] 根据本申请的一个示例性特征，内部空隙体积可至少部分地由能量吸收材料填充，能量吸收材料为诸如能量吸收凝胶、无机能量吸收材料(诸如陶瓷)、有机能量吸收材料等。

[0024] 根据另一示例性特征，与本申请一致的纳米复合材料的特征在于，在平行于大部分长度延长的纤维的方向的机械抗拉强度不小于对应的基准复合材料抗拉强度的60％，对

应的基准复合材料包括由相同连接剂完全充满的等量的长度延长的纤维。

[0025] 根据另一示例性特征，与本申请一致的纳米复合材料还可以包括设置在纳米复合材料表面的至少一层保护性涂层或薄膜(例如聚合物、橡胶、陶瓷、金属等)，以防止受恶劣环境的损害。

[0026] 根据另一示例性特征，与本申请一致的纳米复合材料还包括设置在纳米复合材料10表面的至少一层防水透气涂层或薄膜，以防止受到水的损害。

[0027] 根据另一示例性特征，与本申请一致的纳米复合材料可包括功能性材料。该功能性材料可呈现有利的性能变化，包括但不限于，电、磁、光、机械、压电、铁电、光伏、显色、形状记忆、热电、自修复、自组装、相变、放热反应、吸热反应、化学特性、焊接材料、粘着剂以及生物医药等。使用的功能性材料可以具有许多形式，包括液相、固相、气相或包括相变材料。仅通过示例，示例功能性材料可包括传感器材料、驱动器材料、吸收材料、阻尼材料、修补材料、自修复材料、发光材料、光学材料、导体、半导体、绝缘体、药物、生物医用材料、防火阻燃材料、灭火材料、活性材料、催化材料、或上述的混合物。功能性材料可以由温度、光、电场、磁场、pH值、湿度、与其接触的化学成分控制。

[0028] 根据另一示例性特征，与本申请一致的纳米复合材料可提供与任何功能性材料无关的所需功能。仅通过实例，纳米复合材料可提供机械强度，以承受负荷，同时内部空隙体积提供至少第二功能。不受限制，该第二功能可包括损坏感测、自修复、易于维修、流体动力学控制/感测、热控制/感测、与其接触的化学品的控制和感测、湿度控制/感测、防止结冰、焊接结合、焊接拆卸、粘附结合、磁结合、促进电性能、促进热性能、促进磁性能、促进光学性能、促进声学性能、促进热机械性能、增强纳米复合材料的两个连接件之间的电连接、促进纳米复合材料的生物医学性能、波或信号吸收、波或信号发射、影响能量吸收、振动阻尼、雷击屏蔽、电磁干扰(EMI)屏蔽、射频干扰(RFI)屏蔽、辐射屏蔽、或宇宙射线屏蔽、或提供热保护屏障。

[0029] 根据另一特征，与本申请一致的纳米复合材料还可包括关于上述内部空隙体积的多种使用方法。仅通过示例但不构成限制，根据一个示例性实施例，内部空隙体积可由至少一种功能性材料涂覆或填充或部分填充。在这方面，功能性材料可改进纳米复合材料的物理和化学性能(例如电导率、电特性、导热系数、形状记忆行为、压电性能、断裂韧度、临界应力强度因子、振动阻尼、极端温度耐受性、与之后连接的其他材料的。与后来连接的其他材料的化学相容性等)。如果需要，可以使用多于一种的功能性材料，以提供不同的特性。仅通过示例，功能性材料可用于下述目的，诸如：促进骨骼或组织生长；防水的同时允许空气通过；防一种化学流体的同时允许其他类型的流体通过；促进或防止生物增长；检测环境变化；对环境变化作出反应或与其相互作用；结合或拆除纳米复合材料中的至少两个；用于能量储存；用于修补纳米复合材料；用于检测纳米复合材料的损坏；控制电力传输；作为催化剂的基底；或检测预定化学品。

