



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월10일
(11) 등록번호 10-1906262
(24) 등록일자 2018년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/73 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C08L 25/02 (2006.01) D01F 9/12 (2006.01)
B82Y 10/00 (2017.01) B82Y 30/00 (2017.01)
(21) 출원번호 10-2012-7022953
(22) 출원일자(국제) 2011년02월01일
심사청구일자 2016년01월27일
(85) 번역문제출일자 2012년08월31일
(65) 공개번호 10-2012-0114396
(43) 공개일자 2012년10월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/023403
(87) 국제공개번호 WO 2011/146151
국제공개일자 2011년11월24일
(30) 우선권주장
61/300,783 2010년02월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009537339 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 27 항

(73) 특허권자
어플라이드 나노스트럭처드 솔루션스, 엘엘씨.
미국 메릴랜드 21220 발티모어 이스턴 블러바드
2323
(72) 발명자
샤, 투샤르, 케이.
미국 메릴랜드 21044, 컬럼비아, 리버 런 6417
말레키, 해리, 씨.
미국 메릴랜드 21009, 애빙던, 메도우 밸리 드라이브
3304
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

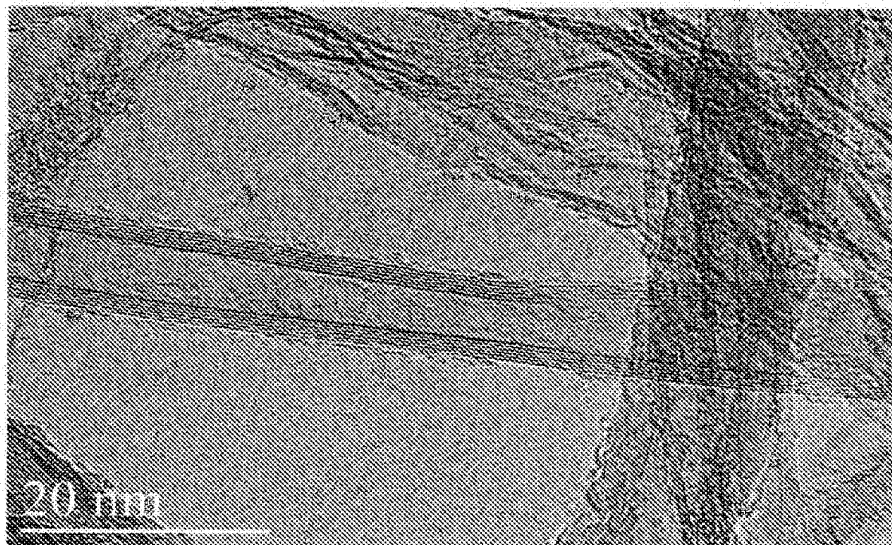
심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 **평행하게-정렬된 카본 나노튜브를 포함하는 섬유**

(57) 요약

실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 기술된다. 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브 층을 포함하며, 여기서, 상기 도입된 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되며, 상기 실
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



질적으로 평행하게 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 이들 모두와 가교결합된다. 가교결합은 예를들어, 공유 결합 혹은 파이-겹침 상호작용을 통해 일어날 수 있다. 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 상기 실질적으로 평행하게 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 성장되는 추가적인 카본 나노튜브를 추가로 포함할 수 있다. 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 포함하는 복합 재료 및 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 제조 방법이 또한 기술된다.

(72) 발명자

말렛, 브랜든, 케이.

미국 메릴랜드 21217, 벨티모어, 아파트 7, 파크
에버뉴 1631

호스킨스, 로버트, 디.

미국 메릴랜드 21220, 벨티모어, 사우스 리버 درا
이브 6841

파텔, 지거, 엠.

미국 메릴랜드 21903, 페리빌, 리버뷰 드라이브 49

(56) 선행기술조사문헌

US20090088582 A1*

US20060002841 A1*

KR1020090086277 A*

KR1020060133974 A

KR1020080094884 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제공하는 단계로서, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 외부 표면에 대하여 수직으로 정렬되고, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료 상에 성장되고 상기 외부 표면에 도입되는 단계;

수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부를 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교 결합시키는 단계; 및

가교결합 후, 액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 인발하여 카본 나노튜브의 적어도 일부를 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 평행한 방향으로 재배향시키고, 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층을 상기 섬유 재료의 외부 표면 상에 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 가교결합되는 단계는 공유 결합을 포함하는, 방법.

청구항 24

제21항에 있어서,

상기 가교결합되는 단계는 파이-겹침 상호작용을 포함하는, 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

가교결합 중합체는 상기 수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성하는, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 매트릭스 재료에 위치시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 27

제21항에 있어서,

액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 인발한 후, 카본 나노튜브의 적어도 일부를 기계적 공정에 의해 평행한 배향으로 재배향하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 기계적 공정은 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 다이를 통하여 통과시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 29

제21항에 있어서,

상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에 촉매 나노입자를 배치하는 단계;

상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계; 및

상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 평행하게 정렬되도록 상기 부가적인 카본 나노튜브를 배향하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부와, 서로 혹은 두 가지 모두와 가교결합되는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 매트릭스 재료에 위치시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 32

제21항에 있어서,

상기 섬유 재료는 연속되는 길이의 섬유 재료인, 방법.

청구항 33

연속 섬유 재료를 제공하는 단계; 및

전기장 혹은 자기장의 존재하에 상기 연속 섬유 재료상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하며,
 상기 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성하도록 상기 연속 섬유 재료에 도입되며,
 상기 카본 나노튜브는 상기 연속 섬유 재료의 외부 표면에 대하여 수직으로 정렬되고, 상기 카본 나노튜브는 상기 연속 섬유 재료 상에 성장되고 상기 외부 표면에 도입되고,
 수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교 결합되고, 그리고
 가교결합 후, 액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 인발되어 카본 나노튜브의 적어도 일부가 상기 연속 섬유 재료의 장축에 대하여 평행한 배향으로 재배향되고, 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층이 상기 연속 섬유 재료의 외부 표면 상에 형성되고, 그리고
 상기 전기장 혹은 자기장은 상기 도입된 카본 나노튜브가 상기 연속 섬유 재료의 장축에 대하여 평행한 배향으로 정렬되도록 배향되는, 방법.

청구항 34

삭제

청구항 35

제33항에 있어서,
 상기 가교결합되는 단계는 공유 결합을 포함하는, 방법.

청구항 36

제33항에 있어서,
 상기 가교결합되는 단계는 파이-겹침 상호작용을 포함하는, 방법.

청구항 37

제36항에 있어서,
 가교결합 중합체는 상기 수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 상기 파이-겹침 상호작용을 형성하는, 방법.

청구항 38

제37항에 있어서,
 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 매트릭스 재료에 위치시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 39

제33항에 있어서,
 상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에 촉매 나노입자를 배치하는 단계;
 상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계; 및
 상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 연속 섬유 재료의 장축에 대하여 평행한 배향으로 정렬되도록 상기 부가적

인 카본 나노튜브를 배향시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 40

제39항에 있어서,

상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부와, 서로 혹은 두 가지 모두와 가교결합되는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 41

제40항에 있어서,

상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 매트릭스 재료에 위치시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 42

섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제공하는 단계로서, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 외부 표면에 대하여 수직으로 정렬되는 단계; 및

가교결합되고, 수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 형성하도록 가교결합 중합체를 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에 첨가하는 단계, 여기서, 상기 가교결합 중합체는 상기 가교결합되고, 수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성하는 단계; 및

액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 인발하여 상기 가교결합되고, 수직으로 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부를 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 평행한 배향으로 재배향시켜서, 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층을 상기 섬유 재료의 외부 표면 상에 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 43

제42항에 있어서,

액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 인발한 후, 카본 나노튜브의 적어도 일부를 기계적 공정에 의해 평행한 배향으로 재배향하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 44

제43항에 있어서,

상기 기계적 공정은 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 다이를 통하여 통과시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 45

제42항에 있어서,

상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에 촉매 나노입자를 배치하는 단계;

상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계; 및

상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 평행하게 정렬되도록 상기 부가적인 카본 나노튜브를 배향하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 46

제45항에 있어서,

상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부와, 서로 혹은 두 가지 모두와 가교결합되는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 47

연속 섬유 재료를 제공하는 단계;

연속 카본 나노튜브 성장 공정에서, 카본 나노튜브를 상기 연속 섬유 재료의 외부 표면 상에서 성장시키는 단계, 여기에서, 상기 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성하도록 상기 외부 표면 상의 섬유 재료에 도입되고, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 외부 표면에 수직으로 정렬되는 단계;

상기 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교결합되는 단계, 여기에서, 가교결합되는 단계는 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브를 형성하도록, 상기 도입된 카본 나노튜브와 파이-접힘 상호작용을 형성하는 가교결합 중합체로 상기 도입된 카본 나노튜브를 처리하는 단계를 포함하며; 그리고

가교결합 후, 액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 인발하여 카본 나노튜브의 적어도 일부를 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 평행한 방향으로 재배향시켜서, 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층을 상기 섬유 재료의 외부 표면 상에 형성하는 단계를 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 공정.

청구항 48

제47항에 있어서,

상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에 촉매 나노입자를 배치하는 단계;

상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계; 및

상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 평행하게 정렬되도록 상기 부가적인 카본 나노튜브를 배향하는 단계를 추가로 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 공정.

청구항 49

제48항에 있어서,

상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 상기 가교결합되어 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부, 서로 혹은 두 가지 모두와 가교결합되는 단계를 추가로 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C 제119조에 따른 2010.2.2일자로 출원되고, 전체가 본 명세서에 참고로 포함된 미국 가특허 출원 제 61/300,783호의 우선권의 이익을 주장한 것이다. 본 출원은 또한, 모두 2009.11.2일자로 출원된 미국 특허출원 제 12/611,073호, 제 12/611,101호 및 제 12/611,103호 그리고 2010.11.2일자로 출원된 미국특허출원 제 12/938,328호에 관련된 것이다. 상기 미국출원 각각은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0002]

[0003] 본 발명은 일반적으로 카본 나노튜브 그리고 보다 상세하게는 섬유 재료상에서 성장된 카본 나노튜브에 관한 것

이다.

배경 기술

[0004] 여러 가지 고성능 적용처에서 복합 재료의 사용 증대로 향상된 성능 특성을 갖는 재료에 대한 요구가 증대되어 왔다. 향상된 성능 특성은 기계적 특성, 예컨대 예를 들어, 향상된 인장 강도, 응력(stress)/변형(strain) 성능, 내충격성, 영률(Young's Modulus), 전단 강도, 전단 모듈러스, 인성(toughness), 압축강도, 및/또는 압출 모듈러스를 포함할 수 있다. 이들 물성 및 다른 물성을 향상시키기 위해, 복합 재료는 필러, 전형적으로 섬유 재료를 포함하며, 이는 이의 특성을 벌크 복합 매트릭스 (예를 들어, 중합체 매트릭스, 금속 매트릭스, 세라믹 매트릭스, 혹은 유리 매트릭스)에 전달하며, 이에 따라 복합 재료에 전체적으로 향상된 물성이 부여된다.

[0005] 섬유-함유 복합 재료의 섬유 재료는 상기 복합 재료에 향상된 물성을 부여하는데 특히 중요할 수 있다. 섬유 재료의 물성이 복합 재료에 전체적으로 부여되므로, 섬유 재료의 기계적 물성의 향상으로 인하여 벌크 복합 재료의 물성이 향상될 수 있다. 통상의 마이크로스케일 섬유 재료는 전형적으로 약 800ksi 내지 약 900ksi 범위의 인장강도를 나타낸다. 다수의 향상된 섬유 재료는 이들 값이 향상되지만, 많은 이들 향상된 섬유 재료는 이들의 불능으로 인하여 대규모 제조시 결함-없는 연속 섬유로 제조되기에 적합하지 않다. 나아가, 많은 이들 향상된 섬유 재료는 매우 고가이다.

[0006] 복합 재료의 나노스케일 강화(reinforcement)는 복합 재료의 기계적 물성을 향상시키기 위한 다른 전략으로 고려되어 왔다. 나노스케일 강화는 예외적으로 높은 인장 강도를 갖는 카본 나노튜브에 대하여 가장 종종 행하여져 왔다. 예를 들어, 다중-벽 카본 나노튜브는 이제까지 특정된 것 중 최고의 인장 강도를 가지며, 대략 63 GPa가 달성되었다. 더욱이, 특정한 카본 나노튜브에 대하여 이론상의 계산은 최고 약 300 GPa의 인장강도가 가능한 것으로 예측되었다. 카본 나노튜브를 이용한 복합 재료 강화 전략은 카본 나노튜브를 복합 매트릭스(composite matrix)에 다른 재료와 별도로 그리고 구별되는 성분으로 분산시키는 것을 전형적으로 포함한다. 이들 복합 재료의 대부분은 카본 나노튜브를 서로 서로에 대하여 실질적으로 평행한 배열이 되도록 정렬하는 것이 시도되어 왔다. 나노스케일 강화 재료로서 카본 나노튜브가 유망한 것으로 제시되었지만, 카본 나노튜브를 복합 매트릭스에 포함시키는 경우에, 복잡한 문제에 직면할 수 있다. 이들 문제로는 예를 들어, 카본 나노튜브 적재시의 증가되는 매트릭스 점도, 및 불특정한 카본 나노튜브의 배향(orientation) 및 경사(gradient) 조절을 포함할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기한 바와 같이, 향상된 섬유 재료를 적당한 치수의 고품질로 그리고 효과적인 비용으로 제조하는 방법이 이 기술분야에서 실질적으로 이로울 것이다.

[0008] 비-제한적인 예로서, 이러한 향상된 섬유 재료는 고성능 복합 재료의 제조에 사용될 수 있다. 본 개시사항은 이러한 필요성을 충족시키는 것이며, 또한, 관련된 이점을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 일부 실시형태에서, 본 개시사항은 섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브 층을 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 기술한다. 상기 도입된 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교결합된다.

- [0010] 일부 실시형태에서, 본 개시사항은 매트릭스 재료 그리고 섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브 층을 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 포함하는 복합 재료를 기술한다. 상기 도입된 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교결합된다.
- [0011]
- [0012] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 섬유 재료 및 상기 섬유 재료의 표면에 대하여 실질적으로 수직으로 정렬되어, 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제공하는 단계; 및 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되는, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록 상기 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 재배향(reorienting)하는 단계를 포함한다.
- [0013] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 연속 섬유 재료를 제공하는 단계, 및 전기장 혹은 자기장의 존재하에, 상기 연속 섬유 재료상에서 카본 나노튜브 층을 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성하도록 상기 연속 섬유 재료(continuous fiber material)에 도입된다. 상기 전기장 혹은 자기장은 상기 도입된 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 배향된다.
- [0014] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 섬유 재료 및 상기 섬유 재료의 표면에 대하여 실질적으로 수직으로 정렬되는, 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제공하는 단계; 가교결합되고, 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 형성하도록 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에 가교결합 중합체를 첨가하는 단계; 및 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되는, 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록 상기 가교결합되고, 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 재배향하는 단계를 포함한다. 상기 가교결합 중합체는 가교결합되고, 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용(pi-stacking interactions)을 형성한다.
- [0015] 일부 실시형태에서, 본 명세서에 기술된 연속 카본 나노튜브 성장 공정은 연속 섬유 재료를 제공하는 단계; 연속 카본 나노튜브 성장 공정에서 상기 연속 섬유 재료상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계, 이 단계에서 상기 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성하도록 상기 섬유 재료에 도입되며; 상기 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 이들 두 가지 모두와 가교결합되는 단계; 및 상기 연속 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되는, 가교결합되고 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록 기계적 공정 혹은 화학적 공정으로 상기 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브를 배향하는(orienting) 단계를 포함한다. 상기 가교결합되는 단계는 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브를 형성하도록 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성하는 가교결합 중합체로 상기 도입된 카본 나노튜브를 처리하는 것을 포함한다.
- [0016] 상기 사항은 후술하는 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록, 본 개시사항의 특징을 다소 광범위하게 개괄한 것이다. 본 개시사항의 부가적인 특징 및 이점은 특허청구범위의 주제에 해당하는 것으로 상세하게 후술된다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 본 개시사항 및 이의 이점에 대한 보다 완전한 이해를 위해, 본 개시사항의 특정한 실시형태를 설명하는 첨부된 도면을 참고하여 설명한다:
- 도 1은 탄소 섬유에 도입된 카본 나노튜브의 예시적인 TEM 이미지를 나타내며;
- 도 2는 카본 나노튜브가 도입된 탄소 섬유의 예시적인 TEM 이미지를 나타내며, 여기서, 상기 카본 나노튜브는

40 μ m 목적길이의 $\pm 20\%$ 이내이며;

도 3은 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유 의 직물 직조에서의 탄소 섬유 토우의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며;

도 4는 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 갖는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 제조될 수 있는 예시적인 화학적 공정을 나타내며;

도 5는 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 갖는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 합성하는 예시적인 연속 시스템을 도식적으로 나타내며;

도 6의 6A - 6D는 섬유 재료의 표면에서, 성장한 대로, 실질적으로 수직으로-정렬된 카본 나노튜브(도 6의 6A)를 그리고 실질적으로 수직으로-정렬된 카본 나노튜브를 재정렬하여 섬유 재료의 표면에 실질적으로 평행하게-정렬된 카본 나노튜브(도 6B-6D)를 보여주는 일련의 대표적인 SEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 개시사항은 일부는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료 및 이를 포함하는 복합 재료에 관한 것이다. 본 개시사항은 또한, 부분적으로는, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0019] 섬유 재료 및 매트릭스 재료를 포함하는 복합 재료에서, 상기 섬유 재료의 향상된 물리적 및/또는 화학적 특성은 복합 재료에 전체로 부여될 수 있다. 카본 나노튜브가 도입된 섬유 재료를 포함하는 복합 재료는 향상된 기계적 강도 및 부가적인 잠재적인 이점, 예컨대, 예를 들어, 전기 전도도 및 열 전도도 모두를 갖는 향상된 재료를 형성함으로써 현재의 기술적 장벽을 극복할 수 있는 한 가지 방식이다. 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료 중의 실질적으로 평행하게 정렬된 카본 나노튜브 및 이로부터 유래된 복합 재료는 이러한 특성이 더욱 증가되도록 한다. 출원인의 이론상 연구는 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 인장 강도는 통상의 섬유 재료의 인장 강도에 비하여 2-배를 초과하는 인장 강도의 향상을 나타내었다. 나아가, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에서 실질적으로 평행한 카본 나노튜브 정렬은 복합 재료에서 섬유의 간격이 더 가깝게 되도록 하며, 따라서, 추가적인 기계적 특성의 향상이 실현되도록 한다.

