



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102741465 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201180007842. 4

(22) 申请日 2011. 02. 01

(30) 优先权数据

61/300, 783 2010. 02. 02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/023403 2011. 02. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/146151 EN 2011. 11. 24

(71) 申请人 应用纳米结构方案公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 T·K·沙 H·C·马来茨基

B·K·马莱特 R·D·霍斯金

J·M·帕特尔

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 陆惠中

(51) Int. Cl.

D02G 3/00 (2006. 01)

C09K 3/00 (2006. 01)

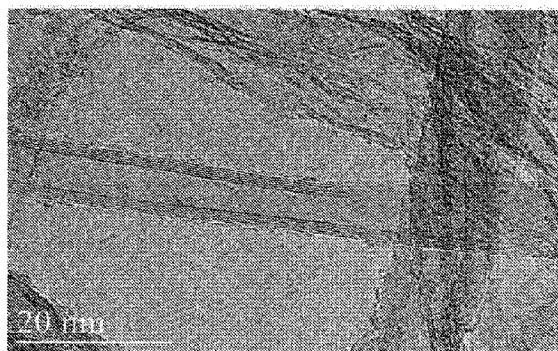
权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图 5 页

(54) 发明名称

包含平行排列的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料、其制造方法及从其衍生的复合材料

(57) 摘要

本文描述了包含基本上平行排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料。碳纳米管并入的纤维材料包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管层, 其中并入的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴排列, 并且至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与两者均交联。交联可以通过例如共价结合或 π -堆叠相互作用进行。碳纳米管并入的纤维材料还可以包含在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长的另外的碳纳米管。本文也描述了包含碳纳米管并入的纤维材料的复合材料和制备碳纳米管并入的纤维材料的方法。



1. 碳纳米管并入的纤维材料, 包含:
纤维材料 ; 和
并入到所述纤维材料的碳纳米管层 ;
其中并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列 ; 和
其中, 至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联。
2. 权利要求 1 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 其中交联包括共价结合。
3. 权利要求 1 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 其中交联包括 π -堆叠相互作用。
4. 权利要求 3 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 其中交联聚合物与基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成所述 π -堆叠相互作用。
5. 权利要求 1 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 其中所述纤维材料选自碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维和有机纤维。
6. 权利要求 1 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 还包含:
另外的碳纳米管, 其生长在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上 ;
其中所述另外的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。
7. 权利要求 6 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 其中至少部分所述另外的碳纳米管与至少部分所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联、彼此交联或与两者均交联。
8. 权利要求 1 所述的碳纳米管并入的纤维材料, 其中所述纤维材料具有连续长度。
9. 复合材料, 包含:
基体材料 ; 和
碳纳米管并入的纤维材料, 所述碳纳米管并入的纤维材料包含纤维材料和并入到所述纤维材料的碳纳米管层 ;
其中所述并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列 ; 和
其中至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联。
10. 权利要求 9 所述的复合材料, 其中交联包括共价结合。
11. 权利要求 9 所述的复合材料, 其中交联包括 π -堆叠相互作用。
12. 权利要求 11 所述的复合材料, 其中交联聚合物与基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成所述 π -堆叠相互作用。
13. 权利要求 12 所述的复合材料, 其中所述交联聚合物也与所述基体材料交联。
14. 权利要求 9 所述的复合材料, 其中所述纤维材料选自碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维和有机纤维。
15. 权利要求 9 所述的复合材料, 其中所述基体材料选自聚合物基体、陶瓷基体和金属基体。
16. 权利要求 9 所述的复合材料, 还包含:
另外的碳纳米管, 其生长在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上 ;
其中所述另外的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。
17. 权利要求 16 所述的复合材料, 其中, 至少部分所述另外的碳纳米管与至少部分所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联、彼此交联或与两者均交联。

18. 权利要求 9 所述的复合材料,其中所述碳纳米管并入的纤维材料在所述复合材料中以基本上平行的方式排列。

19. 权利要求 9 所述的复合材料,其中所述碳纳米管并入的纤维材料包括切短纤维。

20. 权利要求 9 所述的复合材料,其中所述碳纳米管并入的纤维材料包括连续纤维。

21. 方法,包括:

提供碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到所述纤维材料的碳纳米管,所述碳纳米管基本上垂直于所述纤维材料的表面排列;和

重新定向基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列的并入的碳纳米管层。

22. 权利要求 21 所述的方法,还包括:

使至少部分所述基本上垂直排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联。

23. 权利要求 22 所述的方法,其中交联包括共价结合。

24. 权利要求 22 所述的方法,其中交联包括 π -堆叠相互作用。

25. 权利要求 24 所述的方法,其中交联聚合物与所述基本上垂直排列的、并入的碳纳米管形成所述 π -堆叠相互作用。

26. 权利要求 25 所述的方法,还包括:

将所述碳纳米管并入的纤维材料放置在基体材料中。

27. 权利要求 21 所述的方法,其中重新定向包括机械方法。

28. 权利要求 21 所述的方法,其中重新定向包括化学方法。

29. 权利要求 21 所述的方法,还包括:

将催化纳米颗粒沉积在所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上;

使另外的碳纳米管在所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长;和

定向所述另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。

30. 权利要求 29 所述的方法,还包括:

使至少部分所述另外的碳纳米管与至少部分所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联、彼此交联或与两者均交联。

31. 权利要求 30 所述的方法,还包括:在基体材料中放置所述碳纳米管并入的纤维材料。

32. 权利要求 21 所述的方法,其中所述纤维材料具有连续长度。

33. 方法,包括:

提供连续纤维材料;和

在电场或磁场存在的情况下,使碳纳米管层在所述连续纤维材料上生长;

其中所述碳纳米管被并入到所述连续纤维材料,以形成碳纳米管并入的纤维材料;和

其中所述电场或所述磁场被定向,以便所述并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。

34. 权利要求 33 所述的方法,还包括:

使至少部分所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联。

35. 权利要求 34 所述的方法,其中交联包括共价结合。

36. 权利要求 34 所述的方法,其中交联包括 π -堆叠相互作用。

37. 权利要求 36 所述的方法,其中交联聚合物与所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成所述 π -堆叠相互作用。