[0030] 根据另一特征，与本申请一致的纳米复合材料可包括内部空隙体积，其用于声学吸收、信号吸收、或控制流体进入或流出纳米复合材料的方向。

[0031] 可以理解，经过阅读本申请的下述具体描述和/或经过使用所述实施方式，本申请的其他方面、优点和特征将变得明显。因此，应该理解该描述仅为示例性和解释性，本申请不限于所示出和描述的任意实施方式。相反，本申请应该扩展至可以将本申请原理包含在

其真正精神和范围内的所有替代方案和变形。

附图说明

[0032] 现在参照附图，仅作为实例描述本申请的示例性实施方式，附图合并在本说明书中并构成本说明书的一部分，并且与上述给出的总体描述以及下述提出的具体实施方式一起，用于解释本申请的原理，其中：

[0033] 图1是与本申请一致的示例性纳米复合材料结构的示意图，其中，多个纳米纤维设置为相对于长度延长的纤维呈横向插入关系，连接剂在接触点将纳米纤维连接至长度延长的纤维；

[0034] 图2是示出图1的纳米复合材料的控制体积的示意图；以及

[0035] 图3是总体沿图1中线3-3截取的示意图，示出在纳米复合材料表面处存在的可选外用涂层。

[0036] 在详细解释示例性实施方式和过程之前，应该理解本申请的应用或结构不限于下述说明中提出的或附图所示的细节。相反，本申请能够具有其他实施方式并且能够以不同方式来实施或执行。同时，可以理解，本文使用的措辞和术语仅用于描述的目的而不应被认为是限制。此处使用的词语诸如“包括”和“包含”及其变形表示包括之后所列出的项目及其等同物以及额外项目及其等同物。

具体实施方式

[0037] 现在参照附图，其中某种可能的程度，各图中相似的附图标记用于表示相似的部件。如结合参照图1和图2所示，与本申请一致的纳米复合材料10包括长度延长的纤维12的阵列，长度延长的纤维12导向为大致平行于共用参考平面(未示出)。因此，例如，在三维坐标系统中，长度延长的纤维12可大致在“X”方向和/或“Y”方向导向，以大致平行于共用参考平面(未示出)，该共用参考平面垂直于“Z”轴。在这方面，长度延长的纤维12可以彼此平行或横切导向。仅通过示例并不构成限制，该长度延长的纤维12可以为如上定义的超细纤维，其具有在从1微米至1000微米的微米级范围内的有效直径。然而，如果需要可以同样地使用具有更大和更小直径的纤维。长度延长的纤维12的理想特征是高纵横比，使纤维长度是纤维直径的至少100倍。当然，如果需要也可以使用更长得多的纤维。长度延长的纤维12可以由任意示例材料形成。仅通过示例，示例性材料可包括玻璃纤维、碳纤维、聚合物纤维、芳纶纤维等。对该领域技术人员来说由这些材料形成超细纤维为已知的并且通常用作纤维增强复合材料诸如纤维增强聚合物“FRP”复合材料等中的增强材料。

[0038] 在与本申请一致的纳米复合材料10中，长度延长的纤维12可以聚集成纤维排，并且然后这些排可以进一步聚集成垫料或织物。因此，如图1所示，长度延长的纤维12的阵列可包括其长度尺寸设置在两个或更多个平行平面中的纤维。非常理想地是保持长度延长的纤维12的长度，因为短纤维具有滑动的可能性，并且具有较短纤维的纤维增强复合材料通常比具有较短纤维的纤维增强复合材料更脆弱。因此，虽然为了本申请的目的可以使用较短纤维，但理想地是使用较长纤维。在这方面，具有的长度是直径至少100倍的长度延长的纤维是尤其有利的。