[0020] 실질적으로 평행하게-정렬된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 카본 나노튜브를 실질적으로 평행한 상태로 매트릭스 재료에 도입함으로써, 카본 나노튜브-함유 복합 재료의 형성에 관련된 현저한 문제를 극복하도록 하는 다용도 플랫폼(platform)이다. 더욱이, 상기 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브의 길이, 및 피복 밀도를 달리함으로써, 예를 들어, 복합 재료에서 다른 특성이 선택적으로 발현될 수 있다. 예를 들어, 짧은 카본 나노튜브는 복합 재료에 대한 구조적인 지지를 부여하도록 사용될 수 있다. 또한, 긴 카본 나노튜브는 구조적인 지지의 부여뿐만 아니라, 일반적으로 전도성 혹은 비-전도성(non-conductive)이 좋지 않은 복합 재료에 전기 전도성 혹은 열 전도성 퍼콜레이션 경로를 형성하도록 사용될 수 있다. 또한, 복합 재료에서 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 비-균일성 또는 경사 배치가 복합 재료의 선택된 부분에 원하는 물성을 선택적으로 부여하도록 사용될 수 있다.

[0021] 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 금속 섬유, 유리 섬유 및 유기 섬유를 포함하는 카본 나노튜브가 도입된 섬유 재료는 동시-계류중이며, 모두 2009.11.2일자로 출원된 출원인의 미국 특허출원 제 12/611,073호, 제 12/611,101호, 및 제 12/611,103호, 그리고 2010.11.2일자로 출원된 미국 특허출원 제 12/938,328호에 기술되어 있으며, 이들은 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다. 도 1은 탄소 섬유에 도입된 카본 나노튜브의 예시적인 TEM 이미지를 나타낸다. 도 2는 카본 나노튜브가 도입된 탄소 섬유의 예시적인 TEM 이미지를 나타내며, 여기서, 상기 카본 나노튜브는 40 μ m 목적길이의 $\pm 20\%$ 이내이다. 어떠한 타입의 카본 나노튜브, 예컨대 단일-벽 카본 나노튜브, 이중-벽 카본 나노튜브 및 둘 보다 많은 벽을 갖는 다중-벽 카본 나노튜브가 섬유 재료에 도입될 수 있으며, 본 개시사항의 다양한 실시형태에 사용될 수 있으나, 도 1 및 2의 이미지에서, 상기 카본 나노튜브는 다중-벽 카본 나노튜브이다.

- [0022] 본 명세서에서 사용된, 용어 "섬유 재료(fiber material)"는 기본적인 구조적 특징으로서 섬유상 성분을 갖는 어떠한 재료를 말한다. 상기 용어는 연속 혹은 불-연속 섬유, 필라멘트, 야안, 로빙, 토우, 테이프, 직물 및 부직물, 플라이, 매트 등을 포함한다.
- [0023] 본 명세서에서 사용된, 용어 "도입된(infused)"은 결합된(bonded) 것을 의미하며, "도입(infusion)"은 결합 공정을 말한다. 이와 같이, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 여기에 결합된 카본 나노튜브를 갖는 섬유 재료를 말한다. 이러한 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브의 결합은 기계적인 부착(mechanical attachment), 공유 결합, 이온 결합, 파이-파이 상호작용(pi-pi interactions)(파이-겹침 상호작용(pi-stacking interactions)) 및/또는 반데르 발스 힘-매개 물리흡착(physisorption)을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료에 직접 결합된다. 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 배리어 코팅 및/또는 카본 나노튜브 성장 중재에 사용되는 촉매 나노입자를 경유하여 섬유 재료에 간접적으로 결합된다. 상기 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료에 도입되는 특정한 방식은 결합 모티브로 칭하여질 수 있다.
- [0024] 본 명세서에서 사용된, 용어 "가교결합(crosslinking)" 혹은 "가교결합된(crosslinked)"는 카본 나노튜브와 적어도 하나의 다른 재료 사이의 화학적 상호작용 혹은 전자적 연관(electronic association)을 말한다. 다양한 실시형태에서, 가교결합은 이온 결합, 공유 결합, 및/또는 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된, 용어 "나노입자"는 등가 구형 직경으로 약 0.1 nm 내지 100nm 사이의 직경을 갖는 입자를 말하지만, 나노입자는 모양이 구형일 필요는 없다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "촉매 나노입자"는 카본 나노튜브 성장을 중재하는 촉매 활성을 갖는 나노입자를 말한다.
- [0026] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "전이 금속"은 주기율표의 d-블록(그룹 3 내지 12)의 어떠한 원소 또는 원소들의 합금을 말하여, 용어 "전이 금속염"은 예를 들어, 전이금속 옥사이드(oxides), 카바이드(carbides), 니트라이드(nitrides) 등과 같은 어떠한 전이 금속 화합물을 말한다. 카본 나노튜브 합성에 적합한 촉매 나노입자를 형성하는 예시적인 전이금속으로는 예를 들어, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag, 이들의 합금, 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0027] 본 명세서에서 사용된, 용어 "사이징제", 또는 "사이징"은 섬유 재료 제조시에, 섬유 재료를 그대로 보호하기 위해, 섬유 재료와 매트릭스 재료간의 증가된 계면 상호작용을 제공하기 위해, 및/또는 섬유 재료의 특정한 물리적 특성을 변화시키거나, 및/또는 향상시키기 위해 코팅제로서 사용된 물질을 총괄하여 칭한다.
- [0028] 본 명세서에 사용된, 용어 "스풀러블 길이(spoolable lengths)" 또는 "스풀러블 치수(spoolable dimensions)"는 이후에 카본 나노튜브가 도입되는 섬유 재료가 스푼 또는 맨드릴에 보관될 수 있도록, 길이로 제한되지 않는 적어도 하나의 치수를 갖는 섬유 재료를 칭한다. "스풀러블 길이" 또는 "스풀러블 치수"의 섬유 재료는 상기 섬유 재료에 카본 나노튜브 도입을 위한 배치(batch) 혹은 연속 공정을 사용을 나타내는 적어도 하나의 치수를 갖는다. 상업적으로 이용가능한 스푼러블 치수의 예시적인 탄소 섬유 재료는 800 텍스 값(1텍스=1g/1,000m) 또는 620yard/lb(Grafil, Inc., Sacramento, CA)를 갖는 AS4 12k 탄소 섬유 토우(tow)이다. 상업적인 탄소 섬유 토우는 예를 들어, 5, 10, 20, 50 및 100 lb.스풀로 얻어질 수 있으며, 보다 큰 스푼은 특별한 주문을 필요로 한다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된, 용어 "길이의 균일"은 카본 나노튜브가 약 1 μm 내지 약 500 μm 범위의 카본 나노튜브 길이에 대하여 총 카본 나노튜브 길이의 플러스 또는 마이너스 약 20% 이하의 허용 오차 길이를 갖는 조건을 말한다. 매우 짧은 카본 나노튜브 길이(예를 들어, 약 1 μm 내지 약 4 μm)에서, 상기 허용오차는 플러스 또는 마이너스 약 1 μm 일 수 있으며, 즉, 총 카본 나노튜브 길이의 약 20%를 어느 정도 초과한다.

- [0030] 본 명세서에서 사용된, 용어 "밀도 분포의 균일"은 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브의 밀도가 카본 나노튜브로 커버되는 섬유 재료 표면적에 대한 플러스 또는 마이너스 약 10% 피복율의 허용오차를 갖는 조건을 말한다.
- [0031] 본 명세서에서 사용된, 용어 "매트릭스 재료"는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 랜덤 배향, 정렬된 배향(aligned orientations), 수직 배향, 평행 배향 및 이들의 조합을 포함하는 특정한 배향으로 체계화하는 작용을 할 수 있는 복합 재료에서의 연속상(continuous phase)를 말한다. 예시적인 매트릭스 재료로는 예를 들어, 중합체, 금속, 유리 및 세라믹을 포함한다.
- [0032] 본 명세서에서 사용된, 용어 "연속 공정"은 실질적으로 중단되지 않는 방식으로 작동되는 다-단계 공정을 말한다.
- [0033] 일부 실시형태에서, 본 개시사항은 섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브 층을 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 기술한다. 상기 도입된 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교결합된다.
- [0034] 다양한 실시형태에서, 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브는 적어도 부분적으로 가교결합된 상태이다. 일부 실시형태에서, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 다른 카본 나노튜브와 가교결합된다. 다른 실시형태에서, 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 상기 섬유 재료와 가교결합된다. 또 다른 실시형태에서, 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 층에서 다른 카본 나노튜브와 그리고 상기 섬유 재료와 가교결합된다.
- [0035] 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 가교결합은 상기 카본 나노튜브와 다른 재료의 화학적 혹은 전자적 상호작용에 통해 일어날 수 있다. 즉, 본 실시형태에 의하면, 상기 가교결합은 상기 카본 나노튜브와 다른 재료 사이의 단순한 공유결합 형성이 아닌, 실질적으로, 상기 카본 나노튜브와 다른 재료 사이의 에너지적으로 유리한 전기적 연관(association)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 가교결합은 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 다른 재료 사이의 이온 결합을 포함할 수 있다. 다른 실시형태에서, 가교결합은 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 다른 재료 사이의 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있다. 그러나, 또 다른 실시형태에서, 가교결합은 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 다른 재료 사이의 공유 결합을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 가교결합은 일부 실시형태에서 카본 나노튜브 상의 단일 지점에서 일어날 수 있다. 그러나, 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브와의 가교결합은 상기 카본 나노튜브 상의 여러 지점(즉, 하나 보다 많은)에서 일어날 수 있다. 이 기술분야의 일반적인 기술자는 상기 카본 나노튜브와 다른 재료 사이의 여러 지점에서의 상호작용으로 인하여 이들이 에너지적으로 더 유리한 상호작용 및/또는 더 강한 공유 결합이 됨을 알 수 있다. 특히, 카본 나노튜브와 다른 재료 사이에 다수의 파이-겹침 상호작용이 있는 경우에, 이들 사이의 상호 작용의 세기는 공유 결합 세기이거나 혹은 심지어 이를 초과할 수 있다.
- [0037] 일부 실시형태에서, 가교결합 중합체는 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성한다. 일반적으로, 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성하도록 작용할 수 있는 가교결합 중합체는 경질 로드 방향족 중합체(rigid rod aromatic polymer)이며, 이는 상기 카본 나노튜브의 방향족 고리와 상호작용할 수 있다. 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성할 수 있는 예시적인 경질 로드 방향족

중합체는 미국 특허 제 7,241,496호; 제 7,244,407호; 제 7,296,576호; 및 제 7,344,691호에 기술되어 있으며, 이들 각각은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다. 일부 실시형태에서, 상기 가교결합 중합체는 폴리(페닐렌에티렌)이다. 본 실시형태의 실시예에 적합한 예시적인 경질 로드 방향족 중합체는 KENTERA이며, 이는 Zyx Performance Materials (콜럼버스, 오하이오)에서 이용할 수 있다.

[0038] 본 명세서에 기술되어 있는 다양한 실시형태 중 어떠한 실시형태에서, 카본 나노튜브가 도입된 섬유 재료는 예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 및 유기 섬유 (예를 들어, 아라미드 섬유)를 포함할 수 있다. 보다 구체적인 섬유 재료의 예로는 예를 들어, 실리콘 카바이드(SiC) 섬유, 보론 카바이드(B₄C) 섬유, 실리콘 니트라이드(Si₃N₄) 섬유, 알루미늄 옥사이드(Al₂O₃) 섬유 및 이들의 다양한 조합을 포함한다.

[0039] 섬유 제조에 사용되는 전구체에 따라 3가지 타입의 탄소 섬유가 있으며, 이들 중 어떠한 것이라도 본 명세서에 기술되어 있는 다양한 실시형태에 사용될 수 있다: 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 피치(Pitch). 셀룰로오스 물질인 레이온 전구체로부터 얻어지는 탄소 섬유는 약 20%의 비교적 낮은 탄소 함량을 가지며, 상기 섬유는 낮은 강도(strength) 및 강성(stiffness)을 갖는다. 이와 달리, PAN 전구체는 약 55%의 탄소 함량을 갖는 탄소 섬유를 제공하며 표면 결합의 최소화로 우수한 인장 강도를 갖는다. 석유 아스팔트(petroleum asphalt), 석탄, 타르 및 폴리비닐 클로라이드에 기초한 피치 전구체가 또한 탄소 섬유 제조에 사용될 수 있다. 피치는 비용이 비교적 저렴하고 탄소 수율이 높지만, 결과물인 탄소 섬유의 주어진 배치에서의 비-균일성이 문제시될 수 있다.

[0040] 다양한 실시형태에서, 상기 섬유 재료는 연속되는 길이(연속 길이)의 것이다. 다양한 실시형태에서, 상기 섬유 재료는 약 1 μm 내지 약 100 μm 범위의 직경을 갖는다. 상기 범위의 직경을 갖는 연속 길이 섬유 재료는 다양한 상업적 공급처에서 쉽게 이용할 수 있다.

[0041] 다양한 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 어떠한 다양한 형태일 수 있으며, 이로써 단일 필라멘트를 포함하는 것뿐만 아니라 다수의 섬유를 포함하는 것을 포함한다. 이 기술분야의 기술자는 연속 길이의 섬유 재료는 이하에서 기술되는 바와 같이, 섬유 재료에 카본 나노튜브를 도입하는 연속 공정을 용이하게 할 수 있음을 이해할 것이다. 다양한 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 예를 들어, 필라멘트, 로빙, 야안, 섬유 토우, 테이프, 브레이드, 직물, 부직물, 섬유 플라이 및 섬유 매트와 같은 비-제한적인 형태일 수 있다. 비-제한적인 예로서, 도 3은 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유의 직물 내의 탄소 섬유 토우의 예시적인 SEM 이미지를 나타낸다. 나아가, 상기한 카본 나노튜브 도입된 섬유의 다양한 직물 형태 및 부직물 형태는 이들 혹은 다른 섬유 타입의 어떠한 혼합물을 포함할 수 있으며, 필요하면, 카본 나노튜브를 포함하지 않는 것들을 포함한다.

[0042] 다양한 실시형태에서, 균일한 길이 및 밀도 분포의 카본 나노튜브가 스폰저블 길이의 필라멘트, 로빙, 섬유 토우, 테이프, 직물 및 다른 삼-차원 직물 구조에 도입될 수 있다. 다양한 필라멘트, 섬유 토우, 야안, 매트, 직물 및 부직물 등에 카본 나노튜브가 직접 도입될 수 있으나, 이러한 고차 구조물(higher ordered structures)은 카본 나노튜브-도입된 섬유로부터 모 섬유 토우(parent fiber tow), 야안 등으로부터 또한 제조될 수 있다. 예를 들어, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 카본 나노튜브-도입된 섬유 토우로부터 직물로 변형될 수 있다.

[0043]

[0044] 필라멘트는 일반적으로 약 1 μm 내지 약 100 μm 크기 범위의 직경을 갖는 높은 애스펙트 비(aspect ratio)의 섬유를 포함한다. 로빙은 트위스트되고, 가늘게되고 외계 물질이 없는 섬유의 유연한(soft) 스트랜드를 포함한다.

- [0045] 섬유 토우는 일반적으로 조밀하게 연관된(associated) 필라멘트 번들(bundles)이며, 일부 실시형태에서 서로 트위스트되어 야안을 제공한다. 야안(yarn)은 트위스트된 필라멘트의 밀접하게 연관된 번들이며, 야안에서 각 필라멘트의 직경은 비교적 균일하다. 야안은 '텍스(tex)'(1000 리니어 미터(linear meters)의 그램으로 중량으로 표현됨) 또는 '데니어(denier)'(10,000야드의 파운드중량으로 표현됨)로 기술되는 다양한 중량을 갖는다. 야안에 대하여, 전형적인 텍스 범위는 일반적으로 약 200 내지 약 2000 사이이다.
- [0046] 섬유 브레이드는 조밀하게 패키징된 섬유의 로프-형 구조(rope-like structures)를 나타낸다. 이러한 로프-형 구조는 예를 들어, 야안으로 부터 어셈블될 수 있다. 브레이드된 구조는 중공부(hollow portion)를 포함할 수 있다. 또는 브레이드된 구조는 대략 다른 코어 물질이 어셈블될 수 있다.
- [0047] 섬유 토우는 트위스트 되지 않은 필라멘트의 연관된 번들이다. 야안에서와 같이, 섬유 토우에서 개개의 필라멘트의 직경은 일반적으로 균일하다. 섬유 토우 또한 다양한 중량을 가지며, 텍스 범위는 일반적으로 200 내지 2000이다. 또한, 섬유 토우는 종종, 예를 들어, 12K 토우, 24K 토우, 48K 토우 등과 같이 섬유 토우 내에 수천 필라멘트의 수에 의해 특징지어진다.
- [0048] 테이프는 예를 들어, 직물 혹은 부직물의 평평한 섬유 토우로 어셈블될 수 있는 섬유 재료이다. 테이프는 폭이 달라질 수 있으며, 일반적으로 리본과 유사한 양면 구조이다. 본 명세서에 기술된 다양한 실시형태에서, 카본 나노튜브는 테이프의 일면 또는 양면에서 테이프의 섬유 재료에 도입될 수 있다. 또한, 다른 타입, 직경 혹은 길이의 카본 나노튜브가 테이프의 각각의 면에서 성장될 수 있으며, 이는 특정한 적용에서 이로울 수 있다. 출원인의 동시-계류 중인 미국 특허출원에 기술되어 있는 바와 같이, 테이프 스폰에 대한 카본 나노튜브의 도입은 연속 방식으로 행하여질 수 있다.
- [0049] 일부 실시형태에서, 섬유 재료는 직물 혹은 시트-형 구조로 체계화될 수 있다. 이로는 상기한 테이프뿐만 아니라, 예를 들어, 직물 섬유 매트, 부직 섬유 매트 및 섬유 플라이를 포함한다. 이러한 고차 구조물(정렬된 구조물)은 섬유 재료에 이미 도입된 카본 나노튜브를 갖는 모 섬유 토우, 야안, 필라멘트 등으로부터 어셈블될 수 있다. 테이프에서와 같이, 이러한 고차 구조물에는 본 명세서에 기술된 절차에 따라 카본 나노튜브가 또한 직접 도입될 수 있다.
- [0050] 출원인의 동시-계류 중인 특허출원에 기술되어 있는 바와 같이, 섬유 재료는 그 위에 카본 나노튜브를 성장시키기 위한 목적으로 섬유 재료상에 촉매 나노입자층(전형적으로 단일층 이하)을 제공하도록 변형된다. 다양한 실시형태에서, 카본 나노튜브 성장 중에 사용되는 촉매 나노입자는 전이 금속 및 이들의 다양한 염이다. 일부 실시형태에서, 상기 촉매 나노입자는 예를 들어, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 플라즈마 디포지션, 증발법(evaporation techniques), 전해 디포지션법(electrolytic deposition techniques) 및 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 다른 공정과 같은 기술을 사용하여 상기 섬유 재료에 디포지트(deposit)될 수 있다.
- [0051] 카본 나노튜브는 이들의 키랄성(chirality)에 따라 금속, 반금속, 혹은 반도체일 수 있다. 카본 나노튜브의 키랄성을 나타내는 성립된 명명법 시스템이 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있으며, 이는 더블 인덱스(double index)(n,m)로 구별되며, 여기서, n 및 m은 정수로서, 관상 구조(tubular structure)로 형성되는 경우에, 육방정계 그라파이트의 절단(cut) 및 포장(wrapping)을 기술한다. 키랄성뿐만 아니라 카본 나노튜브의 직경이 또한 전기 전도성 및 열 전도성의 관련된 물성에 영향을 미친다. 카본 나노튜브의 합성에서, 상기 카본 나노튜브의 직경은 주어진 크기의 촉매 나노입자를 사용하여 조절될 수 있다. 전형적으로, 카본 나노튜브의 직경은 대략적으로 이의 형성에 대하여 촉매작용을 하는 촉매 나노입자의 직경이다. 따라서, 일 측면에 있어서, 카본 나노튜브의 물성은 예를 들어, 카본 나노입자를 합성하는데 사용되는 촉매 나노입자의 크기를 조절함으로써 제어될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 약 1nm의 직경을 갖는 촉매 나노입자는 섬유 재료에 단일-벽(single-wall) 카본 나노튜브를 도입하는데 사용될 수 있다. 더 큰 촉매 나노입자는 대개 다중-벽(multi-wall) 카본 나노튜브 혹은 단일-벽 카본 나노튜브와 다중-벽 카본 나노튜브의 혼합물을 제조하는데 사용될 수 있으며, 상기

다중-벽 카본 나노튜브는 이들의 다수의 나노튜브 층으로 인하여 더 큰 직경을 갖는다. 전형적으로, 다중-벽 카본 나노튜브는 개개의 나노튜브 층 사이에서 일어날 수 있는 벽사이의 반응 및 전류의 불-균일한 재분배로 인하여 단일-벽 카본 나노튜브 보다 더 복잡한 전도성 프로파일을 갖는다. 이와 대조적으로, 단일-벽 카본 나노튜브의 다른 부분에 걸쳐서는 전류 변화가 없다.