38. 权利要求 37 所述的方法,还包括:

将所述碳纳米管并入的纤维材料放置在基体材料中。

39. 权利要求 33 所述的方法,还包括:

在所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上沉积催化纳米颗粒;

使另外的碳纳米管在所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长;和

定向所述另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于所述连续纤维材料的纵轴排列。

40. 权利要求 39 所述的方法,还包括:

使至少部分所述另外的碳纳米管与至少部分所述基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联、彼此交联或与两者均交联。

41. 权利要求 40 所述的方法,还包括:

将所述碳纳米管并入的纤维材料放置在基体材料中。

42. 方法,包括:

提供碳纳米管并入的纤维材料,所述碳纳米管并入的纤维材料包含纤维材料和并入到所述纤维材料的碳纳米管,所述并入到纤维材料的碳纳米管基本上垂直于所述纤维材料的表面排列;

添加交联聚合物到所述碳纳米管并入的纤维材料,以形成交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管;

其中所述交联聚合物与所述交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用;和

重新定向所述交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列的、交联的、并入的碳纳米管层。

43. 权利要求 42 所述的方法,其中重新定向包括机械方法。

44. 权利要求 42 所述的方法,其中重新定向包括化学方法。

45. 权利要求 42 所述的方法,还包括:

在所述交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上沉积催化纳米颗粒;

使另外的碳纳米管在所述交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长;和

定向所述另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。

46. 权利要求 45 所述的方法,还包括:

使至少部分所述另外的碳纳米管与至少部分所述交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联、彼此交联或与两者均交联。

47. 连续碳纳米管生长方法,所述方法包括:

提供连续纤维材料;

在连续碳纳米管生长方法中使碳纳米管在所述连续纤维材料上生长;

其中所述碳纳米管被并入到所述纤维材料,以形成碳纳米管并入的纤维材料;

使至少部分所述并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联;

其中交联包括用与所述并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用的交联聚合物处理所述并入的碳纳米管,以形成交联的、并入的碳纳米管;和

通过机械方法或化学方法定向所述交联的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于所述连续纤维材料的纵轴排列的、交联的、并入的碳纳米管层。

48. 权利要求 47 所述的连续碳纳米管生长方法,还包括:

在所述交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上沉积催化纳米颗粒;

使另外的碳纳米管在所述交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长;和

定向所述另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。

49. 权利要求 48 所述的连续碳纳米管生长方法,还包括:

使至少部分所述另外的碳纳米管与至少部分所述交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联、彼此交联或与两者均交联。

包含平行排列的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料、其制造方法及从其衍生的复合材料

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请按照 35 U.S.C. § 119 要求 2010 年 2 月 2 日提交的美国临时专利申请序列号 61/300,783 的优先权权益,其通过引用以其整体被并入本文。本申请也与 2009 年 11 月 2 日提交的美国专利申请序列号 12/611,073、12/611,101 和 12/611,103 和 2010 年 11 月 2 日提交的 12/938,328 相关,每一专利申请均通过引用以其整体被并入本文。

[0003] 关于联邦政府资助的研究或开发的声明

[0004] 不适用。

发明领域

[0005] 本发明一般涉及碳纳米管,更具体而言,涉及在纤维材料上生长的碳纳米管。

[0006] 发明背景

[0007] 复合材料在各种高性能应用中不断增加的使用提高了对具有改进的性能特点的材料的需求。改进的性能特点可以包括机械性能,如例如改进的拉伸强度、应力/应变性能、抗冲击性、杨氏模量、剪切强度、剪切模量、韧性、压缩强度和/或压缩模量。为了增强这些性能和其它性能,复合材料包含填料,典型地为纤维材料,该填料将其特点传递给块状(bulk)复合材料基体(例如,聚合物基体、金属基体、陶瓷基体或玻璃基体),从而整体赋予复合材料增强的性能。

[0008] 含有纤维的复合材料的纤维材料对于赋予复合材料增强的性能是特别重要的。因为纤维材料性能被整体赋予复合材料,所以纤维材料机械性能的增强可以导致块状复合材料的性能的改进。常规微量纤维材料典型地显示约 800ksi 到约 900ksi 范围的拉伸强度。许多增强的纤维材料的这些值被提高,但这些增强的纤维材料中的许多不适于大规模生产,这是由于它们不能产生没有缺陷的连续纤维。此外,很多这些增强的纤维材料非常昂贵。

[0009] 复合材料的纳米级增强是已被用来改进复合材料机械性能的另一策略。纳米级增强最经常用碳纳米管进行,该碳纳米管具有异常高的拉伸强度。例如,多壁碳纳米管具有目前测量的任何材料的最高拉伸强度,已经达到约 63Gpa 的拉伸强度。而且,理论计算预测某些碳纳米管的拉伸强度可能高达约 300Gpa。利用碳纳米管的复合材料增强策略典型地包括将作为与纤维材料分离和不同的组分的碳纳米管分散到复合材料基体中。大部分这些复合材料已经尝试以相对于彼此基本上平行排列的方式来排列碳纳米管。尽管碳纳米管作为纳米级增强材料提供希望,但在将碳纳米管结合到复合材料基体中时会遇到复杂的问题。这些问题可以包括,例如在碳纳米管载入时增强的基体粘度以及不确定的碳纳米管取向和梯度控制。

[0010] 鉴于上述情况,用于制备增强的纤维材料的可扩展的、高质量和有成本效率的策略在本领域中将是相当有益的。在非限制性实例中,这种增强的纤维材料可用于制备高性能复合材料。本公开满足这些需求,而且还提供相关的优势。

发明内容

[0011] 在一些实施方式中,本公开描述碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管层。并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联。

[0012] 在一些实施方式中,本公开描述复合材料,其包含基体材料和碳纳米管并入的纤维材料,所述碳纳米管并入的纤维材料包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管层。并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与所述纤维材料交联或与两者均交联。

[0013] 在一些实施方式中,本公开的方法包括提供碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管,所述并入到纤维材料的碳纳米管基本上垂直于纤维材料的表面排列;和重新定向基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列的并入的碳纳米管层。