[0039] 与本申请一致的纳米复合材料10还包括多个纳米纤维14，其经长度延长的纤维12

的阵列以插入缝合关系设置。在这方面，词语“缝合关系”是指纳米纤维经由长度延长的纤维12占据的不同平面的起伏路径，如图2中所示。如所示出的，纳米纤维14可导向为使其长度尺寸横切(并且优选大致垂直于)长度延长的纤维12的长度尺寸。根据可能的优选实施例，在与本申请一致的纳米复合材料10中，纳米纤维14平均交搭在不少于三个(以及优选为至少5个)长度延长的纤维12上，以建立长范围的纳米缝合模式。在这方面，可以理解虽然一些纳米纤维14可以交搭在少于三个长度延长的纤维12上，但其他纳米纤维14可以交搭在更多数量的长度延长的纤维12上，从而产生多于三个交搭的平均数。总之，较多数量的交搭是理想的，以产生纳米纤维14与长度延长的纤维12之间更多数量的接触点，以增强负荷传递，如后文的进一步说明。

[0040] 与本申请一致的纳米复合材料10还包括连接剂16，以在接触位置将纳米纤维14固定至长度延长的纤维12，在接触位置，纳米纤维14与长度延长的纤维12交搭。如所示出的，连接剂16可以大致定位在接触位置。通过大致定位连接剂16，纤维成分之间的间质区域具有大量不含有连接剂的部分，并且纳米复合材料10设置有缺少连接剂的大量孔状内部空隙体积18。可以理解，该结构显著不同于现有的纤维增强塑料和其他复合材料，其中，连接剂通常基本饱和并填充所有间质区域。

[0041] 根据一个示例性实施例，与本申请一致的纳米复合材料10可包括这种级别的连接剂16，其足以：(i)在接触位置将长度延长的纤维12固定至纳米纤维14；以及(ii)在纳米复合材料10中产生高孔隙的内部空隙体积18，其特征在于，在代表性控制体积20(图2)中不包括长度延长的纤维12和纳米纤维的空间有至少20％(并且更优选至少50％)不被连接剂16占用。也就是，纳米复合材料10的孔隙率可由下述公式定义：

[0042] $(V-V_f-V_{nf}-V_{ca})/(V-V_f-V_{nf})\geq 20\%$

[0043] 其中，V等于总控制体积；V_f等于长度延长的纤维12的体积；V_{nf}等于纳米纤维的体积；以及V_{ca}等于连接剂的体积。

[0044] 所产生的纳米复合材料10在长度延长的纤维12阵列与纳米纤维14之间具有纳米级长度范围的机械互锁。所产生的纳米复合材料10的特征为具有这样的能力，通过连接剂16经共用纳米纤维14在长度延长的纤维的阵列中的至少两个不相邻的长度延长的纤维12之间传递负荷，连接剂16用于形成或促进长度延长的纤维12与纳米纤维14之间的机械互锁。

[0045] 根据纳米复合材料10的一个重要方面，产生没有由连接剂16填充的较高内部孔隙率。然而，由于由纳米纤维14提供纳米级长度范围的机械互锁，没有必要像常规基质结合的复合材料中通常所需的完全基质饱和。

[0046] 连接剂16可采用很多不同的形式。仅通过示例并不构成限制，根据所示示例性实施例，连接剂可以为独立于长度延长的纤维12和纳米纤维14的结合材料。一种该结合材料为树脂，诸如热固性或热塑性树脂等。然而，还考虑连接剂16可以为在长度延长的纤维12和纳米纤维14之间界面处产生的结合力，并且其不依赖使用不同于纤维成分的材料。仅通过实例，该结合力连接剂可以为下述形式，诸如摩擦力、范德华力、长度延长的纤维12与纳米纤维14之间的直接熔焊、由长度延长的纤维12和纳米纤维14形成的化学反应产物、长度延长的纤维12与纳米纤维14之间的磁力、长度延长的纤维12与纳米纤维14之间基于电荷的力等。当然，如果需要也可以类似地使用其他连接剂。