[0052] 본 섬유 재료에 도입되는 카본 나노튜브의 타입은 제한없이 일반적으로 달라질 수 있다. 다양한 실시형태에서, 상기 섬유 재료에 도입되는 카본 나노튜브는 예를 들어, 풀러렌(fullerene)류의 어떠한 다수의 실린더형 탄소 동소체일 수 있으며, 이로는 단일-벽 카본 나노튜브, 이중-벽 카본 나노튜브, 다중-벽 카본 나노튜브 및 이들의 어떠한 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브는 풀러렌 유사 구조로 캐핑(capping)될 수 있다. 다른 방식으로, 카본 나노튜브는 이러한 실시형태에서 폐쇄된 말단을 갖는다. 그러나, 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 개방-말단으로 남는다. 일부 실시형태에서, 폐쇄된 카본 나노튜브 말단은 적합한 산화제(예를 들어, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)로 처리하여 개방될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 다른 재료를 캡슐화할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료에 도입되도록 된 다음에 공유결합으로 관능화될 수 있다. 관능화(functionalization)는 예를 들어, 상기 카본 나노튜브와 벌크 복합 매트릭스의 혼화성(compatibility)을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 플라즈마 공정이 상기 카본 나노튜브의 관능화를 촉진시키기 위해 사용될 수 있다.

[0053] 일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료는 배리어 코팅을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 배리어 코팅으로는 예를 들어, 알콕시실란, 메틸실록산, 알루목산(alumoxanes), 알루미늄 나노 입자, 스핀 온 글라스(spin on glass), 및 유리 나노 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 상기 배리어 코팅은 Accuglass T-11 Spin-On Glass(Honeywell International Inc., 모리스타운, 뉴저지)이다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브 합성에서 촉매 나노입자는 미경화 배리어 코팅 재료와 합하여질 수 있으며 그 후에, 상기 섬유 재료에 함께 적용될 수 있다. 다른 실시형태에서, 상기 배리어 코팅 재료는 상기 촉매 나노입자의 디포지션 전에 섬유 재료에 첨가될 수 있다. 일반적으로, 상기 배리어 코팅은 카본 나노튜브 성장을 위해 탄소 공급원료 가스에 촉매 나노입자가 노출되도록 충분히 얇다. 일부 실시형태에서, 상기 배리어 코팅의 두께는 촉매 나노입자의 유효 직경 보다 작거나 대략 동일하다. 일부 실시형태에서, 배리어 코팅의 두께는 약 10nm 내지 약 100nm의 범위이다. 다른 실시형태에서, 상기 배리어 코팅의 두께는 약 10nm 내지 약 50nm 사이의 범위이며, 40nm를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 배리어 코팅의 두께는 약 10nm 미만이며, 약 1nm, 약 2nm, 약 3nm, 약 4nm, 약 5nm, 약 6nm, 약 7nm, 약 8nm, 약 9nm, 및 약 10nm를 포함하며, 이들 사이의 어떠한 값 및 하부범위를 포함한다.

[0054] 이론으로 한정되는 것은 아니며, 상기 배리어 코팅은 섬유 재료와 카본 나노튜브 사이의 중간층(intermediate layer)으로서 작용하여 카본 나노튜브를 상기 섬유 재료에 기계적으로 도입할 수 있다. 배리어 코팅에 의한 이러한 기계적 도입은 또한 섬유 재료가 카본 나노튜브를 체계화하는 플랫폼으로서 역할을 하는 강한 시스템(robust system)을 제공하며, 또한 여전히, 이로써 카본 나노튜브 물성이 상기 섬유 재료에 전달 되도록 한다. 나아가, 배리어 코팅을 포함하는 이점은 예를 들어, 수분에 대한 노출로 인한 화학적 손상 및/또는 카본 나노튜브 성장 촉진에 사용되는 상승된 온도에서의 열적 손상으로부터 상기 섬유 재료를 보호하는 것을 포함한다.

[0055] 촉매 나노입자의 디포지션 후에, 카본 나노튜브를 성장시키기 위한 화학적 증기 증착(CVD)-베이스 공정 혹은 다른 공정이 상기 섬유 재료상에서 도입된 카본 나노튜브의 연속적인 성장에 사용된다. 결과물인 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 그 자체가 복합 건축물이다. 카본 나노튜브 합성에 대한 예시적인 공정은 예를 들어, 미세 공동(micro-cavity), 열 또는 플라즈마 증강된 CVD 기술, 레이저 제거(laser ablation), 아크 방전, 화염 합성(flame synthesis) 및 고압 탄소 모노옥사이드(HiPCO) 합성을 포함하여, 이들 모두는 이 기술 분야의 기술자에게 알려져 있다. 일부 실시형태에서, CVD-베이스 성장 공정은 카본 나노튜브 성장이 전기 장의 방향을 따르도록 상기 성장 공정 도중에 전기장을 제공하여 플라즈마-증강될(plasma-enhanced) 수 있다.

[0056] 상기한 공정으로 제조되는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에서, 상기 도입된 카본 나노튜브는 합성 도중에 성

장 배향(orientation)을 조절하는 조치가 취하여지지 않는 한, 섬유 재료 표면에 대하여 실질적으로 수직이 되도록, 상기 섬유 재료에 일반적으로 도입된다. 출원인은 예를 들어, 카본 나노튜브의 성장 도중에 전기장 혹은 자기장의 적합한 배향에 의해 섬유 재료의 장축에 대하여 상기 도입된 카본 나노튜브가 실질적으로 평행하게 되도록, 상기 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료에 도입될 수 있음을 발견하였다. 즉, 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된 도입된 카본 나노튜브 층이 카본 나노튜브 성장 공정에서 직접적으로 얻어질 수 있다. 실질적으로 평행하게-정렬된 카본 나노튜브가 상기 카본 나노튜브 성장 공정에서 얻어지지 않으면, 이들은 상세하게 후술한 바에 따라, 실질적으로 평행하게-정렬된 층으로 재배향될 수 있다.

[0057] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 층에서 성장되는 부가적인 카본 나노튜브를 추가로 포함할 수 있다. 성장 조건에 따라, 부가적인 카본 나노튜브는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에 대하여 실질적으로 수직으로 정렬되도록 혹은 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 성장될 수 있다. 즉, 일부 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 상기 섬유 재료에 대하여 실질적으로, 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브의 층과 같이, 초기에 실질적으로 평행하게-정렬된 상태가 아닌 어떠한 부가적인 카본 나노튜브가 후술한 공정에 따라서, 재배향될 수 있다.

[0058] 부가적인 카본 나노튜브의 합성은 상기 도입된 카본 나노튜브의 성장에 대하여 기술된 상기한 어떠한 기술로 행하여질 수 있다. 나아가, 상기 도입된 카본 나노튜브 및 상기 부가적인 카본 나노튜브의 성장은 같거나 혹은 다른 카본 나노튜브 성장 공정으로 행하여질 수 있다. 일반적으로, 상기 부가적인 카본 나노튜브는 또한, 상기한 어떠한 타입의 카본 나노튜브일 수 있다. 즉, 상기 부가적인 카본 나노튜브는 단일-벽 카본 나노튜브, 이중-벽 카본 나노튜브 혹은 다중-벽 카본 나노튜브일 수 있으며, 이들의 개방-말단 형태, 폐쇄-말단 형태, 및 이들의 유도체(derivatives)를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브 및 상기 도입된 카본 나노튜브는 같다. 그러나, 다른 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브 및 상기 도입된 카본 나노튜브는 다르다. 상기 도입된 카본 나노튜브와 상기 부가적인 카본 나노튜브가 다른 경우에, 상기 차이는 예를 들어, 다른 카본 나노튜브 타입, 다른 직경, 다른 길이 혹은 다른 관능성 타입을 포함한다.

[0059] 상기한 바와 같이, 도입된 카본 나노튜브는 베리어 코팅에 임베디드된 촉매 나노입자로부터 성장되며, 상기 도입된 카본 나노튜브는 동시에 혹은 순차적으로 배향되어 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 층을 형성한다. 본 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브는 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 층에 직접적으로 배치된(디포지트된) 촉매 나노입자로부터 성장된다. 즉, 상기 부가적인 카본 나노입자는 이들 자체가 베리어 코팅에 의해 상기 섬유 재료에 도입되지 않는다. 그러나, 일부 실시형태에서, 적어도 일부의 상기 부가적인 카본 나노튜브는 적어도 일부의 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브로 가교결합될 수 있다. 일부 실시형태에서, 적어도 일부의 부가적인 카본 나노튜브는 서로 혹은 서로와 상기 실질적으로, 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 모두와 가교결합될 수 있다. 이러한 가교결합으로 상기 섬유 재료에 대하여 부가적인 카본 나노튜브가 우수하게 부착(adherence)될 수 있으며, 따라서, 부가적인 카본 나노튜브가 섬유 재료로부터 쉽게 제거되지 않는다. 부가적인 카본 나노튜브의 가교결합은 상기에 설명한 어떠한 기술로 행하여질 수 있다.

[0060] 일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료에서 성장된 카본 나노튜브는 예를 들어, 상기 섬유 재료를 수분, 산화, 마모, 압축 및/또는 다른 환경 조건으로부터 보호하기 위한 사이징제로서 작용하는 것과 같이 추가적인 목적으로 작용할 수 있다. 이러한 카본 나노튜브-베이스 사이징제는 통상의 사이징제 대신에 혹은 통상의 사이징제 뿐만 아니라 추가적으로 섬유 재료에 적용될 수 있다. 카본 나노튜브-베이스 사이징제는 또한, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료와 복합 재료의 상기 매트릭스 재료 사이의 계면(interface)으로서 작용할 수 있다.

[0061] 현재의, 통상적인 사이징제는 상기 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브의 도입 및 성장 전에 혹은 후에 적용될 수 있다. 통상의 사이징제는 종류 및 작용이 매우 다양하며 예를 들어, 계면활성제, 대전방지제, 윤활제, 실록산, 알콕시실란, 아미노실란, 실란, 실라놀, 폴리비닐알코올, 전분 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 통상의

사이징제는 카본 나노튜브 자체를 다양한 상태에서 보호하거나 상기 카본 나노튜브에 의해 부여되지 않은 추가적인 물성을 상기 섬유 재료에 부여하도록 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 통상의 사이징제는 카본 나노튜브의 성장 전에 상기 섬유 재료로부터 제거될 수 있다. 임의로, 통상의 사이징제는 상기 카본 나노튜브 혹은 상기 카본 나노튜브 성장 조건과 보다 상용성이 있는 다른 통상의 사이징제로 대체될 수 있다.

[0062] 부가적인 카본 나노튜브의 합성 후에, 상기 촉매 나노입자는 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료로부터 임의로 제거될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 촉매 나노입자는 산 욕조(acid bath)처리로 제거될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 도입된 카본 나노튜브 및/또는 상기 부가적인 카본 나노튜브는 추가적으로 정제될 수 있다 (예를 들어, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 액체 브롬 처리).

[0063] 추가적인 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게-정렬된 다음에, 추가적인 촉매 나노입자의 디포지션이 행하여질 수 있으며, 더욱이, 카본 나노입자는 상기 섬유 재료에서 성장될 수 있다. 따라서, 본 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 여기에서 성장된 카본 나노튜브의 층을 어떠한 수로 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 그 위에 단일층의 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 갖는다. 즉, 이러한 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 단일 층을 포함한다. 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 N의 총 층수를 가질 수 있다(한 층의 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 및 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 층상에서 성장된 부가적인 카본 나노튜브 N-1층). 일부 실시형태에서, 상기 층의 층수는 1 내지 약 50이다. 일부 실시형태에서, 상기 층의 층수는 1 내지 약 25이다. 다른 실시형태에서, 상기 층의 층수는 약 2 내지 약 10 이거나 혹은 약 2 내지 약 5, 혹은 약 5 내지 약 25 혹은 약 25 내지 약 50이다.

[0064] 일반적으로, 출원인의 동시-계류 중인 특허출원에 기술되어 있는 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 다른 방법으로 제조될 수 있는 것보다 훨씬 더 높은 카본 나노튜브 적재 퍼센트를 갖는다. 예를 들어, 이러한 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 중량으로, 약 1% 내지 약 30%, 혹은 심지어 약 40%의 도입된 카본 나노튜브를 포함할 수 있다. 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 임의의 다수의 카본 나노튜브층에 의해, 본 실시형태에서, 더 높은 중량 퍼센트의 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료상에서 성장될 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 본래의 섬유 재료에 대하여 최고 약 2000%의 카본 나노튜브를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 본래의 섬유 재료에 대하여 약 1% 내지 약 2000% 혹은 약 1% 내지 약 1000% 혹은 약 1% 내지 약 500% 혹은 약 1% 내지 약 200%의 카본 나노튜브를 포함할 수 있다. 다른 실시형태에서, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 본래의 섬유 재료에 대하여 약 5% 내지 약 50% 혹은 약 10% 내지 약 40%의 카본 나노튜브를 포함할 수 있다. 상기 선택된 카본 나노튜브 중량 퍼센트는 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 사용되는 주어진 적용처에 의해 좌우될 수 있으며, 본 개시사항의 이점을 고려할 때, 이 기술분야의 기술자는 특정한 적용처에 대하여 바람직한 중량 퍼센트를 갖는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제조할 수 있다.

[0065] 카본 나노튜브 층의 수뿐만 아니라, 상기 섬유 재료에서 성장된 카본 나노튜브의 중량 퍼센트가 또한, 상기 카본 나노튜브의 평균 길이에 의해 결정될 수 있다. 따라서, 주어진 카본 나노튜브 중량 퍼센트에 대하여, 카본 나노튜브의 길이 및 카본 나노튜브의 층 수 모두가 바람직한 중량 퍼센트를 달성하도록 달라질 수 있다. 상기에 설명한 바와 같이, 상기 도입된 카본 나노튜브의 길이 및 상기 부가적인 카본 나노튜브의 길이가 본 명세서에 기술된 다양한 실시형태에서 실질적으로 같거나 혹은 다를 수 있다. 바로 다음에 기술한 바와 같이, 다른 길이의 카본 나노튜브가 섬유 재료에 다른 특성을 전달하도록 사용될 수 있다. 따라서, 상기 도입된 카본 나노튜브 및 상기 부가적인 카본 나노튜브가 실질적으로 다른 길이를 갖는 경우의 실시형태에서, 다른 물성이 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 내부 영역 및 외부 영역에 선택적으로 전달될 수 있다.

[0066] 일반적으로, 본 개시사항의 카본 나노튜브 도입된 섬유 재료에서 카본 나노튜브의 길이는 광범위하게 달라질 수 있다. 나아가, 상기 도입된 카본 나노튜브 및 상기 부가적인 카본 나노튜브의 길이는 독립적으로 달라질 수 있

다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이러한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 예를 들어, 전단 강도를 증가시키기 위한 적용처에 유용할 수 있다. 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브의 평균 길이는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $70\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이러한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 인장 강도 증가에 유용할 수 있으며, 예를 들어, 특히, 상기 카본 나노튜브가 본 실시형태에서와 같이, 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되는 경우에 유용할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이러한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 예를 들어, 기계적 특성뿐만 아니라 전기 전도성 및 열 전도성 물성의 향상에 유용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약 $100\mu\text{m}$ 내지 약 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이러한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 예를 들어, 전기 전도성 및 열 전도성 특성의 향상에 특히 유용할 수 있다. 또한, 약 $50\mu\text{m}$ 보다 긴 길이를 갖는 카본 나노튜브는 예를 들어, 난연성(flame resistance) 부여에 특히 유용할 수 있다.