[0014] 在一些实施方式中,本公开的方法包括提供连续纤维材料;和在电场或磁场存在的情况下,使碳纳米管层在连续纤维材料上生长。碳纳米管被并入到连续纤维材料,以形成碳纳米管并入的纤维材料。电场或磁场被定向,以便并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。

[0015] 在一些实施方式中,本公开的方法包括提供碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管,所述并入到纤维材料的碳纳米管基本上垂直于纤维材料的表面排列;添加交联聚合物到碳纳米管并入的纤维材料,以形成交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管;和重新定向交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于纤维材料的纵轴排列、交联的、并入的碳纳米管层。交联聚合物与交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用(π -stacking interaction)。

[0016] 在一些实施方式中,本文描述连续碳纳米管生长方法包括提供连续纤维材料;在连续碳纳米管生长方法中使碳纳米管在连续纤维材料上生长,其中碳纳米管被并入到纤维材料,以形成碳纳米管并入的纤维材料;使至少部分并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与两者均交联;和通过机械方法或化学方法定向交联的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于连续纤维材料的纵轴排列的、交联的、并入的碳纳米管层。交联包括用与并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用的交联聚合物处理并入的碳纳米管,以便形成交联的、并入的碳纳米管。

[0017] 以上已经相当宽泛地概述了本公开的特征,以便下面的详细描述可以被更好地理解。本公开的另外的特征和优势将在下文描述,其形成权利要求的主题。

附图简介

[0018] 为了更完全地理解本公开及其优势,现在结合描述本公开具体实施方式的附图参考以下描述,其中:

[0019] 图 1 显示已经并入到碳纤维的碳纳米管的示例性 TEM 图;

[0020] 图 2 显示已经并入有碳纳米管的碳纤维的示例性 SEM 图,其中,碳纳米管在 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的目标长度的 $\pm 20\%$ 之内。

[0021] 图 3 显示碳纳米管并入的碳纤维织物组织(fabric weave)内的碳纤维丝束的示例性 SEM 图；

[0022] 图 4 显示示例性化学方法,通过该方法可以制备具有基本上平行排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料；

[0023] 图 5 显示用于合成具有基本上平行排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料的示例性连续系统的示意图；和

[0024] 图 6A-6D 显示一系列代表性 SEM 图,其图解在纤维材料表面上生长的、基本上垂直排列的碳纳米管(图 6A)和在重新排列基本上垂直排列的碳纳米管之后,在纤维材料表面上的、基本上平行排列的碳纳米管(图 6B-6D)。

[0025] 详细描述

[0026] 本公开部分涉及碳纳米管并入的纤维材料,其包含基本上平行排列的、并入的碳纳米管,以及涉及包含其的复合材料。本公开也部分地涉及制备包含基本上平行排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料的方法。

[0027] 在包含纤维材料和基体材料的复合材料中,纤维材料的增强的物理和 / 或化学性能可以作为整体赋予复合材料。包含已经并入有碳纳米管的纤维材料的复合材料是一种可以克服当前的技术障碍,形成同时具有改进的机械强度和另外的潜在益处,如例如导电性和导热性的高级材料的方式。碳纳米管在本发明碳纳米管并入的纤维材料和由其衍生的复合材料中基本上平行的排列允许这些性能被进一步增强。例如,申请人的理论研究已经表明在本发明碳纳米管并入的纤维材料中相对于常规纤维材料具有大于 2 倍的拉伸强度增强。此外,在本发明碳纳米管并入的纤维材料中基本上平行的碳纳米管排列可以允许复合材料中更紧密的纤维间隔,从而允许实现进一步的机械性能改进。

[0028] 包含基本上平行排列的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料是这样的通用平台,其用于以基本上排列的状态将碳纳米管引入到基体材料,从而允许克服在形成含有碳纳米管的复合材料中的重要问题。另外,通过改变,例如碳纳米管在纤维材料上的长度和覆盖密度,不同的性能可以被选择性地表现在复合材料中。例如,较短的碳纳米管可用于传递结构支持给复合材料。除了传递结构支持之外,较长的碳纳米管还可用于在通常传导性差或非传导性的复合材料中建立导电性或导热性逾渗通道。另外,碳纳米管并入的纤维材料在复合材料中的非均匀或梯度布置可用于选择性地传递期望的性能给复合材料的选择部分。

[0029] 已经并入有碳纳米管的纤维材料,包括碳纤维、陶瓷纤维、金属纤维、玻璃纤维和有机纤维描述在申请人 2009 年 11 月 2 日提交的共同未决美国专利申请 12/611,073、12/611,101 和 12/611,103 以及 2010 年 11 月 2 日提交的 12/938,328 中,每一专利申请均通过引用以其整体被并入本文。图 1 显示已经并入到碳纤维的碳纳米管的示例性 TEM 图。图 2 显示已经并入有碳纳米管的碳纤维的示例性 SEM 图,其中,碳纳米管在 40 μm 的目标长度的 $\pm 20\%$ 之内。在图 1 和 2 的图中,碳纳米管为多壁碳纳米管,尽管任何类型的碳纳米管,如单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和具有两个以上壁的多壁碳纳米管均可被并入到纤维材料并用于本文所述的各种实施方式中。

[0030] 如本文中所使用的,术语“纤维材料”指具有纤维成分作为基本结构特征的任何材料。该术语包括连续或非连续纤维、丝、纺线、粗纱、丝束、带材、织造和非织造织物、板片、垫等等。

[0031] 如本文中所使用的,术语“并入的”是指结合的而“并入”是指结合的过程。因此,碳纳米管并入的纤维材料是指与碳纳米管结合的纤维材料。碳纳米管与纤维材料的这种结合可以包括机械连接、共价结合、离子结合、 π - π 相互作用(π -堆叠相互作用)和/或范德华力-介导的(mediated)物理吸附。在一些实施方式中,碳纳米管可直接结合至纤维材料。在其它实施方式中,碳纳米管通过隔离涂层(阻挡层, barrier coating)和/或用于介导碳纳米管生长的催化纳米颗粒间接结合至纤维材料。碳纳米管被并入至纤维材料的的具体方式可被称作结合基序(bonding motif)。