[0047] 在一种示例性实施例中，当长度延长的纤维12和/或纳米纤维14部分熔融并允许固化从而在接触点结合至相邻纤维结构时，可建立长度延长的纤维12与纳米纤维14之间的直接熔焊。用于局部熔融和结合的技术可包括超声波焊接等。在另一示例性实施例中，长度延长的纤维12和/或纳米纤维14可选择为彼此化学反应，以形成在连接点将纤维结合的化学产物。在另一示例性实施例中，如果纤维成分包括磁性材料，长度延长的纤维12和纳米纤维14可由磁力结合。在又一示例性实施例中，可施加电荷和/或通过摩擦等产生静电荷，以作为连接剂16并因此将长度延长的纤维12与纳米纤维14结合在一起。

[0048] 仅通过示例并不构成限制，与本申请一致的纳米复合材料10可由具有三个主要步骤的过程形成。在第一步骤中，传递流体可以用于将多个纳米纤维14传送至长度延长的纤维12的预成型的纤维阵列中。在该步骤中，通过名称为"用于生产纳米结构排列的多级别复合材料的方法"的国际申请PCT/US2014/048406中示出和描述的技术(在此将其教导的全部内容整体地通过援引并入本文，正如其在本文中完整地被描述了一样)，纳米纤维14可以相对于长度延长的纤维12以理想排列的"Z"方向导向引入。然而，可以类似地使用其他任何示例性技术。在接着的第二步骤中，移除相当一部分传递流体，使引入纤维阵列中至少约20％体积的传递流体被移除，从而产生大量内部空隙体积。在第三步骤中，其能够在任意时间开始，激活连接剂16，从而将纳米纤维14与长度延长的纤维12以机械方式结合。

[0049] 如果需要，内部空隙体积18可以至少部分填充有树脂材料、金属材料、磁性材料、陶瓷材料、导电材料、半导体材料、相变材料或行状记忆材料(例如合金或聚合物)等。此外，内部空隙体积18可以至少部分填充有能量吸收材料、能量吸收凝胶、无机能量吸收材料(诸如陶瓷)、以及有机能量吸收材料。

[0050] 与本申请一致的纳米复合材料10的特征在于，除了大量内部空隙体积还具有高机械强度。具体而言，纳米复合材料10在平行于大部分长度延长的纤维12的方向可具有抗拉强度，其不少于对应的基准复合材料抗拉强度的60％，对应的基准复合材料包括由相同连接剂完全充满的等量的长度延长的纤维。

[0051] 如果需要，可以在与本申请一致的纳米复合材料10的表面施加至少一层保护性涂层或薄膜30(图3)，以抵御恶劣环境。仅通过示例，该保护性涂层或薄膜30的示例性示例可包括热塑性聚合物、热固性聚合物、硅、防腐金属沉积、陶瓷、防水透气膜(例如高度拉伸的多孔聚四氟乙烯膜)，防水透气织物、其他纳米复合材料10和由上述任意要素形成的多孔材料等。

[0052] 如果需要，可以在与本申请一致的纳米复合材料10的表面施加至少一层防水透气涂层或薄膜，以用于防水。该涂层或薄膜的示例性示例可包括热塑性聚合物、热固性聚合物、硅、防腐金属沉积、陶瓷、防水透气膜，防水透气织物、其他纳米复合材料10和由上述任意要素形成的多孔材料等。

[0053] 如果需要，与本申请一致的纳米复合材料10的较薄的深度可由涂层密封，以抵御恶劣环境。该涂层的示例性实施例包括但不限于热塑性聚合物、热固性聚合物、硅、防腐金属沉积、陶瓷、防水透气膜，防水透气织物、其他纳米复合材料10等。

[0054] 如果需要，与本申请一致的纳米复合材料10的较薄的深度可以由防水透气涂层密封，以用于防水。该图层的示例性实施例包括但不限于热塑性聚合物、热固性聚合物、硅、防水透气膜，防水透气织物、纳米复合材料10、和由上述任意要素形成的多孔材料等。