[0067]

일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료에 도입되는 상기 카본 나노튜브는 일반적으로 길이가 균일하다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $500\mu\text{m}$ 이며, 약 $1\mu\text{m}$, 약 $2\mu\text{m}$, 약 $3\mu\text{m}$, 약 $4\mu\text{m}$, 약 $5\mu\text{m}$, 약 $6\mu\text{m}$, 약 $7\mu\text{m}$, 약 $8\mu\text{m}$, 약 $9\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$, 약 $25\mu\text{m}$, 약 $30\mu\text{m}$, 약 $35\mu\text{m}$, 약 $40\mu\text{m}$, 약 $45\mu\text{m}$, 약 $50\mu\text{m}$, 약 $60\mu\text{m}$, 약 $70\mu\text{m}$, 약 $80\mu\text{m}$, 약 $90\mu\text{m}$, 약 $100\mu\text{m}$, 약 $150\mu\text{m}$, 약 $200\mu\text{m}$, 약 $250\mu\text{m}$, 약 $300\mu\text{m}$, 약 $350\mu\text{m}$, 약 $400\mu\text{m}$, 약 $450\mu\text{m}$, 약 $500\mu\text{m}$, 및 이들 사이의 모든 값 및 하부범위를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약 $1\mu\text{m}$ 보다 작으며, 예를 들어, 약 $0.5\mu\text{m}$, 및 이들 사이의 모든 값 및 하부범위를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브의 평균 길이는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 이며, 예를 들어, 약 $1\mu\text{m}$, 약 $2\mu\text{m}$, 약 $3\mu\text{m}$, 약 $4\mu\text{m}$, 약 $5\mu\text{m}$, 약 $6\mu\text{m}$, 약 $7\mu\text{m}$, 약 $8\mu\text{m}$, 약 $9\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$, 및 이들 사이의 모든 값 및 하부범위를 포함한다. 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균 길이는 약 $500\mu\text{m}$ 를 초과하며, 예를 들어, 약 $510\mu\text{m}$, 약 $520\mu\text{m}$, 약 $550\mu\text{m}$, 약 $600\mu\text{m}$, 약 $700\mu\text{m}$, 및 이들 사이의 모든 값 및 하부범위를 포함한다. 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균 길이는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$ 의 범위 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0068]

일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브는 일반적으로 밀도 분포가 균일하며, 이는 상기 섬유 재료에 도입되는 카본 나노튜브의 밀도가 균일함을 말한다. 상기한 바와 같이, 균일한 밀도 분포에 대한 허용 오차는 카본 나노튜브가 도입되는 상기 섬유 재료 표면에 대하여 플러스 혹은 마이너스 10%이다. 비-제한적인 예로서, 상기 허용 오차는 직경 8 nm 그리고 5개의 벽을 갖는 카본 나노튜브에 대하여 약 ± 1500 카본 나노튜브/ μm^2 에 해당한다. 이러한 수치는 카본 나노튜브의 내부 공간이 채워질 수 있는 것으로 가정한 것이다. 일부 실시형태에서, 섬유 재료의 퍼센트 피복율로 표현되는, 상기 최대 카본 나노튜브 밀도 (즉, 카본 나노튜브로 피복되는 섬유 재료 표면적의 퍼센트)는 8 nm 직경 및 5개의 벽을 가지며 내부 공간이 채워질 수 있는 카본 나노튜브로 가정하여, 약 55% 정도로 높을 수 있다. 55% 표면적 피복율은 상기 언급된 치수를 갖는 카본 나노튜브에 대하여 약 15,000 카본 나노튜브/ μm^2 에 해당한다. 일부 실시형태에서, 밀도 피복율은 최고 약 15,000 카본 나노튜브/ μm^2 이다. 이 기술분야의 기술자는 카본 나노튜브 밀도 분포의 넓은 범위는 상기 섬유 재료 표면에 대한 상기 촉매 나노입자의 배치, 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 상기 섬유 재료의 노출 시간 및 상기 섬유 재료에 대한 상기 카본 나노튜브의 도입에 사용되는 카본 나노튜브 자체의 실제 성장 조건을 다르게 하여 얻을 수 있음을 알 수 있을 것이다. 또한, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 성장된 상기 부가적인 카본 나노튜브는 마찬가지로 밀도 분포가 실질적으로 균일할 수 있으며, 또한, 밀도 분포가 광범위하게 달라질 수 있다. 상기 계산은 단지 한 층의 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 포함할 뿐이며 그 위에서 성장된 부가적인 카본 나노튜브는 없는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에 대한 것이다.

[0069]

출원인은 실질적으로 평행하게-정렬된 카본 나노튜브를 포함하는 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에서 예상되는 인장 강도 향상을 계산하는 미소기계적 모델(micromechanical model)을 개발하였다. 상기 모델에서, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 한 층 및 부가적으로 실질적으로 평행하게-정렬된 카본 나노튜브의 가변적인 층을 포함하는 섬유 재료가 고려되었다. 상기 모델은 이상적인 카본 나노튜브의 정렬(alignment) 및 각 층에서 KENTERA와의 가교결합이 가정되고, 여기서, KENTERA는 상기 카본 나노튜브와 상기 섬유 재료가 최적으로 접촉되도록 하여 카본 나노튜브의 변형율(strain)이 섬유 재료와 동일하게 되도록 한

다. 즉, 상기 섬유 재료상의 카본 나노튜브의 슬리피지(slippage)가 없다.

[0070] 출원인의 모델에 의하면, 상기 시스템은 상기 카본 나노튜브 혹은 상기 섬유 재료가 실패하는 경우에, 실패로 가정된다. 카본 나노튜브가 섬유 재료보다 훨씬 더 높은 인장 강도를 가지므로, 상기 모델에서 섬유의 실패가 항상 먼저 관찰된다. 13층의 카본 나노튜브(1층의 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 및 12층의 부가적인 카본 나노튜브)를 갖는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에 대하여, 계산된 인장강도는 1833 ksi였으며, 이는 따라서, 통상의 섬유 재료의 인장강도에 비하여 2 배를 초과하는 인장 강도의 증가가 실현될 수 있음을 입증한다. 실제, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 그 위에 충분한 카본 나노튜브 층이 디포지트되면 섬유 재료의 실패를 견딜 수 있다. 즉, 카본 나노튜브의 기계적 결합을 이어주는(bridge) 능력으로 인하여, 상기 카본 나노튜브가 섬유 재료의 실패 후에, 기계적인 지지를 효과적으로 제공할 수 있다. 따라서, 실제 인장강도 향상은 상기 계산된 것보다 훨씬 더 클 수 있다.

[0071] 다른 다양한 실시형태에서, 본 개시사항은 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료 및 이로부터 유래된 복합 재료를 제조하는 방법을 제공한다.

[0072] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 섬유 재료 및 상기 섬유 재료의 표면에 실질적으로 수직으로 정렬되어, 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제공하는 단계; 및 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록, 상기 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 재배향(reorienting)하는 단계를 포함한다.

[0073] 일부 실시형태에서, 본 방법은 상기 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 상기 섬유 재료 및 서로 모두와 가교결합되는 단계를 추가로 포함한다. 상기한 바와 같이, 가교결합은 일부 실시형태에서는 공유 결합을 그리고 다른 실시형태에서는 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이, 일부 실시형태에서, 가교결합 중합체는 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성할 수 있다.

[0074] 일부 실시형태에서, 본 방법은 촉매 나노입자를 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에 디포지트하는 단계; 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계; 및 상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 상기 부가적인 카본 나노튜브를 배향시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 방법은 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부와 가교결합(crosslinking)되는 단계를 추가로 포함한다. 이러한 가교결합은 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로 혹은 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 및 서로 모두와 가교결합(crosslinking)되는 단계를 또한 포함할 수 있다. 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브에서와 같이, 다양한 실시형태에서, 가교결합은 공유 결합 혹은 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있으며, 가교결합은 일부 실시형태에서 가교결합 중합체에 의해 용이하게 될 수 있다.

[0075] 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 일단 제조되면, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하기 위한 상기 도입된 카본 나노튜브의 재정렬이 행하여질 수 있다. 실질적으로 수직으로-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 실질적으로 평행한 배향으로의 재정렬은 후술하는 바와 같이, 기계적 공정 혹은 화학적 공정에 의해 일어날 수 있다. 다른 실시형태에서, 실질적으로 평행한 정렬은 카본 나노튜브 합성과 함께 일어날 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 카본 나노튜브의 실질적으로 평행한 배향으로의 정렬은 카본 나노튜브 성장 공정 도중에 적합하게 배향된 전기장 혹은 자기장을 사용함으로써 카본 나노튜브 합성과 동시에 일어날 수 있다. 상기 도입된 카본 나노튜브와 마찬가지로, 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 성장된 부가적인 카본 나노튜브는 또한, 상

기한 어떠한 기술을 사용하여 배향 혹은 재배향될 수 있다.

- [0076] 카본 나노튜브 형성에서, 성장은 적용된 전기장 혹은 자기장의 방향을 따르는 경향이 있다. 카본 나노튜브를 실질적으로 평행한 방식으로 정렬하는 전기 기계적 수단은 예를 들어, 카본 나노튜브 성장 도중에 상기 섬유 재료에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 하는 전기장 혹은 자기장의 사용을 포함하며, 이에 따라 상기 카본 나노튜브는 성장 공정 도중에 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 플라즈마 스프레이의 기하학적 구조(geometry) 혹은 카본 공급원 및 실질적으로 평행하게 정렬된 카본 나노튜브를 생성하는 카본 나노튜브 성장 공정에서 전기장 혹은 자기장을 적합하게 조절함으로써, 카본 나노튜브 합성 후의 별도의 재정렬 단계가 방지될 수 있다.
- [0077] 실질적으로 평행한 방식으로 카본 나노튜브를 정렬하는 기계적 수단은 예를 들어, 압출, 인발, 가스 가압 보조 다이스(gas pressure aided dies), 통상의 다이스 및 맨드릴을 포함할 수 있다. 섬유 재료의 장축 방향에 전단력을 적용하는 이들 기술 및 다른 관련된 기술의 사용은 섬유 재료상의 카본 나노튜브를 실질적으로 수직 배향에서 상기 섬유 재료의 장축에 실질적으로 평행한 배향으로 재정렬할 수 있다.
- [0078] 섬유 재료상의 카본 나노튜브를 실질적으로 평행한 방식으로 정렬하는 화학적 수단으로는 용매, 계면활성제 및 마이크로에멀션의 사용을 포함하며, 이는 섬유 재료가 이들 화학물질을 포함하는 액체로부터 연신(drawn)됨에 따라 피복 효과(sheathing effect)를 나타낸다. 따라서, 액체로부터 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 연신(drawing)은 섬유 재료상의 카본 나노튜브의 적어도 일부를 실질적으로 평행한 배향으로 재정렬할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 화학적 공정은 상기 카본 나노튜브의 적어도 일부의 가교결합을 수반한다. 이러한 가교결합은 상기한 것과 같은 가교결합 중합체를 사용하여 행하여질 수 있다.
- [0079] 일부 실시형태에서, 전기기계적, 기계적, 및/또는 화학적 수단의 조합이 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에서 바람직한 정도의 카본 나노튜브 정렬이 달성되도록 사용될 수 있다. 즉, 초기 정렬 절차가 원하는 정도의 정렬을 형성하지 않으며, 정렬 절차는 몇 번이고 반복될 수 있거나 혹은 다른 정렬 절차가 사용될 수 있다.
- [0080] 일부 실시형태에서, 본 발명에 사용되는 섬유 재료는 연속적인 길이이다. 즉, 상기 섬유 재료는 스폰러블 치수이며, 따라서, 섬유 재료상에서 카본 나노튜브의 성장이 연속 카본 나노튜브 성장 공정을 사용하여 행하여질 수 있다. 나아가, 실질적으로 평행한 배향으로의 상기 카본 나노튜브의 정렬은 연속 카본 나노튜브 성장 공정과 작동적으로 결합될 수 있다.
- [0081] 도 4는 실질적으로 평행하게 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 갖는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 제조될 수 있는 예시적인 화학공정을 나타낸다. 섬유 재료(400)로 시작하여, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료(401)는 본 명세서 및 출원인의 동시-계류중인 특허 출원에 기술되어 있는 연속 카본 나노튜브 성장 절차에 따라 초기에 제조될 수 있다. 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료(401)는 섬유 표면에 대하여 실질적으로 수직하게 정렬된 방식으로 섬유 재료(400)에 도입된 카본 나노튜브(402)를 갖는다. 다음에, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료(401)는 카본 나노튜브 사이에 가교결합(403)을 형성하도록 처리될 수 있으며, 이에 따라, 가교결합된 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료(404)가 형성된다. 이때, 가교결합된 카본 나노튜브(405)는 상기 섬유 표면에 대하여 여전히 실질적으로 수직으로 정렬되어 있다. 그 후, 가교결합된 카본 나노튜브(405)는 평행하게 정렬된 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료(406)에서 실질적으로 평행한 정렬로 재배향될 수 있으며, 여기서 상기 실질적으로 평행하게 정렬되어, 도입된 카본 나노튜브는 평행하게 정렬된 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료(406) 상에 층(407)을 형성한다.
- [0082] 임의로, 카본 나노튜브 형성에 적합한 부가적인 촉매 나노입자가 층(407) 상에 배치(디포지트)될 수 있으며, 부가적인 카본 나노튜브가 그 위에서 성장될 수 있다 (단계는 도시되지 않음). 상기 부가적인 카본 나노튜브는

상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되어 성장될 수 있거나 혹은 상기 부가적인 카본 나노튜브는 층(407) 상에 부가적인 카본 나노튜브(408) 층을 형성하도록 상기한 어떠한 재정렬 기술에 의해 재배향될 수 있다. 상기 부가적인 카본 나노튜브는 이들 사이의 가교결합, 및/또는 층(407)에서 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와의 가교결합을 포함할 수 있다. 상기 공정에서, 다-층의 평행하게-정렬된 카본 나노튜브 도입된 섬유 재료(409)가 형성된다. 그 후에, 부가적인 카본 나노튜브의 추가적인 층이 상기 층(408) 상에서 상기 촉매 디포지션, 카본 나노튜브 성장, 카본 나노튜브 배향 및 임의의 가교결합 오퍼레이션의 반복으로 성장될 수 있다. 임의로, 촉매 나노입자가 각 층의 디포지션 후에 제거될 수 있으나, 촉매 제거가 결코 요구되는 것은 아니다.

[0083] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 재정렬하는 별도의 오퍼레이션 없이 행하여질 수 있다. 즉, 일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브 도입은 카본 나노튜브 합성에서 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브가 직접적으로 얻어지도록 행하여질 수 있다.

[0084] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 연속 섬유 재료를 제공하는 단계, 및 전기장 혹은 자기장의 존재에서 상기 연속 섬유 재료상에 카본 나노튜브 층을 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성하도록 상기 연속 섬유 재료에 도입된다. 상기 전기장 혹은 자기장은 상기 도입된 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 배향된다.

[0085] 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브가 카본 나노튜브 합성으로 부터 직접적으로 얻어지는 경우에, 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 또한, 가교결합될 수 있다. 따라서, 일부 실시형태에서, 본 방법은 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 상기 섬유 재료와 그리고 서로 모두와 가교결합되는 것을 추가로 포함한다. 상기한 바와 같이, 가교결합은 일부 실시형태에서는, 도입된 카본 나노튜브에 대한 공유 결합을 그리고 다른 실시형태에서는 도입된 카본 나노튜브와의 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 가교결합 중합체는 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이 겹침 상호작용을 형성한다. 이러한 경우에, 가교결합은 도입된 카본 나노튜브가 실질적으로 평행한 배향으로 예비-정렬된 후에 일어난다.

[0086] 그 후에, 가교결합되고, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 섬유 재료에 대한 추가적인 오퍼레이션이 상기에 설명한 절차와 유사하게 행하여진다. 즉, 일부 실시형태에서, 상기 방법은 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에 촉매 나노입자를 배치(디포지트)하는 단계, 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계 및 상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 연속 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 상기 부가적인 카본 나노튜브를 배향시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 방법은 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부와 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부를 가교결합시키는 단계를 추가로 포함한다. 이러한 가교결합은 또한, 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부를 서로 혹은 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 및 서로 모두와 가교결합시키는 단계를 또한 포함할 수 있다. 상기 도입된 카본 나노튜브에서와 같이, 다양한 실시형태에서, 가교결합은 공유 결합 혹은 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있으며, 일부 실시형태에서, 가교결합은 가교결합 중합체에 의해 용이하게 될 수 있다.

[0087] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 섬유 재료 및 섬유 재료의 표면에 대하여 실질적으로 수직으로 정렬되어, 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브를 포함하는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 제공하는 단계, 가교결합되고, 실질적으로 수직으로-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브를 형성하도록 가교결합 중합체를 상기 카본 나노튜브 도입된 섬유 재료에 첨가하는 단계 및 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되고, 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록 상기 가교결합되고, 실질적으로 수직으로-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브를 재배향하는 단계를 포함한다. 상기 가교결합 중합체는 상기 가교결합되고, 실질적으로 수

직으로-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성한다.

[0088] 일부 실시형태에서, 본 명세서에 기술된 연속 카본 나노튜브 성장 공정은 연속 섬유 재료를 제공하는 단계; 연속 카본 나노튜브 성장 공정에서 상기 연속 섬유 재료상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계, 성장시키는 단계에서, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 형성되도록 상기 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료에 도입되며; 상기 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 두 가지 모두와 가교결합되는 단계; 및 상기 연속 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되는, 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록, 상기 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브를 기계적 공정 혹은 화학적 공정으로 배향시키는 단계를 포함한다. 가교결합은 상기 도입된 카본 나노튜브를 가교결합 중합체로 처리하는 것을 포함하며, 상기 가교결합 중합체는 가교결합되고, 도입된 카본 나노튜브를 형성하도록 상기 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성한다.

[0089]

[0090] 가교결합되고, 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브가 연속 카본 나노튜브 성장 공정에서 일단 제조되면, 그 후에, 부가적인 카본 나노튜브 층의 성장이 행하여질 수 있다. 이러한 실시형태에서, 상기 연속 카본 나노튜브 성장 공정은 가교결합되고, 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브 층에 촉매 나노입자를 배치(디포지트)하는 단계; 상기 가교결합되고, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 부가적인 카본 나노튜브를 성장시키는 단계, 및 상기 부가적인 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되도록 상기 부가적인 카본 나노튜브를 재배향시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 연속 공정은 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 가교결합되고, 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부와 가교결합되는 단계를 추가로 포함한다. 이러한 가교결합은 또한, 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부가 서로 혹은 상기 가교결합되고, 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 및 서로 모두와 가교결합되는 단계를 또한 포함할 수 있다. 상기 도입된 카본 나노튜브에서와 마찬가지로, 다양한 실시형태에서, 가교결합은 공유 결합 혹은 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있으며, 일부 실시형태에서, 가교결합은 가교결합 중합체에 의해 용이하게 될 수 있다.

[0091] 다양한 실시형태에서, 본 개시사항의 방법은 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 매트릭스 재료에 위치시키는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 이에 따라, 복합 재료(composite material)가 형성된다.

[0092] 다양한 실시형태에서, 본 개시사항은 복합 재료를 개시한다. 상기 복합 재료는 매트릭스 재료 및 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 포함하며, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 섬유 재료 및 상기 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브 층을 포함한다. 상기 도입된 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 상기 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로, 상기 섬유 재료와 혹은 서로 그리고 상기 섬유 재료와 가교결합된다. 다양한 실시형태에서, 가교결합은 공유 결합을 포함할 수 있으며, 다른 실시형태에서, 가교결합은 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 가교결합 중합체는 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성한다.