[0032] 如本文中所使用的,术语“交联”或“交联的”是指碳纳米管和至少一种其它材料之间的化学相互作用或电缔合作用(electronic association)。在各种实施方式中,交联可以包括离子结合、共价结合和/或 π -堆叠相互作用。

[0033] 如本文中所使用的,术语“纳米颗粒”指的是以当量球形直径计直径在大约 0.1nm 和约 100nm 之间的颗粒,尽管形状不必是球形的。如本文中所使用的,术语“催化纳米颗粒”是指具有介导碳纳米管生长的催化活性的纳米颗粒。

[0034] 如本文中所使用的,术语“过渡金属”指的是周期表 d 区(3 到 12 族)中的任何元素或者元素合金,并且,术语“过渡金属盐”是指任何过渡金属化合物,例如过渡金属氧化物、碳化物、氮化物等等。形成适于合成碳纳米管的催化纳米颗粒的示例性过渡金属包括,例如, Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au、Ag、其合金、其盐、和其混合物。

[0035] 如本文中所使用的,术语“上浆剂(sizing agent)”或“上浆(sizing)”共同指的是这样的材料:所述材料作为涂层用在纤维的制造中,以保护纤维材料的完整性、提供纤维材料和基体材料之间增强的界面相互作用、和/或改变和/或增强纤维材料的某些物理性能。

[0036] 如本文中所使用的,术语“可缠绕长度”或“可缠绕维度”等同地指纤维材料具有至少一个长度不被限制的维度,从而允许纤维材料在并入有碳纳米管之后储存在卷轴或心轴上。“可缠绕长度”或“可缠绕维度”的纤维材料具有至少一个这样的维度,该维度指示使用分批或者连续处理以使碳纳米管并入到纤维材料。商业可得的、示例性可缠绕维度的纤维材料是 AS4 12K 碳纤维丝束,其具有 800 特(tex)值(1 特=1g/1,000m)或者 620 码/lb(Grafil, Inc., Sacramento, CA)。例如,可以以 5、10、20、50 和 100lb. 卷轴获得商业纤维丝束,尽管更大的卷轴可能需要专门订购。

[0037] 如本文中所使用的,术语“长度均匀”是指这样的状况,其中,对于在大约 $1\mu\text{m}$ 至约 $500\mu\text{m}$ 之间范围的碳纳米管长度,碳纳米管的长度公差为全部碳纳米管长度的加或减大约 20% 或者更少。在非常短的碳纳米管长度(例如,大约 $1\mu\text{m}$ 至约 $4\mu\text{m}$),该公差可以是加或减大约 $1\mu\text{m}$,即,稍微多于全部 CNT 长度的大约 20%。

[0038] 如本文中所使用的,术语“密度分布均匀”指的是这样的状况,其中碳纳米管在纤维材料上的密度具有这样的公差,该公差为被碳纳米管覆盖的纤维材料表面积的加或减大约 10% 覆盖率。

[0039] 如本文中所使用的,术语“基体材料”指的是复合材料中的连续相,其可用于将碳纳米管并入的纤维材料组织成特定的取向,包括随机取向、直线取向(aligned orientation)、垂直取向、平行取向及其组合。示例性基体材料包括,例如,聚合物、金属、玻璃和陶瓷。

[0040] 如本文中所使用的,术语“连续方法”是指以基本上不被中断的方式操作的多阶段方法。

[0041] 在一些实施方式中,本公开描述碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管层。并入的碳纳米管基本上平行于所述纤维材料的纵轴排列。至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与两者均交联。

[0042] 在各种实施方式中,基本上平行排列的、并入的碳纳米管处于至少部分交联的状态。在一些实施方式中,至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管与基本上平行排列的、并入的碳纳米管层中的其它碳纳米管交联。在其它实施方式中,至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管与纤维材料交联。在其它实施方式中,至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管与基本上平行排列的、并入的碳纳米管层中的其它碳纳米管交联并与纤维材料交联。

[0043] 基本上平行排列的、并入的碳纳米管的交联可通过碳纳米管和另一材料之间的化学或电相互作用而发生。也就是说,根据本发明实施方式,交联可包括碳纳米管和另一材料之间能量上有利的电缔合作用,而不仅是其间共价键的形成。例如,在一些实施方式中,交联可以包括基本上平行排列的、并入的碳纳米管和另一材料之间的离子结合。在其它实施方式中,交联可以包括基本上平行排列的、并入的碳纳米管和另一材料之间的 π -堆叠相互作用。然而,在其它实施方式中,交联可以包括基本上平行排列的、并入的碳纳米管和另一材料之间的共价结合。

[0044] 在一些实施方式中,基本上平行排列的、并入的碳纳米管的交联可以发生在碳纳米管上的单个点。然而,在其它实施方式中,与碳纳米管的交联可以发生在碳纳米管上的多个点(即,多于一个)。本领域的普通技术人员将认识到碳纳米管和另一材料之间多个点的相互作用将导致其间能量上更有利的相互作用和/或更强的共价结合。尤其是,当在碳纳米管和另一材料之间存在多个 π -堆叠相互作用时,其间相互作用的强度可以接近或者甚至超过共价键的强度。

[0045] 在一些实施方式中,交联聚合物与基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用。通常,适于与碳纳米管形成 π -堆叠相互作用的交联聚合物是刚性杆(rigid rod)芳族聚合物,其可以与碳纳米管的芳族环相互作用。能与碳纳米管形成 π -堆叠相互作用的示例性刚性杆芳族聚合物描述在美国专利 7,241,496;7,244,407;7,296,576;和 7,344,691 中,每一专利均通过引用以其整体被并入本文。在一些实施方式中,交联聚合物是聚(亚苯基亚乙炔基)(poly(phenyleneethynylene))。适于实施本发明实施方式的示例性刚性杆芳族聚合物是 KENTERA,其可从 Zyvex Performance Materials(Columbus, Ohio) 获得。