[0055] 此外，关于纳米复合材料10的组成，长度延长的纤维12、连接剂16和内部空隙体积18能够至少部分地构成功能性材料（下文是指“功能化”核心成分）。用于“功能化”核心成分的功能性材料实例包括但不限于传感器材料、驱动器材料、吸收材料、阻尼材料、修补材料、自修复材料、发光材料、光学材料、导体、半导体、绝缘体、药物、生物医用材料、防火阻燃材料、灭火材料、活性材料、催化材料、或上述的混合物。此外，功能性材料能够为通过方法控制的材料，这些方法包括但不限于温度、光、电场、磁场、pH值、湿度、与其接触的化学成分。此外，功能性材料可具有有利的性能变化，包括但不限于电子、磁、光、机械、压电、铁电、光伏、显色、形状记忆、热电、自修复、自组装、相变、放热反应、吸热反应、化学特性、焊接材料、粘着剂以及生物医药等。此外，功能性材料可以为液相、气相或固相。此外，功能性材料可以为相变材料。

[0056] 关于“功能化”核心成分的使用方法，示例性用途包括波的吸收、信号的吸收、波的发射、以及信号的发射。关于波的吸收，这些波可以为机械（声波、集中波、化学浓度波、光（光和束）波）或电磁（光波、无线电频率波、微波、X光、和宇宙射线）的。关于信号的吸收，这些信号可以为机械或电磁的，例如声学信号、声音信号、电信号、磁信号、辐射信号、集中信号、光信号、温度信号和化学信号。关于“功能化”核心成分的使用方法，进一步示例性用途包括控制对吸收的波和吸收的信号的响应。

[0057] “功能化”核心成分的使用方法还可包括（关于纳米复合材料10的）传感、修补、或自修复任何损坏，更具体地防止任何火灾损失或熄灭其中或其附近的火。“功能化”核心成分的其他使用方法可包括（关于纳米复合材料10）：通过与其接触检测或/和移除危险化学品、焊接结合其至少两件、拆卸其至少两件、磁性连接其至少两件、粘附连接其至少两件、促进至少两个结合件之间的电连接、以及改进上述其物理性能。示例性物理性能包括但不限于电性能、磁性能、热性能、声学性能、热机械性能和光学性能。示例性电性能包括但不限于电导率、电容率、阻抗、和介电强度。示例性热性能包括但不限于导热系数、比热、潜热和熔融温度。示例性热机械性能包括但不限于储能模量和损耗模量（纳米复合材料10能够承受高温的不同温度和时间）。

[0058] “功能化”核心成分的其他使用方法包括（关于纳米复合材料10）改进其性能。示例性执行措施包括但不限于雷击屏蔽、辐射屏蔽、宇宙射线屏蔽、热防护屏障、电磁干扰屏蔽和射频干扰屏蔽。

[0059] 关于与“功能化”核心成分无关的使用方法，上述内部空隙体积18能够用于声学吸收或信号吸收。此外，上述内部空隙体积18能够用于控制流体流入或流出纳米复合材料10的方向。该控制的示例性变化包括这样的方法，其中内部空隙体积18改变：(i)流体沿纳米复合材料10表面流动的流线；(ii)流体沿纳米复合材料10表面流动的压力分配；(iii)流体沿纳米复合材料10表面流动的流动边界层；以及(iv)流体沿纳米复合材料10表面流动的热边界层。该控制的其他示例性变化包括如下方法，其中内部空隙体积18额外地用于控制：(i)当与外部流体环境相对移动时，由纳米复合材料10至少部分覆盖的本体的边界层；(ii)当与外部流体环境相对移动时，对由纳米复合材料10至少部分覆盖的本体的拖曳；(iii)当与外部流体环境相对移动时，对由纳米复合材料10至少部分覆盖的本体的提升力；以及(iv)当与外部流体环境相对移动时，对由纳米复合材料10至少部分覆盖的本体的流体动力学。

[0060] 该控制的另一示例性变化包括如下方法，其中内部空隙体积18还用于：(i)冷却或加热纳米复合材料10或包含纳米复合材料10的环境；(ii)防止纳米复合材料10的表面或包含纳米复合材料10的环境结冰；(iii)从纳米复合材料10吸走流动；以及(iv)将流动吸入纳米复合材料10；以及(iv)从纳米复合材料10吸走流出物。