[0093] 일부 실시형태에서, 본 복합 재료는 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브 층에서 성장된 부가적인 카본 나노튜브를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬된다. 즉, 일부 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브는 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브 층에서 하나 이상의 층을 형성한다. 일부 실시형태에서, 적어도 일부의 상기 부가적인 카본 나노튜브는 적어도 일부의 상기 실질적으로 평행하게-정렬되어, 도입된 카본 나노튜브의 적어도 일부와 가교결합된다. 일부 실시형태에서, 상기 부가적인 카본 나노튜브의 적어도 일부는 서로 혹은 상기 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 및 서로 모두와 또한 가교결합될 수 있다. 성장, 카본 나노튜브의 실질적으로 평행한-정렬 및 가교결합은 상기 내용에 상세하게 기재되었다.

[0094] 다양한 실시형태에서, 본 복합 재료에서 매트릭스 재료로는 예를 들어, 중합체 매트릭스, 세라믹 매트릭스, 유

리 매트릭스 및 금속 매트릭스를 포함한다. 다양한 복합 매트릭스 재료에 대한 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 편입은 출원인의 동시-계류 중인 미국 특허 출원 제 12/952,144호(2010.11.22일자 출원); 제12/953,434호 및 제 12/953,447호 (모두 2010.11.23일자 출원); 및 제 12/963,589호(2010.12.8일자 출원)에 기술되어 있으며, 이들은 그 내용 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0095] 일반적으로, 열가소성 중합체, 열경화성 중합체 및 탄성 중합체가 본 개시사항의 복합 재료용 중합체 매트릭스로 적합하다. 적합한 열경화성 중합체 매트릭스로는 예를 들어, 프탈릭(phthalic)/말레익(maleic) 타입 폴리에스테르, 비닐 에스테르, 에폭사이드, 페놀, 시아네이트, 비스말레이미드, 및 나딕 말단-캡핑된 폴리이미드(nadic end-capped polyimides)(예를 들어, PMR-15)를 포함한다. 적합한 열가소성 중합체 매트릭스로는 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 술폰, 폴리아릴레이트 및 액정 폴리에스테르를 포함한다. 일부 실시형태에서, 특히 적합한 중합체 매트릭스는 예를 들어, 에폭시, 폴리에스테르, 비닐에스테르, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤, 폴리프탈아미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 페놀-포름알데히드, 혹은 비스말레이미드를 포함할 수 있다.

[0096] 매우 다양한 금속 매트릭스가 본 명세서에 기술되어 있는 복합 재료 형성에 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 금속 매트릭스는 적어도 하나의 금속, 예컨대 예를 들어, 알루미늄, 마그네슘, 구리, 코발트, 니켈, 지르코늄, 은, 금, 티타늄 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 금속 매트릭스의 혼합물을 금속 합금일 수 있다. 비-제한적인 예로서, 예시적인 금속 합금은 니켈-코발트 합금이다.

[0097] 본 개시사항의 복합 재료에 사용하기에 적합한 세라믹 매트릭스는 예를 들어, 2성분(binary), 3성분(ternary) 혹은 4성분(quaternary) 세라믹 재료를 포함할 수 있으며, 다양한 실시형태에서, 이는 카바이드(carbides), 니트라이드(nitrides), 보라이드(borides) 혹은 옥사이드(oxides)일 수 있다. 예시적인 세라믹 매트릭스로는 예를 들어, 실리콘 카바이드, 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드(Cr_3C_2), 티타늄 카바이드(TiC), 티타늄 니트라이드(TiN), 티타늄 보라이드(TiB_2), 알루미늄 옥사이드, 실리콘 니트라이드(Si_3N_4), SiCN , Fe_2N , BaTiO_3 , 리튬 알루미늄실리케이트 혹은 멀라이드(mullite)(2가지의 화학량적인 형태를 갖는 실리케이트 무기물: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 혹은 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). 일부 실시형태에서, 상기 세라믹 매트릭스는 시멘트일 수 있다.

[0098] 일반적으로, 본 개시사항의 복합 재료의 섬유 재료는 카본 나노튜브가 도입될 수 있는 어떠한 섬유 재료일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료는 예를 들어, 탄소 섬유, 유리 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유 혹은 유기 섬유(예를 들어, 아라미드 섬유)일 수 있다. 다양한 타입의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 혼합물이 또한, 본 개시사항의 복합 재료에 포함될 수 있다. 나아가, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료와 카본 나노튜브가 도입되지 않은 섬유 재료의 혼합물이 또한, 본 개시사항의 복합 재료에 포함될 수 있다.

[0099] 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 상기 매트릭스 재료에 균일하게 분포된다. 그러나, 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 상기 매트릭스 재료에 불-균일하게 분포된다. 불균일하게 분포되는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 갖는 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 단지 상기 복합 재료의 특정한 부분에 향상된 물성을 선택적으로 부여하도록 사용될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 표면 가까이에만 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 갖는 복합 재료는 표면 열 전달 특성을 향상시키기 위해 혹은 표면 내충격성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 다른 실시형태에서, 길이가 다른 카본 나노튜브가 둘 이상의 다른 섬유 재료에 도입될 수 있으며, 그 후, 이는 복합 재료에 불-균일하게 분포될 수 있다. 예를 들어, 섬유 재료에 도입된 다른 길이의 카본 나노튜브를 갖는 섬유 재료는 상기 복합 재료의 다른 부분에 분포될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 길이가 다른 카본 나노튜브는 이들이 분포되는 복합 재료의 부분을 다르게 향상시킬 수 있다. 비-제한적인 예로서, 내충격성을 향상시키기 위해 충분한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 섬유 재료에 도입되고 복합 재료의 표면 부근에 분포될 수 있으며, 전기 전도 퍼콜레이션 경로

(electrically conductive percolation pathway)를 형성하기에 충분한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 섬유 재료에 도입되고 복합 재료의 다른 부분에 분포될 수 있다. 물성 향상의 다른 조합은 본 개시사항에 비추어 이 기술분야의 기술자가 구상할 수 있다. 다른 실시형태에서, 불-균일한 분포는 복합 재료에서 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 경사 분포(gradient distribution)를 포함할 수 있다.

[0100] 일부 실시형태에서, 본 개시사항의 복합 재료는 카본 나노튜브를 약 0.1중량% 내지 약 25중량% 포함할 수 있다. 다른 실시형태에서, 상기 복합 재료는 카본 나노튜브를 약 1중량% 내지 약 15중량% 포함할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 상기 복합 재료는 카본 나노튜브를 약 5중량% 내지 약 20중량% 포함할 수 있다.

[0101] 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 복합 재료에서 서로 실질적으로 평행한 방식으로 정렬된다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 복합 재료에서 크로스-플라이 배향(cross-ply orientation)으로 분포된다. 즉, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 복합 재료에서 층으로 적층될 수 있으며, 이러한 실시형태에서, 각 층에서 각각의 섬유는 인접한 층의 각각의 섬유에 대하여 실질적으로 수직이다. 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 본 개시사항의 복합 재료에서 랜덤(random) 방식으로 혹은 비-정렬 방식으로 배향될 수 있다. 복합 재료의 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 초핑된 섬유(chopped fibers)일 수 있다. 복합 재료의 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 연속 섬유일 수 있다.

[0102] 복합 재료의 일부 실시형태에서, 가교결합은 상기 카본 나노튜브에 대한 공유결합을 포함할 수 있다. 다른 실시형태에서, 가교결합은 카본 나노튜브에 대한 파이-겹침 상호작용을 포함할 수 있다. 상기한 바와 같이, 일부 실시형태에서, 가교결합 중합체는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브와 파이-겹침 상호작용을 형성할 수 있다. 복합 재료의 일부 실시형태에서, 상기 가교결합 중합체는 또한, 매트릭스 재료와 가교결합될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료와 매트릭스 재료의 혼화성(compatibility)이 증가될 수 있으며, 이에 따라, 상기 둘 사이의 더 강한 상호작용을 초래할 수 있으며, 복합 재료는 향상된 기계적 물성을 갖는다. 또한, 가교결합 중합체의 구조는 화학적으로 개질되어 광범위한 화학적 특성을 갖는 다양한 매트릭스 재료와 가장 적합한 타입의 상호작용(interaction)을 형성할 수 있다. 나아가, 가교결합 중합체는 상기 매트릭스 재료로 부터 상기 섬유 재료 및 상기 카본 나노튜브로 전달되는 양을 향상시키는 작용을 하며, 따라서, 상기 복합체에 향상된 인장 강도를 부여할 수 있다.

[0103] 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료 및 이로부터 유래된 복합 재료는 많은 잠재적인 용도를 갖는다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 함유하는 물품이 본 명세서에 기술된다.

[0104] 카본 나노튜브-도입된 전도성 탄소 섬유는 전기 디바이스용 전극 제조에 사용될 수 있다. 초전도 섬유 제조에서, 적어도 일부는, 상기 섬유 재료와 초전도 층의 다른 열팽창 계수로 인하여 섬유 재료에 대한 초전도 층의 충분한 접착의 달성이 어려울 수 있다. 이 기술분야에서의 다른 어려움은 CVD 공정에 의한 섬유 재료의 코팅 도중에 발생한다. 예를 들어, 반응성 가스(예를 들어, 수소 가스 혹은 암모니아)는 상기 섬유 표면을 공격하거나 및/또는 상기 섬유 표면에 바람직하지 않은 탄화수소 화합물을 형성할 수 있으며, 상기 초전도 층의 우수한 접착을 더 어렵게 한다. 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유 재료는 이 기술분야에서의 상기한 이러한 어려움을 극복할 수 있다.

[0105] 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 포함하는 물품은 카본 나노튜브의 존재로 인하여 향상된 내마모성을 나타낼 수 있다. 이러한 물성을 갖는 것이 이로운 물품으로는 이로써 제한하는 것으로 아니지만, 브레이크 로터(brake rotors), 자동차 드라이브 샤프트(automobile drive shafts), 고무 오링(rubber o-rings) 및 가스켓 씰(gasket seals), 기구(tools), 베어링(bearings), 항공기 부품(aircraft parts), 및 자전거 프레임 포함할 수 있다.

- [0106] 카본 나노튜브의 효과적인 큰 표면적은 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료가 수 여과 적용처 및 다른 추출 공정, 예컨대, 예를 들어, 물에서 유기 오일의 분리에 적합하게 할 수 있다. 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 또한, 지하수면(water tables), 저수 시설 혹은 가정 혹은 사무실에서 사용하는 인-라인 필터에서 유기 독소의 제거에 사용될 수 있다.
- [0107] 유전 기술에서, 본 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 예를 들어, 파이프 베어링, 파이프 보강재료, 및 고무 오링을 포함하는 드릴링 장치(drilling equipment) 제조에 유용할 수 있다. 나아가, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 또한, 지질학적 형성물(geological formation)으로부터 유가 석유 광상(petroleum deposits)을 얻기 위해 유전에 또한 적용될 수 있는 추출 공정(extractive processes)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 실질적으로 물 및/또는 모래가 존재하는 형성물에서 오일을 추출하는데 및/또는 높은 비점으로 인하여 다른 방식으로 분리하기 어려운 중유(heavier oils) 추출에 사용될 수 있다. 예를 들어, 천공된 파이프 시스템(perforated piping system)과 함께, 천공된 파이프에 코팅된 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에 의한 이러한 종류의 위킹(wicking)은 진공 시스템 등에 작동적으로 결합되어 중유 및 오일 세일 형성물에서 고비점 분획물을 연속적으로 제거할 수 있다. 더욱이, 이러한 공정은 이 기술분야에 알려져 있는 통상의 열 혹은 촉매 크랙 방법과 함께 혹은 대신 사용될 수 있다.
- [0108] 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 또한, 항공 우주산업 및 탄도 분야(ballistics applications)에서 구조적인 구성요소를 강화시킬 수 있다. 예를 들어, 미사일에서 노우즈 콘(nose cones), 항공기 날개의 리딩 에지(leading edge), 제1 항공기 구조 부품(primary aircraft structural parts)(예를 들어, 플랩(flaps), 에어로포일(aerofoils), 프로펠러 및 에어 브레이크, 소형 비행기 동체(small plane fuselages), 헬리콥터 쉘(helicopter shells) 및 로터 블레이드(rotor blade)), 제2 항공기 구조부품(secondary aircraft structural parts)(예를 들어, 바닥, 문, 시트, 에어 컨디셔너 및 제2 탱크) 및 항공기 모터 부품을 포함하는 구조물이 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료에 의해 제공되는 구조적 강화의 이익을 얻을 수 있다. 많은 다른 적용처에서 구조적 강화는 예를 들어, 소해정 선체(mine sweeper hulls), 헬멧, 레이돔(radomes), 로켓 노즐, 구조용 들것(rescue stretcher), 및 엔진 구성요소를 포함할 수 있다. 건물 및 건축에서, 외관 특성의 구조적 강화는 예를 들어, 기둥, 페디먼트(pediments), 돔, 코니스(cornices) 및 거푸집(formwork)을 포함한다. 마찬가지로, 내부 빌딩 강화는 예를 들어, 블라인드, 위생 도기(sanitary-ware), 창틀(window profiles) 등과 같은 구조물을 포함한다.
- [0109] 해상 산업에서, 구조적 강화는 보트 바닥, 스트링어(stringers), 돛대(mast), 프로펠러, 키(rudder) 및 갑판(deck)를 포함할 수 있다. 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 또한, 예를 들어, 트레일러 벽용 거대 패널, 철도차량용 바닥 패널, 트럭 캡(truck cabs), 외장 바디 몰딩(exterior body molding), 버스 차체 외곽(bus body shells), 및 카고 컨테이너(cargo containers)의 무거운 운송 산업에서도 사용될 수 있다. 자동차 용도에서, 카본 나노튜브-도입 섬유 재료는 내장재 부품(예를 들어, 트리밍, 시트, 및 인스트루먼트 패널(instrument panels)), 외부 구조물(예를 들어, 차체 패널(body panels), 개구부(openings), 하부(underbody), 및 전후 모듈) 및 자동차 엔진 컴파트먼트(automotive engine compartment) 및 연료 기계영역 부품(fuel mechanical area parts)(예를 들어, 차축(axles) 및 서스펜션(suspensions), 연료 및 배기 시스템, 및 전기 및 전자 구성요소)에 사용될 수 있다.
- [0110] 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 다른 적용처는 예를 들어, 교량 건축, 보강 콘크리트 제품(예를 들어, 다웰 바(dowel bars), 보강 바(reinforcing bars), 포스트-텐서닝(post-tensioning) 및 프리-스트레싱 텐던(pre-stressing tendons)), 단열내장 거푸집(stay-in-place framework), 전력 수송(electric power transmission) 및 분배 구조물(distribution structures)(예를 들어, 전신주(utility poles), 전주(transmission poles) 및 크로스 암(cross-arms)), 고속도로 안전설비(highway safety) 및 도로변 설비(roadside features)(예를 들어, 표지판(sign supports), 가드레일, 포스트(posts) 및 지지물(supports), 방음벽(noise barriers)), 좁은 범위의 파이프(municipal pipes) 및 저장탱크를 포함할 수 있다.

- [0111] 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 또한 수상 스키 및 스노우 스키, 자전거, 카약, 카누 및 패들, 스노우보드, 골프클럽 샤프트, 골프 트롤리(trolleys), 낚시대, 및 수영장과 같은 다양한 레저용 설비에 사용될 수 있다. 기타 소비자 상품 및 기업 설비는 기어, 팬, 하우징, 가스압력 용기, 가전제품용 구성요소(예를 들어, 세척기(washers), 세탁기 드럼, 드라이어, 쓰레기 처리장치, 에어컨디셔너 및 가습기)를 포함할 수 있다.
- [0112] 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 전기적 물성은 다양한 에너지 저장 및 전기 분야에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 본 개시사항의 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 윈드 터빈 블레이드(wind turbine blades), 태양광 구조물(solar structures), 전자기기 인클로저(electronic enclosures)(예를 들어, 상기 도입된 카본 나노튜브가 EMI 차폐를 제공하도록 사용될 수 있는 컴퓨터 캐비닛, 랩톱 컴퓨터, 및 휴대전화)에 사용될 수 있다. 기타 적용처는 송전선, 냉각장치, 등주(light poles), 회로판, 전기접속함(electrical junction boxes), 사다리 레일(ladder rails), 광 섬유, 데이터 라인과 같은 구조물 내에 설치된 전원(power built into structure), 컴퓨터 터미널 하우징 및 기업설비(예를 들어, 복사기, 금전등록기(cash registers) 및 메일링 장치(mailing equipment))를 포함할 수 있다.
- [0113] 본 명세서에 개시된 실시형태는 출원인의 미국특허출원 제 12/611,073호, 제 12/611,101호, 제 12/611,103호 및 제 12/938,328호에 기술되어 있는 방법으로 미리 제조될 수 있는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 이용할 수 있으며, 이들 문헌 각각은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다. 상기 문헌에 기술되어 있는 방법의 개략적인 내용은 다음과 같다.
- [0114] 카본 나노튜브를 섬유 재료에 도입하기 위해, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료상에서 직접 합성된다. 일부 실시형태에서, 이는 카본 나노튜브-형성 촉매 (예를 들어, 촉매 나노입자)를 상기 섬유 재료에 먼저 배치(디포지션)시킴으로써 달성된다. 상기와 같은 촉매의 디포지션 전에 다수의 예비 공정이 행하여질 수 있다.
- [0115] 일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료는 플라즈마로 임의로 처리되어 상기 촉매를 받아들일 수 있는 섬유 표면으로 준비될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마 처리된 유리 섬유 재료는 거칠게 된 유리 섬유 표면을 제공할 수 있으며, 여기에 카본 나노튜브-형성 촉매가 디포지트될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 플라즈마는 또한, 상기 섬유 표면을 "깨끗하게(clean)"하는 작용을 한다. 따라서, 상기 섬유 표면을 "거칠게(roughing)"하는 플라즈마 공정은 촉매 디포지션을 용이하게 한다. 전형적으로, 상기 "거칠기(roughness, 러프니스)는 나노미터 스케일이다. 플라즈마 처리 공정에서, 나노미터의 깊이 및 나노미터의 직경의 구멍(craters) 또는 함몰(depressions)이 형성된다. 이러한 표면 개질은 이에 한정하는 것은 아니나, 아르곤, 헬륨, 산소, 암모니아, 질소 및 수소를 포함하는 하나 이상의 다양한 다른 가스의 플라즈마를 사용하여 달성될 수 있다.
- [0116] 일부 실시형태에서, 사용된 섬유 재료가 이와 연관된 사이징제를 갖는 경우에, 이러한 사이징제는 촉매 디포지션 전에 임의로 제거될 수 있다. 임의로 상기 사이징제는 촉매 디포지션 후에 제거될 수 있다. 일부 실시형태에서, 사이징제 제거는 카본 나노튜브 합성 도중에 혹은 카본 나노튜브 합성 직전에 예비-가열단계에서 행하여질 수 있다. 다른 실시형태에서, 일부 사이징제는 전체 카본 나노튜브 합성 공정 전반에 걸쳐 남아있을 수 있다.
- [0117] 카본 나노튜브-형성 촉매(즉, 촉매 나노입자)의 디포지션 전에 혹은 카본 나노튜브-형성 촉매 디포지션과 함께 행하여지는 또 다른 임의의 단계는 상기 섬유 재료상의 배리어 코팅 적용이다. 배리어 코팅은 탄소 섬유, 유기 섬유, 유리 섬유, 금속섬유 등과 같은 민감한 섬유 재료의 일체성(integrity)을 보호하도록 디자인된 재료이다. 이러한 배리어 코팅은 예를 들어, 알콕시실란, 알루미늄산, 알루미늄 나노입자, 스핀 온 글라스 및 유리 나노입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 실시형태에서, 배리어 코팅은 Accuglass T-11 스핀-온 글라스(Honeywell

International Inc., 모리스타운, 뉴저지)일 수 있다. 일 실시형태에서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 경화되지 않은 배리어 코팅 재료에 첨가될 수 있으며, 그 후에 상기 섬유 재료에 함께 적용될 수 있다. 다른 실시형태에서, 배리어 코팅재료는 카본 나노튜브-형성 촉매의 디포지션 전에 섬유 재료에 첨가될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 배리어 코팅은 촉매 디포지션 전에 부분적으로 경화될 수 있다. 상기 배리어 코팅 재료는 후속되는 CVD 등의 카본 나노튜브 성장 공정용 탄소 공급원료에 카본 나노튜브-형성 촉매의 노출을 가능하게 하도록 충분히 얇은 두께일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 배리어 코팅 두께는 상기 카본 나노튜브-형성 촉매의 유효 직경보다 작거나 대체적으로 동일하다. 카본 나노튜브-형성 촉매와 상기 배리어 코팅이 일단 제자리에 놓여지면, 배리어 코팅은 완전히 경화될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 배리어 코팅 두께는 배리어 코팅이 상기 촉매 자리에 탄소 공급원료 가스가 접근될 수 있도록 하는 한, 카본 나노튜브-형성 촉매의 유효 직경보다 클 수 있다. 이러한 배리어 코팅은 상기 카본 나노튜브-형성 촉매에 탄소 공급원료의 접촉이 가능하도록 충분히 다공성일 수 있다.