[0046] 在本文描述的各种实施方式的任何一个中,并入有碳纳米管的纤维材料可以包括,例如玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维和有机纤维(例如,芳族聚酰胺纤维)。纤维材料的更具体的实例可以包括,例如碳化硅(SiC)纤维、碳化硼(B₄C)纤维、氮化硅(Si₃N₄)纤维、氧化铝(Al₂O₃)纤维及其各种组合。

[0047] 有三种类型的基于用于产生纤维的前体分类的碳纤维,其中的任何一种均可被用于本文所述的各种实施方式:人造纤维、聚丙烯腈(PAN)和沥青。来自人造纤维前体的碳纤维,其是纤维素材料,具有大约 20% 的相对低的碳含量并且该纤维趋于具有低的强度和刚

度。相反地, PAN 前体提供碳含量为大约 55% 的碳纤维, 其由于表面缺陷最少而提供优良的拉伸强度。基于石油沥青、煤焦油和聚氯乙烯的沥青前体也可以用于生产碳纤维。尽管沥青成本相对低并且碳产率高, 但在给定的所产生的碳纤维的批次中可能有不均匀的问题。

[0048] 在各种实施方式中, 纤维材料具有连续长度。在各种实施方式中, 纤维材料的直径在约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $100\ \mu\text{m}$ 之间的范围。直径在该范围的连续长度纤维材料容易从各种商业渠道获得。

[0049] 在各种实施方式中, 碳纳米管并入的纤维材料可以是各种形式中的任何一种形式, 包括包含单丝的那些以及包含多纤维的那些。本领域的普通技术人员将认识到连续长度的纤维材料可有助于将碳纳米管并入其中的连续方法, 如将在下文所论述的。在各种实施方式中, 碳纳米管并入的纤维材料可以是非限制性的形式, 如例如丝、粗纱、纺线、纤维丝束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。作为非限制性实例, 图 3 显示碳纳米管并入的碳纤维的织物组织内碳纤维丝束的示例性 SEM 图。此外, 上述碳纳米管并入的纤维的各种织造和非织造形式可以包含这些或其它纤维类型的任何混合物, 包括不含有碳纳米管的那些, 如果期望。

[0050] 在各种实施方式中, 具有均匀长度和密度分布的碳纳米管可以并入到可缠绕长度的丝、粗纱、纤维丝束、带材、织物和其它三维织造结构中。虽然各种丝、纤维丝束、纺线、垫、织造和非织造织物等等可直接并入有碳纳米管, 但也可能从来自碳纳米管并入的纤维的母体纤维丝束、纺线或类似物产生这种更高度有序的结构。例如, 碳纳米管并入的纤维材料可以从碳纳米管并入的纤维丝束转化成织造织物。

[0051] 丝包括直径尺寸范围通常在大约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $100\ \mu\text{m}$ 之间的高纵横比纤维。粗纱包括被扭曲的、拉细的和不含 (freed of) 外源物质的纤维的柔软线股。

[0052] 纤维丝束通常是连接的丝的束, 在一些实施方式中, 其可以被扭曲在一起以产生纺线。纺线包括紧密连接的、扭曲丝的束, 其中纺线中每一个丝的直径相对均匀。纺线具有由其 ‘特 (tex)’ (表示为每 1000 线性米的重量克数) 或者旦 (denier) (表示为每 10,000 码的重量磅数) 描述的不同重量。对于纺线, 典型的特范围通常在大约 200 至大约 2000 之间。

[0053] 纤维编织物表示密集压紧的纤维的绳索状 (rope-like) 结构。这种绳索状结构可由例如纺线组装。编织的结构可以包括中空部分。可选地, 可以绕另一核心材料组装编织的结构。

[0054] 纤维丝束也可以包括未扭曲丝连接的束。如在纺线中一样, 纤维丝束中各个丝的直径通常是一致的。纤维丝束也具有变化的重量和通常在约 200 和 2000 之间的特范围。此外, 纤维丝束常常以纤维丝束中的数以千计的丝的数目为特征, 例如 12K 丝束、24K 丝束、48K 丝束等等。

[0055] 带材是, 例如可被组装为织物或者非织造的平压丝纤维束的纤维材料。带材的宽度可以变化并且一般是类似于带的两面结构。在本文描述的各种实施方式中, 碳纳米管可以在带材的一个或者两个面上并入到带材的纤维材料。此外, 不同类型、直径或长度的碳纳米管可以生长在带材的每一个面上, 这在某些应用中可能是有优势的。如在申请人的共同未决美国专利申请中所描述的, 碳纳米管并入到多卷带材 (spools of tape) 可以以连续方式进行。

[0056] 在一些实施方式中,纤维材料可以被组织成织物或片状结构。除了上述带材之外,这些还包括例如织造织物、非织造纤维垫和纤维板片。这种更高度有序的结构可以由母体纤维丝束、纺线、丝或类似物组装,其中碳纳米管已经并入到纤维材料上。与带材一样,这种更高度有序的结构也可以根据本文描述的程序直接并入有碳纳米管。

[0057] 如在申请人的共同申请中所描述的,纤维材料被改进,以在纤维材料上提供催化纳米颗粒层(典型地只是单层),用于在其上生长碳纳米管的目的。在各种实施方式中,用于介导碳纳米管生长的催化纳米颗粒是过渡金属及其各种盐。在一些实施方式中,催化纳米颗粒可以利用技术,如例如浸涂、喷涂、等离子体沉积、蒸发技术、电解沉积技术和本领域普通技术人员已知的其它方法沉积在纤维材料上。