[0061] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，能够使用至少一种功能性材料涂覆或填充或部分填充上述内部空隙体积18。该功能性材料能够用于：(i)促进骨骼或组织生长；(ii)当同时允许空气通过时排水；(iii)当同时允许其他类型的流体通过时排出一种化学流体；(iv)促进生物增长；(v)防止生物增长；(vi)传输电力；(vii)作为催化剂的基底，以及(viii)检测预定化学品。

[0062] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，纳米复合材料10能够提供第一功能，其包括用以承受负荷的机械强度，并且内部空隙体积18能够提供第二功能。该第二功能能够包括但不限于损坏感测、自修复、易于维修、流体动力学控制/感测、热控制/感测、与其接触的化学品的控制和感测、湿度控制/感测、防止结冰、焊接结合、焊接拆卸、粘附结合、磁结合、促进电性能、促进热性能、促进磁性能、促进光学性能、促进声学性能、促进热机械性能、增强纳米复合材料10的两个连接件之间的电连接、促进纳米复合材料10的生物医学性能、波或信号吸收、波或信号发射、影响能量吸收、振动阻尼、雷击屏蔽、电磁干扰(EMI)屏蔽、射频干扰(RFI)屏蔽、辐射屏蔽、或宇宙射线屏蔽、或产生热保护屏障。

[0063] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，纳米复合材料10与相应基准复合材料相比能够具有更高的具体拉伸模量(拉伸模量与具体重量的比率)。

[0064] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，纳米复合材料10与相应基准复合材料相比能够具有更高的具体拉伸强度(即，拉伸强度与具体重量的比率)。

[0065] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，纳米复合材料10与相应基准复合材料相比能够具有更高的具体压缩模量(即，压缩模量与具体重量的比率)。

[0066] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，纳米复合材料10与相应基准复合材料相比能够具有更高的具体压缩强度(即，压缩强度与具体重量的比率)。

[0067] 关于与“功能化”核心成分无关的其他使用方法，纳米复合材料10与相应基准复合材料相比能够具有更高抵制分层的强度。

[0068] 通过参照下述非限制性实例，可以进一步理解本申请的各方面。

[0069] 实施例1

[0070] 纳米纤维诸如具有长度约为50-500微米和直径约为50-150纳米的长形碳丝分散在传递流体中，传递流体包括B阶段热固性树脂(诸如为半固化的水性环氧树脂，从而传递流体在室温为固相)和其兼容溶剂(在水性环氧树脂的情况中为水)。在该过程中，树脂可溶解在兼容溶剂中，并且当移除溶剂时从溶液析出。传递流体能够被加热并且变为液体，以及还能够被冷却以变为固体。使用强电场或磁场，纳米纤维与液相的传递流体对齐，接着固化，并且然后通过名称为“用于生产纳米结构排列的多级别复合材料的方法”的申请PCT/US2014/048406中提出的技术，将对齐传递至长度延长的纤维12的预形成的阵列中。通过将纳米纤维与液相流体对齐并且在对齐之后固化流体，形成包含对齐的纳米纤维和流体的薄膜。如果需要，能够使用高度多孔海绵吸收并保留纳米纤维和流体。

[0071] 可将固化膜压抵织物等形式的长度延长的碳纤维的预热阵列。与受热纤维直接接

触的固化流体可熔融，因此对齐的纳米纤维与熔融流体一起逐渐转移至预形成的纤维阵列中。从而长形纳米纤维在预形成的纤维阵列中形成长范围的缝合模式。在引入纳米纤维14和流体进入长度延长的纤维的预形成阵列中之后，可应用具有适当升高温度的真空装置，以使溶剂(例如水)汽化，从而保留在纤维阵列内部的B阶段树脂变为固体并将纳米纤维结合至长度延长的纤维。通过溶剂的汽化形成并精确地控制明显的内部空隙体积18。因此，通过完全移除溶剂，能够产生大量的空隙空间。由于表面张力，树脂优选堆积在纳米纤维与长度延长的纤维之间的界面处，从而形成局部结合。