[0118] 이론으로 한정되는 것은 아니지만, 상기 배리어 코팅은 섬유 재료와 카본 나노튜브 사이의 중간층으로서 역할을 할 수 있고, 그리고, 카본 나노튜브가 상기 섬유 재료에 기계적으로 도입될 수 있도록 한다. 배리어 코팅에 의한 이러한 기계적 도입은 또한 섬유 재료가 카본 나노튜브를 체계화하는 플랫폼으로서 역할을 하는 카본 나노튜브의 강한 시스템(robust system)을 제공하며, 또 상기 섬유 재료에 카본 나노튜브의 이로운 물성을 부여한다. 실현되는 배리어 코팅에 의한 기계적 도입의 이점은 상기한 간접 타입 도입과 유사하다. 나아가, 배리어 코팅을 포함하는 이점은 예를 들어, 수분에 노출됨으로 인한 화학적 손상 및/또는 카본 나노튜브 성장을 증진시키기 위해 사용되는 온도에서 섬유 재료의 가열로 인한 어떠한 열적 손상으로부터 섬유 재료를 즉각적으로 보호하는 것이다.

[0119] 상세하게 후술하는 바와 같이, 카본 나노튜브-형성 촉매는 전이 금속 촉매 나노입자로서 카본 나노튜브-형성 촉매를 포함하는 액체 용액으로 제조될 수 있다. 합성된 카본 나노튜브의 직경은 상기한 바와 같이 전이 금속 촉매 나노입자의 크기와 관련된다.

[0120] 카본 나노튜브 합성은 화학증기 증착(CVD)공정 혹은 상승된 온도에서 일어나는 관련된 카본 나노튜브 성장 공정에 기초할 수 있다. 다른 예시적인 카본 나노튜브 성장 공정은 예를 들어, 미세 공동(micro-cavity), 레이저 제거(laser ablation), 화염 합성(flame synthesis), 아크 방전, 및 고압 탄소 모노옥사이드(HiPCO) 합성을 포함한다. 특정한 온도는 촉매 선택에 따른 함수이지만, 전형적으로 약 500℃ 내지 약 1000℃ 범위일 수 있다. 따라서, 카본 나노튜브 합성은 카본 나노튜브 성장을 지지하기 위해 섬유 재료를 상기한 범위의 온도로 가열하는 것을 포함한다.

[0121] 일부 실시형태에서, 그 후, 촉매-적재된 섬유 재료상에서의 CVD-증진된(CVD-promoted) 카본 나노튜브 성장이 수행된다. CVD 공정은 예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌 및/또는 에탄올과 같은 탄소-함유 공급원료 가스에 의해 증진될 수 있다. 상기 카본 나노튜브 성장 공정은 일반적으로 비활성 가스(질소, 아르곤, 헬륨)를 제1 캐리어 가스로서 사용한다. 상기 탄소-함유 공급원료는 전체 혼합물의 약 0% 내지 약 15%의 범위로 전형적으로 제공된다. CVD 성장을 위한 실질적으로 비활성인 분위기는 성장 챔버로부터 수분 및 산소의 제거하여 준비될 수 있다.

[0122] 카본 나노튜브 성장 공정에서, 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-성장에 대하여 작용가능한 전이금속 촉매 나노입자 자리에서 성장한다. 강한 플라즈마-형성 전기장의 존재는 나노튜브 성장에 영향을 주도록 임의로 사용될 수 있다. 즉, 성장은 전기장의 방향을 따르는 경향이 있다. 플라즈마 분사 및 전기장의 기하학적 배열을 적절하게 조절함으로써, 수직으로 정렬된 카본 나노튜브(즉, 섬유 재료의 장축에 대하여 수직)가 합성될 수 있다. 특정 조건하에서, 심지어 플라즈마의 부존재에서, 밀접하게-이격된 나노튜브는 카페트 또는 포레스트(숲)를 닮은 카본 나노튜브의 조밀한 어레이(dense array) 결과를 가져오는 실질적인 수직 성장 방향을 유지할 수 있다.

- [0123] 촉매 디포지션(배치) 공정으로 돌아가서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 그 위에 카본 나노튜브를 성장시키기 위한 목적으로 상기 섬유 재료상에 촉매 나노입자층(전형적으로 단일층 이하)을 제공하도록 배치된다. 상기 섬유 재료에 대한 촉매 나노입자 디포지션의 오퍼레이션은 촉매 나노입자 용액을 분사(spraying) 또는 딥 코팅(dip coating)하거나 또는 예를 들어, 플라즈마 공정으로 행하여질 수 있는 기상 증착을 포함하는 다수의 기술로 수행될 수 있다. 그러므로, 일부 실시형태에서, 용매에서 촉매 용액을 형성한 후에, 상기 촉매는 상기 섬유 재료에 상기 용액을 스프레이하거나 혹은 상기 섬유 재료를 상기 용액에 딥 코팅함으로써 또는 스프레이 및 딥 코팅의 조합에 의해 적용될 수 있다. 단독 또는 조합으로 사용되는 어떠한 기술은 1회, 2회, 3회, 4회, 카본 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매 나노입자로 충분히, 균일하게 코팅된 섬유 재료를 제공하는 어떠한 회수까지 적용될 수 있다. 예를 들어, 딥 코팅이 사용되는 경우에, 섬유 재료는 제1 디핑 욕조(dip bath) 내에서의 제1 체류 시간 동안 제1 디핑 욕조 내에 놓여질 수 있다. 제2 디핑 욕조를 사용하는 경우, 상기 섬유 재료는 제2 체류 시간 동안 제2 디핑 욕조 내에 놓여질 수 있다. 예를 들어, 섬유 재료는 디핑 배치형태 및 라인스피드에 따라 약 3초 내지 약 90초 동안 카본 나노튜브-형성 촉매 용액으로 처리될 수 있다. 스프레이 또는 딥 코팅 공정을 적용할 때, 촉매 표면 밀도가 약 5% 표면 피복률(coverage) 미만 내지 약 80% 피복률 정도로 높은 섬유 재료가 얻어질 수 있다. 높은 표면 밀도(예를 들어, 약 80%)에서, 카본 나노튜브-형성 촉매 나노입자는 거의 단일층이다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매를 섬유 재료 상에 코팅하는 공정은 단지 단일층(monolayer)을 형성한다. 예를 들어, 카본 나노튜브-형성 촉매의 스택(stack) 상에서 카본 나노튜브의 성장은 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브의 도입 정도를 약화시킬 수 있다. 다른 실시형태에서, 전이금속 촉매 나노입자는 증발기술(evaporation techniques), 전해 증착기술(electrolytic deposition techniques) 및 금속 유기물, 금속염 또는 기타 기상 수송을 증진시키는 조성물로서 전이금속 촉매를 플라즈마 공급원료 가스에 첨가시키는 것과 같은 이 기술 분야의 기술자에게 알려져 있는 다른 공정을 사용하여 섬유 재료 상에 디포지션될 수 있다.
- [0124] 카본 나노튜브-도입된 섬유 제조방법이 연속되는 것으로 디자인되므로, 스폰가능한 섬유 재료가 딥 코팅 욕조가 공간적으로 분리되어 있는 일련의 욕조에서 딥 코팅될 수 있다. 초기 섬유가 새로 생성되는 연속 공정에서, 예컨대 퍼니스(furnace)에서 새로 형성된 유리 섬유는 새로 형성된 섬유 재료가 충분히 냉각된 다음에, 카본 나노튜브-형성 촉매의 디핑 욕조(dip bath) 또는 분사가 첫번째 단계일 수 있다. 일부 실시형태에서, 새로 형성된 유리 섬유의 냉각은 물의 냉각 분출물(cooling jet)로 행하여질 수 있으며, 상기 물의 냉각 분출물은 여기에 분산된 카본 나노튜브-형성 촉매 입자를 갖는다.
- [0125]
- [0126] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브-형성 촉매의 적용은 섬유를 형성하고, 연속공정에서, 섬유에 카본 나노튜브를 도입하는 경우에, 사이징 적용 대신 행하여질 수 있다. 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 다른 사이징제의 존재하에서 새로 형성된 섬유 재료에 적용될 수 있다. 카본 나노튜브-형성 촉매 및 다른 사이징제의 이러한 동시 적용은 카본 나노튜브 도입을 확고히 하기 위해, 상기 섬유 재료와의 접촉표면에 상기 카본 나노튜브-형성 촉매를 제공할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 초기의(nascent) 섬유에 분사코팅 혹은 딥 코팅(dip coating)으로 적용될 수 있으며, 이 때, 섬유 재료는 예를 들어, 어닐링 온도(annealing temperature)에 가까운 온도 혹은 그 보다 낮은 온도에서 완전히 유연한(soften) 상태이며, 따라서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 섬유 재료의 표면에 조금 임베디드(embedded)된다. 예를 들어, 카본 나노튜브-형성 촉매를 뜨거운 섬유 재료에 위치시키는 경우에, 나노입자의 융합 및 카본 나노튜브 특성(예를 들어, 직경) 제어의 손실을 초래하는 카본 나노튜브-형성 촉매의 융점 초과가 되지 않도록 주의하여야 한다.
- [0127] 카본 나노튜브-형성 촉매 용액은 어떠한 d-블록 전이금속인 전이금속 나노입자 용액일 수 있다. 더욱이, 상기 나노입자는 d-블록 금속의 합금 및 비합금 혼합물을 원소형태, 염 형태, 및 이들의 혼합물로 포함할 수 있다. 이러한 염 형태는 옥사이드, 카바이드, 및 니트라이드(nitrides), 아세테이트(acetates), 니트레이트(nitrates) 등을 포함하며, 이로써 제한하는 것은 아니다. 비제한적인 예시적인 전이금속 나노입자로는 예를 들어, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, 및 Ag, 그리고 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 이러한 카본 나노튜브-형성 촉매는 카본 나노튜브-형성 촉매를 섬유 재료에 직접 적용 또는 도입함으로써 섬유 재료 상에 배치된다. 많은 나노입자 전이금속 촉매는 예를 들어, Ferrotec Corporation (베드포드, 뉴햄프셔)를 포함하는, 다양한 공급업체로부터 용이하게 상업적으로 입수할 수 있다.

- [0128] 카본 나노튜브-형성 촉매를 상기 섬유 재료에 적용하는데 사용되는 촉매 용액은 카본 나노튜브-형성 촉매가 전역에 걸쳐 균일하게 분산되도록 하는 어떠한 통상의 용매일 수 있다. 이러한 용매로는 물, 아세톤, 헥산, 이소프로필 알코올, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란(THF), 시클로헥산 또는 용매에 카본 나노튜브-형성 촉매 나노입자의 적절한 분산을 생성하는 제어된 극성을 갖는 어떠한 다른 용매를 포함할 수 있으며, 이로써 제한되는 것은 아니다. 촉매 용액에서 카본 나노튜브-형성 촉매의 농도는 촉매 대 용매가 약 1:1 내지 약 1:10,000의 범위일 수 있다.
- [0129] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브-형성 촉매를 섬유 재료에 적용한 다음에, 섬유 재료는 연화 온도(softening temperature)로 임의로 가열될 수 있다. 상기 단계는 카본 나노튜브-형성 촉매가 섬유 재료 표면에 임베딩되는 것을 도와서, 시드 성장(seeded growth)을 조장하고 촉매가 성장하는 카본 나노튜브의 리딩 에지(leading edge)의 끝 부분(tip)에 부유(floating)되는 팁 성장(tip growth)을 방지한다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매가 섬유 재료에 배치된 후에, 섬유 재료의 가열은 약 500℃ 내지 1000℃의 온도일 수 있다. 또한, 카본 나노튜브 성장에 사용될 수 있는 이러한 온도로의 가열은 섬유 재료에 미리-존재하는 어떠한 사이징제가 제거되도록 하여, 카본 나노튜브-형성 촉매가 섬유 재료에 직접 디포지션되도록 한다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 또한, 가열하기 전에 사이징 코팅의 표면에 위치될 수 있다. 상기 가열 단계는 섬유 재료의 표면에 배치되어 있는 카본 나노튜브-형성 촉매는 남겨두고, 사이징제를 제거하기 위해 사용될 수 있다. 이들 온도로의 가열은 카본 나노튜브 성장을 위한 탄소-함유 공급원료의 도입 전에 혹은 도입과 실질적으로 동시에 행하여질 수 있다.
- [0130] 일부 실시형태에서, 섬유 재료에 카본 나노튜브를 도입하는 방법은 섬유 재료로부터 사이징제를 제거하는 단계, 사이징 제거 후에, 카본 나노튜브-형성 촉매를 상기 섬유 재료에 적용하는 단계, 상기 섬유 재료를 적어도 약 500℃로 가열하는 단계, 및 상기 섬유 재료 상에서 카본 나노튜브를 합성하는 단계를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브-도입 공정의 오퍼레이션은 섬유 재료로부터 사이징을 제거하는 단계, 상기 섬유 재료에 카본 나노튜브-형성 촉매를 적용하는 단계, 카본 나노튜브-합성 온도로 상기 섬유 재료를 가열하는 단계 및 상기 촉매-적재된 섬유 재료에 카본 플라즈마를 분사하는 단계를 포함한다. 따라서, 상업적 섬유 재료가 사용되는 경우에, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성하기 위한 공정은 상기 섬유 재료상에 촉매 나노입자를 배치하기 전에, 상기 섬유 재료로부터 사이징을 제거하는 별도의 단계를 포함할 수 있다. 만약, 일부 상업적인 사이징제가 존재하면, 이는 카본 나노튜브-형성 촉매와 섬유 재료의 표면 접촉을 막고 섬유 재료로의 카본 나노튜브의 도입을 억제할 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 성장 조건에서 사이징 제거가 확실시되는 경우에, 사이징 제거는 카본 나노튜브 형성 촉매의 디포지션 후에 그러나, 카본-함유 공급원료 가스를 제공하기 직전에 또는 카본-함유 공급원료 가스를 공급하는 도중에 행하여질 수 있다.
- [0131] 카본 나노튜브 합성 단계는 카본 나노튜브를 형성하는 다양한 기술을 포함할 수 있으며, 이로써 제한하는 것은 아니지만, 미세 공동(micro-cavity), 열 또는 플라즈마-증강된 CVD 기술, 레이저 제거(laser ablation), 아크 방전, 화염합성(flame synthesis) 및 고압 탄소 모노옥사이드(HiPCO)를 포함한다. CVD 도중에, 특히, 그 위에 배치된 카본 나노튜브-형성 촉매를 갖는 사이즈된(sized) 섬유 재료가 직접 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 어떠한 통상적인 사이징제가 카본 나노튜브 합성 도중에 제거될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 다른 사이징제가 제거되지 않지만, 카본-함유 공급 가스가 사이징을 통해 확산(diffusion)되므로 카본 나노튜브 합성 및 섬유 재료에 대한 도입을 방해하지 않는다. 일부 실시형태에서, 아세틸렌 가스가 이온화되어 카본 나노튜브 성장을 위한 저온 카본 플라즈마(cold carbon plasma)의 분출물(jet)을 생성할 수 있다. 상기 플라즈마는 촉매-적재된(catalyst-laden) 섬유 재료로 향한다. 따라서, 일부 실시형태에서, 섬유 재료 상에서의 카본 나노튜브의 합성은 (a) 카본 플라즈마를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 섬유 재료 상에 배치된 촉매 상에 상기 카본 플라즈마가 향하도록 하는 단계(directing)를 포함한다. 성장된 카본 나노튜브의 직경은 카본 나노튜브-형성 촉매의 크기에 의해 영향을 받는다. 일부 실시형태에서, 상기 사이즈된(sized) 섬유 재료는 약 550℃ 내지 약 800℃로 가열되어 카본 나노튜브 합성을 용이하게 한다. 카본 나노튜브 성장을 개시하기 위해, 2가지 이상의 가스가 반응기 내로 흘러 보내진다: 비활성 캐리어 가스(예를 들어, 아르곤, 헬륨, 또는 질소) 및 탄소-함유 공급원료 가스(예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 또는 메탄). 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-형성 촉매 자리에서 성장한다.