[0058] 碳纳米管可以是金属的、半金属的或半导体的,这取决于它们的手性。用于指定碳纳米管手性的建立的命名法系统被本领域的普通技术人员所公认,并通过双指数(n,m)来区别,其中,n和m是描写在形成为管状结构时六边形石墨的相交(cut)和包封(wrapping)的整数。除了手性之外,碳纳米管的直径也影响其导电性和导热性的相关性能。在碳纳米管的合成中,碳纳米管的直径可以通过利用给定尺寸的催化纳米颗粒来控制。通常,碳纳米管的直径近似催化其形成的催化纳米颗粒的直径。因此,在一个方面中,碳纳米管的性能可以通过例如调整用于合成碳纳米管的催化纳米颗粒的尺寸来控制。作为非限制性实例,直径约1nm的催化纳米颗粒可以用于使纤维材料并入有单壁碳纳米管。较大的催化纳米颗粒可以用于主要制备多壁碳纳米管或者单壁和多壁碳纳米管的混合物,所述多壁碳纳米管因为它们的多个纳米管层而具有较大的直径。多壁碳纳米管通常比单壁碳纳米管具有更复杂的电导率剖面(conductivity profile),这是由于各个纳米管层之间的壁间相互作用可以不均匀地重新分布电流。相比之下,在单壁碳纳米管的不同部分中没有电流变化。

[0059] 并入到本发明纤维材料的碳纳米管的类型通常可以变化而不受限制。在各种实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管可以是,例如,许多富勒烯族碳的圆柱形同素异形体中的任一种,包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管及其任意组合。在一些实施方式中,碳纳米管可以被富勒烯类似结构封端。换言之,在这种实施方式中,碳纳米管具有闭合的末端。然而,在其它实施方式中,碳纳米管保持开口。在一些实施方式中,封闭的碳纳米管端可以通过用合适的氧化剂(例如, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)处理而被打开。在一些实施方式中,碳纳米管包封其它材料。在一些实施方式中,碳纳米管在并入到纤维材料后被共价地功能化。功能化可用于提高碳纳米管与块状复合材料基体的相容性。在一些实施方式中,等离子体方法可用于促进碳纳米管的功能化。

[0060] 在一些实施方式中,纤维材料还包括隔离涂层(阻挡涂层, barrier coating)。示例性隔离涂层可以包括,例如烷氧基硅烷、甲基硅氧烷、铝氧烷(alumoxane)、氧化铝纳米颗粒、旋涂玻璃(spin on glass)和玻璃纳米颗粒。例如,在实施方式中,隔离涂层是Accuglass T-11旋涂玻璃(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)。在一些实施方式中,用于碳纳米管合成的催化纳米颗粒可以与未固化的隔离涂层材料组合,然后一起施加到纤维材料。在其它实施方式中,隔离涂层材料可以在催化纳米颗粒沉积之前被加入到纤维材料。通常,隔离涂层足够薄,以允许催化纳米颗粒暴露于碳原料气,用于碳纳米管生长。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度小于或约等于催化纳米颗粒的有效直径。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度在约10nm和约100nm之间的范围。在其它实施方式中,

隔离涂层的厚度在约 10nm 和约 50nm 之间的范围,包括 40nm。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度小于约 10nm,包括约 1nm、约 2nm、约 3nm、约 4nm、约 5nm、约 6nm、约 7nm、约 8nm、约 9nm 和约 10nm,包括其间的所有值和亚范围。

[0061] 不受理论束缚,隔离涂层可以用作纤维材料和碳纳米管之间的中间层,并且将碳纳米管机械地并入到纤维材料。这种经由隔离涂层的机械并入提供碳纳米管生长的坚固系统,其中纤维材料用作组织碳纳米管的平台,同时使碳纳米管的有益性能传送到纤维材料。而且,包含隔离涂层的益处包括例如保护纤维材料免受由于暴露于湿气造成的化学损坏和/或在用于促进碳纳米管生长的高温下的热损坏。

[0062] 在催化纳米颗粒沉积之后,用于使碳纳米管生长的化学气相沉积 (CVD) 基方法或其它方法被用于使并入的碳纳米管在纤维材料上连续生长。所得碳纳米管并入的纤维材料本身是复合材料结构。用于碳纳米管合成的示例性方法包括,例如微腔、热或等离子体增强的 CVD 技术、激光烧蚀、弧光放电、火焰合成和高压一氧化碳 (HiPCO) 合成,其均为本领域的普通技术人员所知。在一些实施方式中,CVD 基生长方法可以通过在生长过程中提供电场以便碳纳米管生长沿着电场的方向而被等离子体增强。

[0063] 在由上述方法制备的碳纳米管并入的纤维材料中,并入的碳纳米管通常被并入到纤维材料中,以便它们基本上垂直于纤维材料的表面,除非在合成期间采取措施以控制生长方向。例如,申请人已经发现,碳纳米管可被并入到纤维材料,以便在碳纳米管生长期间通过适当定向电场或磁场,并入的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴。也就是说,基本上平行于纤维材料的纵轴排列的并入的碳纳米管层可以直接由碳纳米管生长方法获得。如果基本上平行排列的碳纳米管不是由碳纳米管生长方法获得,则它们可以被重新定向成基本上平行排列的、并入的碳纳米管层,如下文所进一步描述的。

[0064] 在一些实施方式中,本发明碳纳米管并入的纤维材料还可以包括另外的碳纳米管,其生长在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上。根据生长条件,另外的碳纳米管可以生长,以便它们基本上垂直于基本上平行排列的、并入的碳纳米管层排列,或者以便它们基本上平行于基本上平行排列的、并入的碳纳米管层排列。也就是说,在一些实施方式中,另外的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴排列。像纤维材料上基本上平行排列的、并入的碳纳米管层一样,最初不是处于基本上平行排列状态的任何另外的碳纳米管可以根据下文所述的方法被重新定向。

[0065] 另外的碳纳米管的合成可以通过任意上述用于并入的碳纳米管生长的技术来进行。此外,并入的碳纳米管和另外的碳纳米管的生长可通过相同或不同的碳纳米管生长方法发生。通常,另外的碳纳米管也可以是任意上述碳纳米管类型。也就是说,另外的碳纳米管可以是单壁碳纳米管、双壁碳纳米管或多壁碳纳米管,包括其开口和封端形式以及其衍生物。在一些实施方式中,另外的碳纳米管和并入的碳纳米管是相同的。然而,在其它实施方式中,另外的碳纳米管和并入的碳纳米管是不同的。当并入的碳纳米管和另外的碳纳米管不同时,差异可以包括,例如不同的碳纳米管类型、不同的直径、不同的长度或不同类型的功能化。