[0072] 当然，上述的变形和变化落在本申请的范围内。因此，可以理解，本文所披露和限定的内容包括上述的或从文字和/或附图中明显具有的两个或多个单独特征的所有可选组合。所有这些不同的组合构成本申请的不同替代方面。

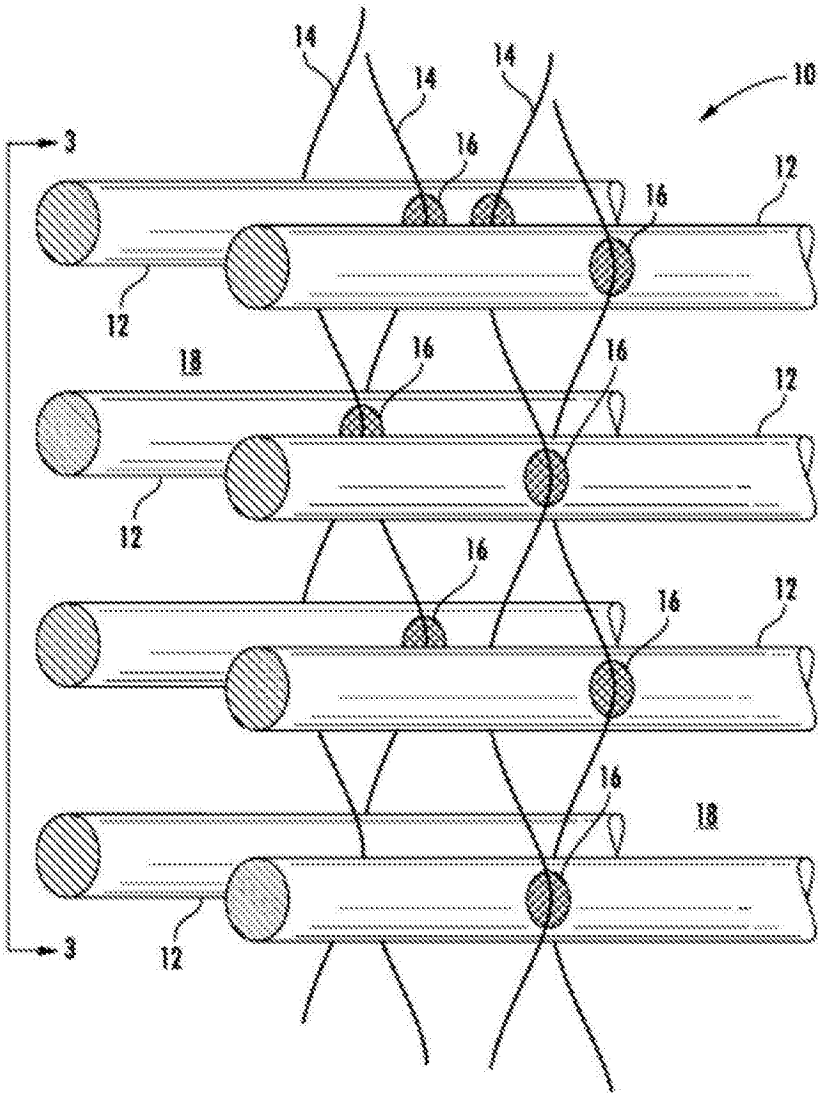


图1

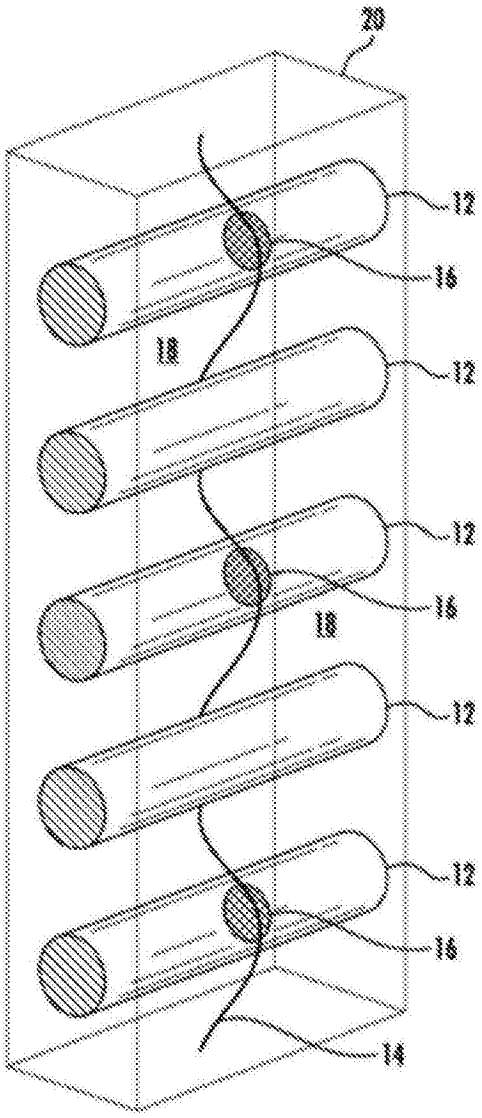


图2

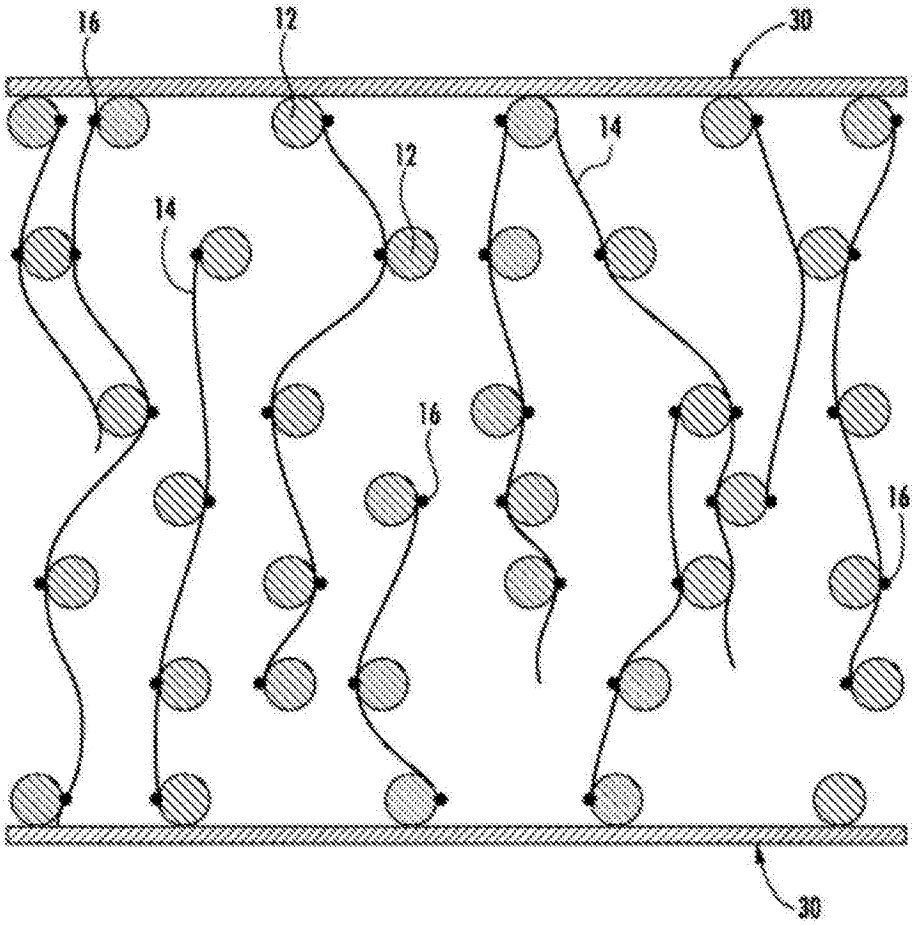


图3