- [0132] 일부 실시형태에서, CVD 성장 공정은 플라즈마-증강될 수 있다. 플라즈마는 상기 성장 공정 중에 전기장을 제 공함으로써 발생될 수 있다. 이들 조건하에서 성장된 카본 나노튜브는 전기장의 방향을 따를 수 있다. 따라서, 반응기의 기하학적 구조를 조절함으로써, 수직으로 정렬된 카본 나노튜브가 성장될 수 있으며, 여기서, 카본 나노튜브는 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 수직이다(즉, 방사상 성장(radial growth)). 일부 실시형태에서, 플라즈마는 대략 상기 섬유 재료에 대한 방사상 성장이 일어나도록 하기 위해 요구되지 않는다. 테이프, 매트, 패브릭(직물, fabrics), 플라이 등과 같은 구별되는 면을 갖는 섬유 재료에 대하여, 카본 나노튜브-형성 촉매가 상기 섬유 재료의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다. 따라서, 이러한 조건에서, 카본 나노튜브가 상기 섬유재료의 일면 또는 양면에서 또한 성장될 수 있다.
- [0133] 상기한 바와 같이, 카본 나노튜브 합성은 스폴가능한 길이의 섬유 재료에 카본 나노튜브를 도입하는 연속 공정을 제공하기에 충분한 속도로 행하여진다. 다수의 장치 형태가 하기에 예시하는 이러한 연속 합성을 용이하게 할 수 있다.
- [0134] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료는 "모든 플라즈마(all plasma)" 공정에서 제조될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 섬유 재료는 다수의 플라즈마-매개 단계(plasma-mediated steps)를 통과하여 최종 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 형성한다. 플라즈마 공정의 첫 번째는 섬유 표면의 개질 단계를 포함할 수 있다. 이는 상기한 바와 같이, 촉매 디포지션을 용이하게 하기 위해 섬유 재료의 표면을 "거칠게 하는(roughing)" 플라즈마 공정이다. 또한, 상기한 바와 같이, 표면 개질은 이로써 제한하는 것은 아니지만, 아르곤, 헬륨, 산소, 암모니아, 수소 및 질소를 포함하는 다양한 다른 가스 중 어떠한 하나 이상의 플라즈마를 사용하여 달성될 수 있다.
- [0135] 표면개질 후에, 상기 섬유 재료는 촉매 적용 처리된다. 현재의 모든-플라즈마 공정에서, 상기 단계는 섬유 재료에 카본 나노튜브-형성 촉매를 배치(디포지션)하는 플라즈마 공정이다. 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 상기한 바와 같이, 전형적으로 전이금속이다. 상기 전이금속 촉매는 형태가 제한되지 않는 전구체로서 플라즈마 공급원료 가스에 첨가될 수 있으며, 이로는 예를들어, 액체자석(ferrofluid), 금속 유기물, 금속염, 이들의 혼합물 또는 기상 이송을 증진시키는 적합한 어떠한 다른 조성물을 포함한다. 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 진공 또는 비활성 분위기의 어떠한 것도 요구되지 않는 주위 환경의 실온에서 적용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 섬유 재료는 촉매 적용 전에 냉각될 수 있다.
- [0136] 모든-플라즈마 공정(all-plasma process)을 지속시킴으로써, 카본 나노튜브 합성이 카본 나노튜브-성장 반응기에서 일어난다. 카본 나노튜브 성장은 플라즈마-증강된 화학 증기 증착을 사용하여 달성될 수 있으며, 여기서, 카본 플라즈마가 촉매-적재된 섬유상에 분사된다. 카본 나노튜브 성장은 상승된 온도(촉매에 따라 다르지만, 전형적으로 약 500℃ 내지 약 1000℃ 범위)에서 일어나기 때문에, 상기 촉매-적재된 섬유는 카본 플라즈마에 노출되기 전에 가열될 수 있다. 카본 나노튜브 도입 공정에서, 섬유 재료는 유연하게(softening)될 때까지 임의로 가열될 수 있다. 가열 후에, 상기 섬유 재료는 카본 플라즈마를 쉽게 수용한다. 카본 플라즈마는 예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 등과 같은 탄소-함유 공급원료 가스를 상기 가스를 이온화시킬 수 있는 전기장을 통해 통과시킴으로써 발생될 수 있다. 상기 저온 카본 플라즈마(cold carbon plasma)는 스프레이 노즐을 통해, 섬유 재료로 향한다. 상기 섬유 재료는 플라즈마를 수용하기 위해서 상기 스프레이 노즐의 약 1센티미터 이내와 같이, 상기 스프레이 노즐에 매우 근접하여 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 히터가 상기 플라즈마 스프레이어에서 상기 섬유 재료의 상부에 배치되어 상기 섬유 재료의 상승된 온도를 유지시킬 수 있다.
- [0137] 연속적인 카본 나노튜브 합성의 다른 배열은 섬유 재료상에서의 직접적인 카본 나노튜브의 합성 및 성장을 위한 특별한 직사각형의 반응기를 포함한다. 상기 반응기는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료를 생성하는 연속적인 인-라인(in-line) 공정에 사용하도록 디자인될 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브는 멀티-영역 반응기(multi-zone reactor)에서, 대기압 및 약 550℃ 내지 약 800℃ 범위의 상승된 온도에서 CVD 공정에 의해 성장된다. 상기 카본 나노튜브 합성이 대기압에서 일어난다는 사실이 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브 도입을 위한

연속 공정라인에 상기 반응기를 포함시키는 것을 용이하게 하는 요인이다. 이러한 구역 반응기(zone reactor)를 사용하는 인-라인 연속 공정에서의 일관된 다른 이점은 이 기술분야에서 전형적인 다른 공정 및 장치 배열에서의 수 분 (또는 그 이상)과는 달리, 카본 나노튜브 성장이 수 초 내에 일어난다는 것이다.

[0138] 다양한 실시형태에 따른 카본 나노튜브 합성 반응기는 다음의 특징들을 포함한다:

[0139] 직사각형으로 배열된 합성 반응기: 이 기술분야에 알려져 있는 전형적인 카본 나노튜브 합성 반응기의 단면은 원형이다. 여기에는 예를 들어, 역사적인 이유(예를 들어, 실린더형 반응기가 실험실에서 종종 사용됨) 및 편리성 (예를 들어, 유체 역학이 실린더형 반응기에서 모형화하기가 용이하며, 히터 시스템은 원형 튜브(예를 들어, 석영 등)를 쉽게 받아들인다는) 및 제조의 용이성을 포함하는 많은 이유가 있다. 실린더형 관례로부터 출발해서, 본 개시사항은 직사각형의 단면을 갖는 카본 나노튜브 합성 반응기를 제공한다. 이러한 출발 이유는 적어도 다음을 포함한다:

[0140] **1) 반응기 체적의 비효율적인 사용.** 반응기에 의해 처리될 수 있는 많은 섬유 재료는 비교적 평면 (예를 들어, 플랫 테이프(flat tape) 혹은 시트-같은 형태(sheet-like forms), 또는 스프레드 토우(spread tows) 또는 로빙)이기 때문에, 원형 단면은 반응기 체적을 비효율적으로 사용한다. 이러한 비효율성은 실린더형 카본 나노튜브 합성 반응기에 대하여 예를 들어, 다음과 같은 것을 포함하여 몇 가지 단점을 야기한다. a) 충분한 시스템 퍼지(purge) 유지; 증가된 반응기 체적(reactor volume)은 동일한 가스 퍼지 수준을 유지하기 위해 증가된 가스 유속을 요구하며, 그 결과, 개방된 환경에서 카본 나노튜브의 고체적 생성에 대한 비효율성을 야기한다; b) 증가된 탄소-함유 공급원료 가스 유속; 상기 a)에서와 같이, 시스템 퍼지에 대한 비활성 가스 흐름의 상대적인 증가는 증가된 탄소-함유 공급원료 가스의 유속을 요구한다. 예시적인 12K 유리 섬유 로빙의 체적이 직사각형 단면을 갖는 합성 반응기의 총 체적에 비하여 2000배 작은 것으로 여겨진다. 등가의 실린더 반응기(즉, 직사각형 단면 반응기로서 동일한 평면화된 유리 섬유 재료를 수용하는 폭을 갖는 실린더형 반응기)에서, 상기 유리 섬유 재료의 체적은 상기 반응기의 체적 보다 17,500배 작다. CVD와 같은 기상 증착 공정은 전형적으로 압력 및 온도에 의해서만 지배되지만, 체적이 증착(디포지션) 효율에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 직사각형 반응기는 여전히 과도한 체적이며, 이러한 과도한 체적은 원하지 않는 반응을 용이하게 한다. 그러나 실린더형 반응기는 원하지 않는 반응을 용이하게 하도록 이용될 수 있는 체적의 약 8배이다. 이러한 경쟁 반응이 일어날 수 있는 기회의 증가로 인하여, 원하는 반응은 실린더형 반응기에서 더 천천히 효과적으로 일어난다. 이러한 카본 나노튜브의 성장 속도 저하는 연속 성장 공정의 개발에 문제가 된다. 직사각형 반응기 배열의 한 가지 이점은 체적비를 보다 양호하게 하고 반응을 보다 효과적으로 하기 위해, 낮은 높이의 직사각형 챔버를 사용함으로써 반응기 체적을 더욱 감소시킬 수 있다는 것이다. 본 명세서에 개시되어 있는 일부 실시형태에서, 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 상기 합성 반응기를 통과하는 섬유 재료의 총 체적 보다 약 3000배 이하로 크다. 일부 추가적인 실시형태에서, 상기 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 상기 합성 반응기를 통과하는 섬유 재료의 총 체적보다 약 4000배 이하로 크다. 일부 또 다른 실시형태에서, 상기 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 상기 합성 반응기를 통과하는 섬유 재료의 총 체적보다 약 10,000배 미만으로 크다. 또한, 실린더형 반응기를 사용하는 경우에, 직사각형 단면을 갖는 반응기에 비하여, 동일한 흐름 퍼센트를 제공하기 위해, 보다 많은 탄소-함유 공급원료 가스가 요구됨이 주목할 만하다. 일부 다른 실시형태에서, 상기 합성 반응기는 직사각형이 아니라 그와 비슷하며, 원형 단면을 갖는 반응기에 비하여 반응기 체적의 비슷한 감소를 제공하는, 다변형 형태의 단면을 갖는 것으로 이해되어야 한다; c) 문제가 있는 온도 분포; 비교적 작은 직경의 반응기가 사용되는 경우에, 챔버의 중심부에서 그 벽으로의 온도 구배가 최소화되지만, 상업적 규모의 제조를 위해 사용되는 것처럼 사이즈가 커질수록 온도 구배가 증가한다. 온도 구배는 섬유 재료를 가로질러 제품 품질 변화를 가져온다(즉, 제품 품질은 반경 위치의 함수로서 달라진다). 상기 문제는 직사각형 단면을 갖는 반응기를 사용하는 경우에 실질적으로 방지된다. 특히, 평면 기재(planar substrate)가 사용되는 경우에, 기재의 크기가 증가함에 따라, 반응기 높이가 일정하게 유지될 수 있다. 특히, 상기 반응기의 상부와 하부의 온도 구배는 본질적으로 무시될 수 있으며, 그 결과, 열 문제 및 이로 인한 결과로 나타나는 제품 품질 변화가 방지된다.

[0141] **2) 가스 도입.** 관형 퍼니스(tubular furnaces)가 이 기술분야에서 일반적으로 사용되기 때문에, 전형적인 카본

나노튜브 합성 반응기는 가스를 일 말단에서 도입하고, 그리고, 반응기를 통해 다른 말단에서 인출된다. 본 명세서에 기술된 일부 실시형태에서, 가스는 상기 반응기의 중심부 또는 타겟 성장 구역에 대칭적으로, 상기 반응기의 측면을 통해 또는 상부 및 하부 플레이트를 통해 도입된다. 유입되는 공급원료 가스가 카본 나노튜브 성장이 가장 활발한 곳인 상기 시스템의 가장 뜨거운 위치에 연속적으로 보충되기 때문에, 전반적인 카본 나노튜브 성장속도가 향상된다.

[0142] 구역제(Zoning). 상대적으로 냉각된 퍼지구역(cool purge zones)을 제공하는 챔버는 직사각형 합성 반응기의 양 말단으로 부터 신장한다. 출원인은 뜨거운 가스가 외부 환경(즉, 직사각형 반응기의 외부)과 혼합되면, 섬유 재료의 저하를 증가시키는 것으로 판단하였다. 상기 냉각 퍼지구역은 내부 시스템과 외부 환경 사이의 완충(buffer)을 제공한다. 이 기술분야에 알려져 있는 카본 나노튜브 합성 반응기 배열은 전형적으로 상기 기체가 조심스럽게(그리고 서서히) 냉각될 것을 필요로 한다. 본 발명의 직사각형 카본 나노튜브 성장 반응기의 배출구에서 상기 냉각 퍼지 구역은 연속적인 인-라인 공정에서 필요한, 단시간 내의 냉각을 달성한다.

[0143] 비접촉, 가열된-벽, 금속 반응기: 일부 실시형태에서, 가열된-벽을 갖는 금속 반응기(예를 들어, 스테인리스 스틸)가 사용된다. 금속 및 특히 스테인리스 스틸은 탄소 디포지션(즉, 그을음 및 부산물 형성)에 훨씬 민감하기 때문에, 상기 타입의 반응기의 사용은 직관에 반하는 것으로 보일 수 있다. 그러므로, 카본 나노튜브 합성 반응기로는 대부분 석영 반응기를 사용하며, 이는 탄소 부착이 적고, 석영이 청소하기 용이하며, 석영은 간단한 관찰을 용이하게 하기 때문이다. 그러나, 출원인은 스테인리스 스틸 상의 증가된 그을음 및 탄소 디포지션은 더 일정하고, 효과적이며, 더 빠르고, 안정한 카본 나노튜브 성장 결과를 가져온다는 것을 관찰하였다. 이론으로 한정하는 것은 아니지만, 대기 분위기 운전과 결합하여, 반응기에서 일어나는 CVD 공정은 확산이 제한된다. 즉, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 "과공급(overfed)"으로, (상기 반응기가 부분적인 진공하에서 작동되는 경우에 비하여) 상대적으로 보다 높은 분압으로 인해 너무 많은 탄소가 반응기 시스템에서 이용할 수 있게 된다. 결과적으로, 개방 시스템에서는 -특히 깨끗한 개방 시스템에서- 너무 많은 탄소가 카본 나노튜브-형성 촉매 입자에 부착될 수 있으며, 이는 시스템의 카본 나노튜브의 합성 능력을 떨어뜨린다. 일부 실시형태에서, 금속 반응기 벽에 디포지트된 그을음으로 금속 반응기가 "지저분한(dirty)" 경우에, 직사각형 반응기를 의도적으로 운전한다. 일단 탄소가 반응기 벽에 단일층으로 디포지트되면, 탄소는 탄소 위에 쉽게 부착할 것이다. 이용가능한 탄소의 일부가 이러한 메카니즘으로 인해 "중단(withdrawn)"되면, 나머지 탄소 공급원료가 라디칼의 형태로 촉매를 피독시키지 않는 속도로 카본 나노튜브-형성 촉매와 반응한다. 연속 공정에서 개방되면, "깨끗하게(cleanly)" 운전되는 현존하는 시스템은 낮은 성장 속도로 한층 낮은 생성물로 카본 나노튜브 생성할 것이다.

[0144] 카본 나노튜브 합성을 상기한 바와 같이 "지저분하게" 행하는 것이 일반적으로 유리하지만, 그럼에도 불구하고, 장치의 특정 부위 (예를 들어, 가스 매니폴드 및 유입구)는 그을음이 폐색을 야기하는 경우에, 카본 나노튜브 성장 공정에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 카본 나노튜브 성장 반응 챔버의 이러한 영역을 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 또는 MgO와 같은 그을음 방지 코팅으로 보호할 수 있다. 실제, 장치의 이러한 부분은 이러한 그을음 억제 코팅으로 덮-코팅될 수 있다. INVAR는 보다 높은 온도에서 적절한 코팅의 접착을 보장하고, 중요한 구역에 그을음이 상당히 생성되는 것을 방지하는, 유사한 CTE(열팽창 계수)를 갖는 것으로서, INVAR®와 같은 금속은 이러한 코팅으로 사용될 수 있다.

[0145] 조합된 촉매 환원 및 카본 나노튜브 합성. 본 명세서에 기재된 카본 나노튜브 합성 반응기에서, 촉매 환원 및 카본 나노튜브 성장 모두가 상기 반응기내에서 일어난다. 별개의 조작으로 수행되면, 상기 환원단계는 연속 공정에서 사용하기에 충분한 시간 동안 수행될 수 없기 때문에 중요하다. 이 기술분야에서 알려져 있는 전형적인 공정에서, 환원단계는 전형적으로 1-12시간 동안 수행된다. 탄소-함유 공급원료 가스가, 실린더형 반응기를 사용하는 이 기술 분야에서 전형적인 바와 같이, 말단이 아니라, 적어도 부분적으로 반응기의 중심으로 도입된다는 사실로 인하여, 본 발명에 따라 두 오퍼레이션이 모두 반응기에서 일어난다. 상기 환원공정은 섬유 재료가 가열된 구역에 유입됨에 따라 일어난다. 이 점에서, 상기 가스가 (수소 라디칼 상호 반응을 통해) 촉매 환원(reducing) 전에, 벽과 반응하고, 냉각될 시간을 갖는다. 이것이 상기 환원(reduction)이 일어나는 전이 영역(transition region)이다. 상기 시스템의 가장 뜨거운 등온 구역에서 카본 나노튜브 성장이 일어나며, 상기 반

응기의 중심에 인접한 가스 도입구 근처에서 가장 빠른 성장 속도가 된다.

[0146] 일부 실시형태에서, 예를 들어, 토우 혹은 로빙을 포함하는 느슨하게 연계된 섬유 재료가 사용되는 경우에 (예를 들어 유리 로빙), 상기 연속 공정은 토우 혹은 로빙의 스트랜드 및/또는 필라멘트를 펼치는 단계를 포함할 수 있다. 그러므로, 토우 또는 로빙이 풀어짐(unspool)에 따라 예를 들어, 진공계 섬유 펼침 시스템(spreading system)을 사용하여 펼칠 수 있다. 상대적으로 스티프(stiff)할 수 있는 사이즈된(sized) 유리 섬유 재료를 사용하는 경우에, 섬유 펼침을 용이하게 하기 위해 상기 로빙을 "유연(soften)" 하게 하도록 추가적인 가열이 행해질 수 있다. 개별적인 필라멘트를 포함하는 상기 펼쳐진 섬유는 필라멘트의 전체 표면적을 노출시키기에 충분하도록 펼쳐질 수 있으며, 그리하여 이후의 공정 단계에서 상기 로빙이 보다 효과적으로 반응될 수 있게 한다. 예를 들어, 펼쳐진 토우 또는 로빙은 상기한 바와 같이, 플라즈마 시스템을 구성하는 표면처리 단계를 통과할 수 있다. 거칠게된, 펼쳐진 섬유(spread fibers)는 카본 나노튜브-형성 촉매 덩어리를 통과할 수 있다. 그 결과는 표면에 방사상으로 분포된 촉매 입자를 갖는 유리 로빙 섬유이다. 상기 로빙의 촉매-적재된 로빙 섬유는 그 후에 대기압 CVD 또는 플라즈마 증강된-CVD 공정을 통한 흐름이 카본 나노튜브를 초당 수 미크론 정도의 고속으로 합성하는데 사용되는 상기한 직사각형 챔버와 같은 적합한 카본 나노튜브 성장 챔버로 도입된다. 이제, 방사상으로 정렬된 카본 나노튜브를 갖는 상기 로빙 섬유는 카본 나노튜브 성장 반응기에서 배출된다.