[0066] 如上所述,并入的碳纳米管从嵌入隔离涂层中的催化纳米颗粒生长,并且并入的碳纳米管同时或相继被定向,以形成基本上平行排列的、并入的碳纳米管层。在本发明实施方式中,另外的碳纳米管从直接沉积在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上的催化纳

米颗粒生长。也就是说,另外的碳纳米管本身并不经由隔离涂层并入到纤维材料。然而,在一些实施方式中,至少部分另外的碳纳米管可以与至少部基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联。在一些实施方式中,至少部分另外的碳纳米管可以彼此交联,或者彼此和与基本上平行排列的、并入的碳纳米管同时交联。这种交联可以导致另外的碳纳米管与纤维材料的良好粘附,以便它们不容易被从中移除。另外的碳纳米管的交联可以通过任意上述技术来完成。

[0067] 在一些实施方式中,在纤维材料上生长的碳纳米管可用于另外的目的,如例如用作上浆剂,以保护纤维材料免于潮湿、氧化、磨损、压缩和/或其它环境条件。替代常规上浆剂或除常规上浆剂之外,这种碳纳米管基上浆剂可施用于纤维材料。碳纳米管基上浆剂也可用作碳纳米管并入的纤维材料和复合材料的基体材料之间的界面。

[0068] 当存在时,可以在碳纳米管在纤维材料上并入和生长之前或之后施用常规上浆剂。常规上浆剂的类型和功能变化很大,并且包括例如,表面活性剂、抗静电剂、润滑剂、硅氧烷、烷氧基硅烷、氨基硅烷、硅烷、硅烷醇、聚乙烯醇、淀粉、及其混合物。这种上浆剂可用于保护碳纳米管本身免受各种条件或传递碳纳米管没有赋予的、另外的性能给纤维材料。在一些实施方式中,常规上浆剂可以在碳纳米管生长之前从纤维材料中去除。任选地,常规上浆剂可以用与碳纳米管或碳纳米管生长条件更相容的、另一常规上浆剂替代。

[0069] 在合成另外的碳纳米管之后,催化纳米颗粒可任选地从碳纳米管并入的纤维材料中去除。在一些实施方式中,催化纳米颗粒可以通过酸浴处理而去除。在一些实施方式中,并入的碳纳米管和/或另外的碳纳米管可进一步被纯化(例如,通过液溴处理碳纳米管并入的纤维材料)。

[0070] 在进一步的实施方式中,在另外的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴排列之后,可以再次进行进一步的催化纳米颗粒的沉积,并且仍有更多的碳纳米管可以在纤维材料上生长。因此,本发明碳纳米管并入的纤维材料可以具有在其上生长的许多碳纳米管层。在一些实施方式中,本发明碳纳米管并入的纤维材料在其上具有基本上平行排列的、并入的碳纳米管单层。即,在这种实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料包含基本上平行排列的、并入的碳纳米管单层。在其它实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料的层的总数可以为N(一个基本上平行排列的、并入的碳纳米管层和N-1个在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长的另外的碳纳米管层)。在一些实施方式中,层的总数在1和约50之间。在一些实施方式中,层的总数在1和约25之间。在其它实施方式中,层的总数在大约2和约10之间、或大约2和约5之间、或大约5和约25之间、或大约25和约50之间。

[0071] 一般,在申请人的共同未决专利申请中描述的碳纳米管并入的纤维材料与其它方法生产的相比,具有高得多的碳纳米管载荷量百分比。例如,这种碳纳米管并入的纤维材料可以包含按重量计大约1%至约30%或甚至大约40%并入的碳纳米管。在本发明实施方式中,由于在本发明碳纳米管并入的纤维材料中具有多个碳纳米管层的选择,甚至更高重量百分比的碳纳米管可以在纤维材料上生长。在一些实施方式中,本发明碳纳米管并入的纤维材料可以包含相对于初始纤维材料按重量计多达约2000%的碳纳米管。在一些实施方式中,本发明碳纳米管并入的纤维材料可以包含相对于初始纤维材料按重量计大约1%至约2000%或约1%至约1000%或约1%至约500%或约1%至约200%的碳纳米管。在其它实施方式中,本发明碳纳米管并入的纤维材料可以包含相对于初始纤维材料按重量计大约5%

至约 50% 或约 10% 至约 40% 的碳纳米管。选择的碳纳米管重量百分比可以通过要使用碳纳米管并入的纤维材料的给定应用来确定,并且,考虑到本公开的益处,本领域的普通技术人员能够针对具体应用制备具有期望重量百分比的碳纳米管并入的纤维材料。

[0072] 除了碳纳米管层数之外,在纤维材料上生长的碳纳米管的重量百分比也可以通过碳纳米管的平均长度来决定。因此,对于给定的碳纳米管重量百分比,碳纳米管的长度和碳纳米管层数均可以改变,以实现期望的重量百分比。如前所述,并入的碳纳米管的长度和另外的碳纳米管的长度在本文所述的各种实施方式中可以基本上相同或不同。如下面即将描述的,不同长度的碳纳米管可用于传递不同的性能给纤维材料。因此,在并入的碳纳米管和另外的碳纳米管具有基本上不同长度的实施方式中,不同的性能可被选择性地传递给本发明碳纳米管并入的纤维材料的内部和外部区域。

[0073] 一般,本发明碳纳米管并入的纤维材料中的碳纳米管长度可以在宽的范围内变化。此外,并入的碳纳米管和另外的碳纳米管的长度可以独立地变化。在一些实施方式中,碳纳米管的平均长度在大约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $10\ \mu\text{m}$ 之间。具有这种长度的碳纳米管可以用于例如增强剪切强度的应用中。在其它实施方式中,碳纳米管的平均长度在大约 $5\ \mu\text{m}$ 和约 $70\ \mu\text{m}$ 之间。具有这种长度的碳纳米管对于增强拉伸强度是有用的,例如尤其是在碳纳米管如在本发明实施方式中一样基本上平行于纤维材料的纵轴排列时。在其它实施方式中,碳纳米管的平均长度在大约 $10\ \mu\text{m}$ 和约 $100\ \mu\text{m}$ 之间。具有这种长度的碳纳米管可以是有用的,例如除了机械性能之外,还提高导电性和导热性性能。在一些实施方式中,碳纳米管的平均长度在大约 $100\ \mu\text{m}$ 和约 $500\ \mu\text{m}$ 之间。具有这种长度的碳纳米管,例如对于提高导电性和导热性性能特别有用。另外,长度大于大约 $50\ \mu\text{m}$ 的碳纳米管,例如对于赋予耐燃性是尤其有用的。