[0147] 상기 개략적인 공정에 기술한 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료의 합성에 이어, 그 후에, 섬유 재료에 도입된 카본 나노튜브는 실질적으로 평행한 방식으로 재배향(reorientation) 및 가교결합될 수 있다. 그 후에, 추가적인 카본 나노튜브는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 상에서 성장될 수 있으며, 상기 추가적인 카본 나노튜브는 마찬가지로 실질적으로 평행한 방식으로 재배향 및 가교결합될 수 있다. 다양한 실시형태에서, 상기 도입된 카본 나노튜브의 재배향 및 가교결합 오퍼레이션 및 추가적인 카본 나노튜브의 성장, 재배향 및 가교결합은 초기의 카본 나노튜브 도입 공정과 작동적으로 결합될 수 있다. 이러한 공정은 도 5에 개략적으로 낸다.

[0148] 도 5는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브를 갖는 카본 나노튜브-도입된 섬유 재료 합성에 사용되는 개략적이고 예시적인 연속 시스템(500)을 나타낸다. 연속 시스템(500)은 처음의 카본 나노튜브 도입 스테이션(501)을 포함하며, 카본 나노튜브 도입 스테이션(501)은 섬유 재료에 카본 나노튜브를 도입하도록 상기한 어떠한 다양한 실시형태에 따라 작동된다. 카본 나노튜브 도입 스테이션(501)에서 배출시에, 상기 섬유 재료는 가교결합 스테이션(502)에 유입되어 적어도 일부의 도입된 카본 나노튜브와 가교결합을 형성한다. 다양한 실시형태에서, 가교결합 스테이션(502)은 상기한 바와 같은 가교결합제(예를 들어, 가교결합 중합체)를 포함하는 욕조(bath)일 수 있다. 그 후에, 상기 섬유 재료는 재정렬 스테이션(realignment station)(503)에 유입되고, 재정렬 스테이션(503)에서 상기 가교결합된 카본 나노튜브는 상기 섬유 재료의 장축에 대하여 실질적으로 평행하게 정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 형성하도록 재정렬된다. 실제, 섬유 재료에 대하여 인발력(drawing force)을 가하는 용매가 사용되면, 어느 정도의 정렬은 가교결합 스테이션(502)에서 일어날 수 있다. 나아가, 원하는 정도의 정렬을 달성하기 위해서, 연속 시스템(500)은 다수의 가교결합 스테이션(502) 및/또는 재정렬 스테이션(503)을 임의로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연속 시스템(500)은 원하는 정도의 카본 나노튜브 정렬을 달성하도록 둘 이상의 재정렬 스테이션(503)을 임의로 포함할 수 있다. 둘 이상의 재정렬 스테이션(503)이 사용되는 경우에, 다른 재정렬 절차가 사용될 수 있다.

[0149] 섬유 재료에 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층을 갖는 섬유 재료를 형성한 후에, 상기 섬유 재료는 촉매 나노입자 디포지션 스테이션(504)을 통과한다. 촉매 나노입자의 디포지션은 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에 촉매 나노입자가 디포지트되도록 상기한 바와 같이 일어날 수 있다. 촉매 나노입자 디포지션 스테이션(504)에서 배출시에, 상기 섬유 재료는 카본 나노튜브 성장 시스템(505)에 유입된다. 카본 나노튜브가 배리어 코팅 혹은 섬유 재료상에서 직접 성장되기 보다는 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브 층에서 성장되는 것을 제외하고는, 카본 나노튜브 성장 시스템(505)은 카본 나노튜브 도입 시스템(501)과 실질적으로 동일한 방식으로 작동한다. 카본 나노튜브 성장 시스템(505)에서 카본 나노

튜브가 성장한 후에, 상기 섬유 재료는 가교결합 스테이션(506) 및 재정렬 스테이션(507)을 통과하며, 이들 스테이션에서는 상기한 스테이션(502 및 503)과 유사하게 작동한다.

[0150] 재정렬 스테이션(507)에서 배출된 후에, 섬유 재료에 계속해서 추가적인 카본 나노튜브를 성장시키기 위해 연속 시스템(500)이 사용될 수 있다. 이러한 목적에서, 상기 섬유 재료는 촉매 나노입자 디포지션 스테이션(504), 카본 나노튜브 성장 시스템(505), 가교결합 스테이션(506) 및 재정렬 스테이션(507)을 다시 통과할 수 있다. 이들 구성요소는 연속 시스템(500)에서 연속하여 중복될 수 있거나 혹은 연속 시스템(500)은 이들 구성요소를 통하여 상기 섬유 재료를 임의로 통과시키는 것을 여러 번 행할 수 있다. 촉매 나노입자는 섬유 재료에서 추가적인 카본 나노튜브를 성장시키기 전에, 섬유 재료를 임의의 촉매 제거 스테이션(509)에 통과시켜서 섬유 재료로부터 제거될 수 있다. 일 실시형태에서, 촉매 제거 스테이션(509)은 촉매 나노입자 제거에 적합한 하나 이상의 산 욕조(acid bath)를 사용할 수 있다.

[0151] 바람직한 양의 추가적인 카본 나노튜브가 섬유 재료상에서 성장되면, 섬유 재료는 섬유 수취 보빈(fiber uptake bobbin)(510)에서 스펀, 맨드릴 혹은 유사한 와인더(winder)에 권취된다. 다수의 섬유가 연속 시스템(500)에서 섬유에서 성장된 카본 나노튜브를 갖는 경우에, 상기 시스템은 임의의 섬유 번들러(508)를 추가로 포함하며, 임의의 섬유 번들러(508)는 개개의 필라멘트를 상기한 바와 같이, 고차(higher order) 섬유 재료로 권취한다.

[0152] 본 발명의 다양한 실시형태의 활동에 실질적인 영향을 미치지 않는 변형이 본 명세서에 제공되는 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해된다. 따라서, 다음의 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며 이로써 본 발명의 제한하는 것은 아니다.

[0153] 실시예 1: 카본 나노튜브에 대한 탄소 섬유 재료의 도입, 그 후의 재정렬 및 가교결합되는 연속 공정.

[0154] 본 실시예에서, 텍스 값(tex value) 793의 34-700 12K 사이즈되지 않은 탄소 섬유 토우(Grafil Inc., 샤크라멘토, 캘리포니아)가 카본 나노튜브 도입에 대한 섬유 재료로 사용되었다. 상기 탄소 섬유 토우에서 개개의 필라멘트는 약 7 μm 의 직경을 갖는다. 카본 나노튜브 도입, 재정렬 및 가교결합은 상기 도 5에 도시된 것과 유사한 연속 시스템을 사용하여 행하여졌다. 본 실시예에서, 카본 나노튜브 한층이 탄소 섬유상에서 성장되었다.

[0155] 도 5에 나타난 바와 같이, 카본 나노튜브 도입 시스템(501)은 카본 나노튜브를 탄소 섬유 기재에 도입하는데 사용되었다. 카본 나노튜브 도입 시스템(501)에 유입하기 전에, 촉매 나노입자 및 배리어 코팅이 역순으로 적용되었다. 즉, 섬유 재료가 스프레더 스테이션(spreader station) (도시되지 않음)에서 충분히 펼쳐진(spread) 후에, 상기 촉매 나노입자가 다수의 디핑 욕조(dip bath)를 경유하여 상기 섬유 재료상에 코팅되었으며, 디핑 욕조에는 3000 대 1의 체적 희석비율로 hexan으로 희석된 'EFH-1' 용액(Ferrotec Corporation, Bedford, NH)이 사용되었다. 그 후, 40 대 1의 체적 희석비율로 isopropanol 알코올로 희석된 'Accuglass T-11 Spin-On Glass'(Honeywell International Inc., 모리스타운, 뉴저지)가 배리어 코팅으로 디핑 욕조에 의해 적용되었다. 그 후에, 베이커 오븐에서의 건조를 행하였다. 대기압 CVD에 의한 카본 나노튜브의 성장이, 본 명세서에 기술된 바와 같이, 24 인치의 성장 구역을 갖는 직사각형 반응기에서 행하여졌다. 총 가스 흐름중 98%는 비활성 가스(질소)였으며, 나머지 2.0%는 탄소 공급원료(에틸렌) 이었다. 상기 탄소 섬유 토우는 1.5 feet/min의 속도로 상기 반응기를 통해 연신(drawn)되었으며, 여기서 성장 구역은 700°C로 유지되었다. 결과물인 도입된 카본 나노튜브 길이가 $\sim 10 \mu\text{m}$ 였다.

[0156] 그 후, 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유 토우는 가교결합 스테이션(502)을 통해 당겨지며, 상기 가교결합 스테이션(502)은 KENTERA (Zyve Performance Materials, 콜롬버스, 오하이오)가 물로 체적으로 물 100부 대 KENTERA 1부의 희석비율로 희석된 것을 포함하는 디핑 욕조로 구성된다. 상기 탄소 섬유에 도입되는 가교결합

된 카본 나노튜브가 얻어졌다.

[0157] 그 후, 가교결합된 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유 토우는 재정렬 스테이션(503)을 통과하며, 재정렬 스테이션(503)에, 섬유 축 방향으로 평행하게 정렬된 카본 나노튜브가 테이퍼된 다이로 부터 시작되는 기계적 재정렬에 의해 도입되었다. 가교결합 스테이션으로부터의 과도한 용액이 다이를 통과하는 경우에 섬유 재료로 부터 또한 강제적으로 퇴출되므로, 궁극적으로, 재정렬 메카니즘은 또한 화학적 공정 및 기계적 공정 모두를 포함하였다. 상기 작용의 전단력 또한, 상기 재정렬에 기여하였다.

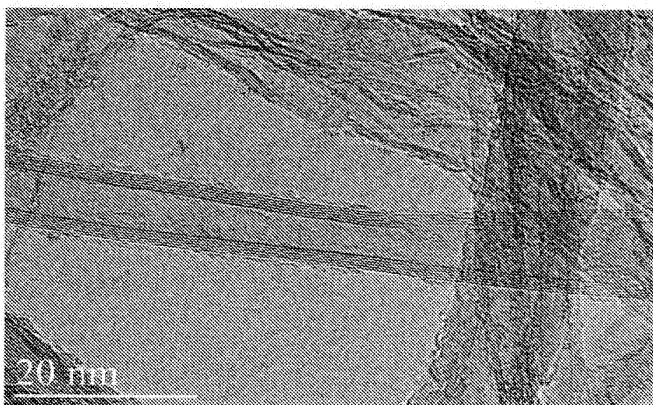
[0158] 본 실시예에서 단지 한 층의 카본 나노튜브만이 성장되었으므로, 부가적인 촉매 나노입자의 디포지션 및 부가적인 카본 나노튜브의 성장은 제외되었다. 따라서, 본 실시예에서, 정렬되고, 가교결합된 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유 토우는 그 후에, 섬유 번들러(508)를 통과하여 개개의 필라멘트가 작은 크기의 토우로 재결합되고, 후속적으로 섬유 수취 보빈(510)을 사용하여 스펀에 권취되었다.

[0159] 도 6A - 6D은 탄소 섬유 재료 표면에서 성장된 바와 같이, 실질적으로 수직으로-정렬된 카본 나노튜브(도 6A) 및 실질적으로 수직으로-정렬된 카본 나노튜브의 재정렬 후에 탄소 섬유 재료 표면에 실질적으로 평행하게-정렬된 카본 나노튜브(도 6B - 6D)를 나타내는 일련의 대표적인 SEM 이미지를 나타낸다. 도 6C 및 6D은 실질적으로 평행하게-정렬되고, 도입된 카본 나노튜브의 고해상도 이미지를 나타낸다. 본 실시예에 따라 제조된 카본 나노튜브-도입된 탄소 섬유는 미처리된 섬유 재료에 비하여 ~ 45%의 인장 강도 향상을 나타내었다.

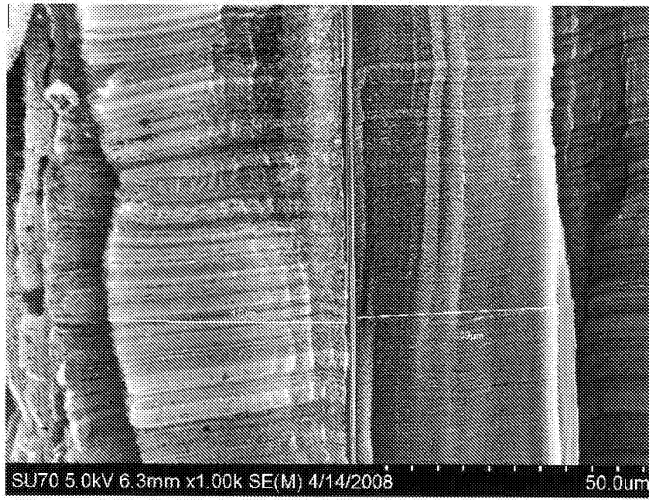
[0160] 본 발명은 비록 개시된 실시형태와 관련하여 기재되었으나, 이 기술분야에서 숙련된 자들은 이들은 단지 본 발명의 예시임을 용이하게 이해할 것이다. 다양한 변형이 본 발명의 범위내에서 제조될 수 있음이 이해되어야 한다.

도면

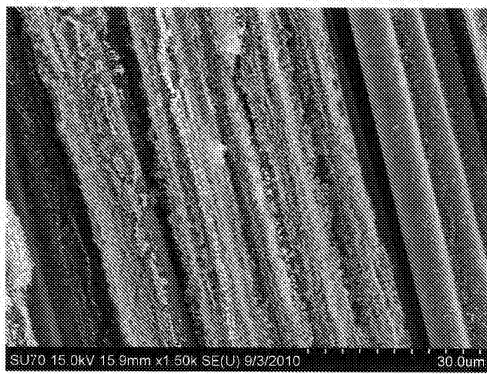
도면1



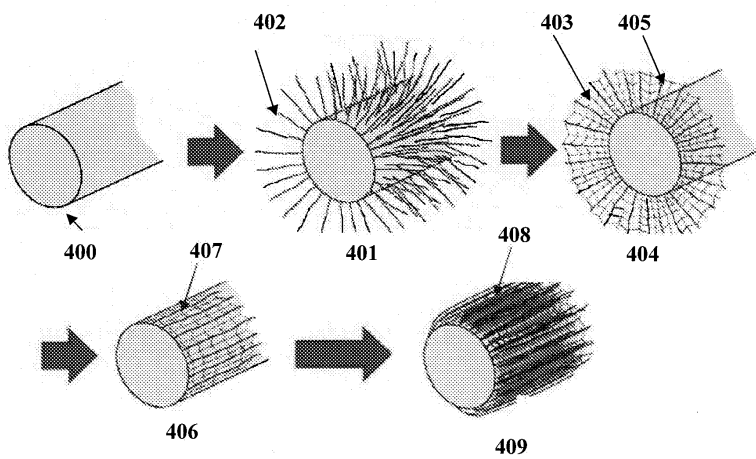
도면2



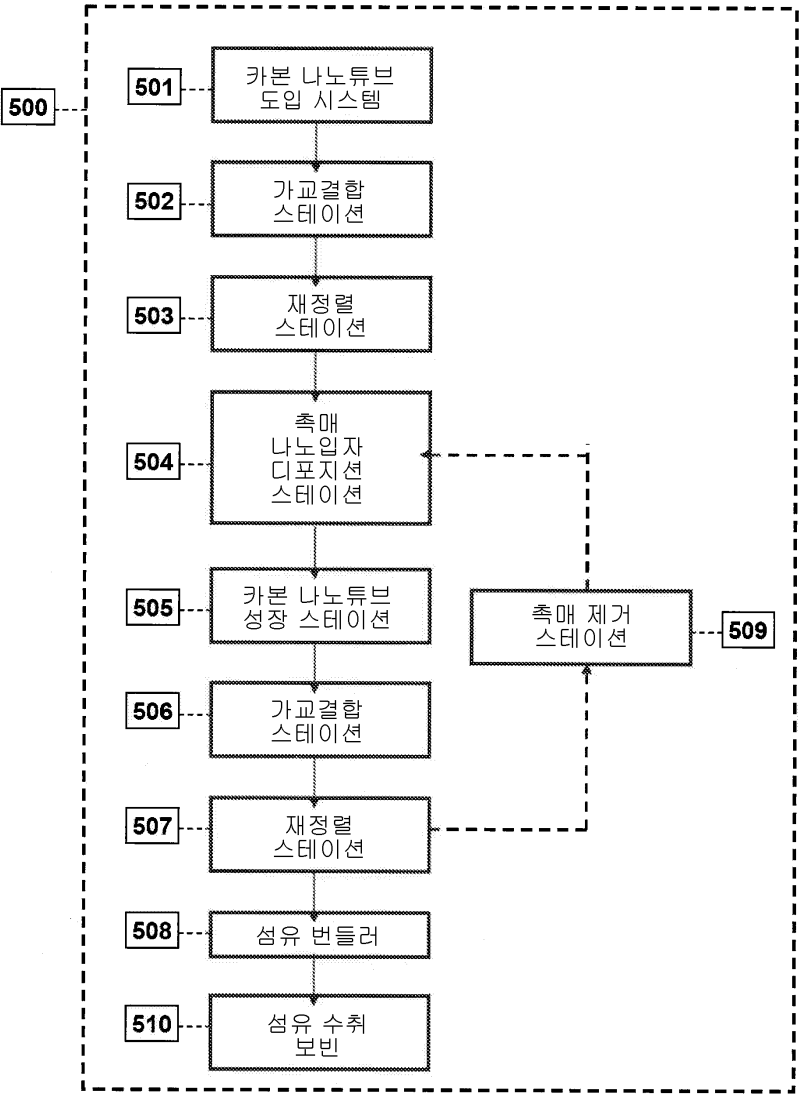
도면3



도면4



도면5



도면6