[0074] 在一些实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管的长度通常是均匀的。在一些实施方式中,碳纳米管的平均长度在大约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $500\ \mu\text{m}$ 之间,包括大约 $1\ \mu\text{m}$ 、大约 $2\ \mu\text{m}$ 、大约 $3\ \mu\text{m}$ 、大约 $4\ \mu\text{m}$ 、大约 $5\ \mu\text{m}$ 、大约 $6\ \mu\text{m}$ 、大约 $7\ \mu\text{m}$ 、大约 $8\ \mu\text{m}$ 、大约 $9\ \mu\text{m}$ 、大约 $10\ \mu\text{m}$ 、大约 $15\ \mu\text{m}$ 、大约 $20\ \mu\text{m}$ 、大约 $25\ \mu\text{m}$ 、大约 $30\ \mu\text{m}$ 、大约 $35\ \mu\text{m}$ 、大约 $40\ \mu\text{m}$ 、大约 $45\ \mu\text{m}$ 、大约 $50\ \mu\text{m}$ 、大约 $60\ \mu\text{m}$ 、大约 $70\ \mu\text{m}$ 、大约 $80\ \mu\text{m}$ 、大约 $90\ \mu\text{m}$ 、大约 $100\ \mu\text{m}$ 、大约 $150\ \mu\text{m}$ 、大约 $200\ \mu\text{m}$ 、大约 $250\ \mu\text{m}$ 、大约 $300\ \mu\text{m}$ 、大约 $350\ \mu\text{m}$ 、大约 $400\ \mu\text{m}$ 、大约 $450\ \mu\text{m}$ 、大约 $500\ \mu\text{m}$ 和其间的的所有值和亚范围。在一些实施方式中,碳纳米管的平均长度小于大约 $1\ \mu\text{m}$,包括例如大约 $0.5\ \mu\text{m}$,和其间的的所有值和亚范围。在一些实施方式中,碳纳米管的平均长度在大约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $10\ \mu\text{m}$ 之间,包括例如大约 $1\ \mu\text{m}$ 、大约 $2\ \mu\text{m}$ 、大约 $3\ \mu\text{m}$ 、大约 $4\ \mu\text{m}$ 、大约 $5\ \mu\text{m}$ 、大约 $6\ \mu\text{m}$ 、大约 $7\ \mu\text{m}$ 、大约 $8\ \mu\text{m}$ 、大约 $9\ \mu\text{m}$ 、大约 $10\ \mu\text{m}$ 和其间的的所有值和亚范围。在其它实施方式中,碳纳米管的平均长度大于约 $500\ \mu\text{m}$,包括例如大约 $510\ \mu\text{m}$ 、大约 $520\ \mu\text{m}$ 、大约 $550\ \mu\text{m}$ 、大约 $600\ \mu\text{m}$ 、大约 $700\ \mu\text{m}$ 和其间的的所有值和亚范围。在其它实施方式中,碳纳米管的平均长度范围在大约 $5\ \mu\text{m}$ 和约 $50\ \mu\text{m}$ 之间或在大约 $5\ \mu\text{m}$ 和约 $25\ \mu\text{m}$ 之间。

[0075] 在一些实施方式中,提及并入到纤维材料的碳纳米管密度的均匀性时,并入到纤维材料的碳纳米管的密度分布通常是均匀的。如上所定义,均匀密度分布的公差为并入有碳纳米管的纤维材料表面积的加或减约 10%。作为非限制性实例,对于直径为 8nm 和具有 5 个壁的碳纳米管,该公差相当于约 ± 1500 个碳纳米管/ μm^2 。这样的数据假设碳纳米管内部的空间是可填充的。在一些实施方式中,以纤维材料的覆盖百分率(即,被碳纳米管覆盖

的纤维材料表面积百分比)表示的最大碳纳米管密度可以高达约 55%——再次假定碳纳米管直径为 8nm,具有 5 个壁和可填充的内部空间。55% 表面积覆盖率对于具有参考尺寸的碳纳米管相当于约 15,000 个碳纳米管 / μm^2 。在一些实施方式中,覆盖密度多达约 15,000 个碳纳米管 / μm^2 。本领域的普通技术人员将认识到,可以通过改变催化纳米颗粒在纤维材料表面上的沉积、纤维材料暴露于碳纳米管生长条件的时间以及用于将碳纳米管并入纤维材料的实际生长条件本身来获得宽范围的碳纳米管密度分布。另外,生长在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上的另外的碳纳米管的密度分布同样可以是基本上均匀的而且也在宽范围的密度分布中变化。应该注意,上述计算是针对仅包含基本上平行排列的、并入的碳纳米管层而不包含生长在其上的另外的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料。

[0076] 申请人已经开发了微型机械模型,以计算包含基本上平行排列的碳纳米管的本发明碳纳米管并入的纤维材料中预期的拉伸强度增强。对于该模型,考虑了包含基本上平行排列的、并入的碳纳米管层和另外的基本上平行排列的碳纳米管可变层的纤维材料。该模型假定理想的碳纳米管排列和在每一层中与 KENTERA 交联,其中 KENTERA 产生碳纳米管和纤维材料之间最佳化的粘着,以便碳纳米管以与纤维材料相同的速度进行应变。即,在纤维材料上不存在碳纳米管滑动。

[0077] 根据申请人的模型,在碳纳米管或纤维材料损坏时该系统被假定失败。因为碳纳米管比纤维材料具有高得多的拉伸强度,所以纤维损坏常常在模型中首先被观察到。对于具有 13 个碳纳米管层的碳纳米管并入的纤维材料(1 个基本上平行排列的、并入的碳纳米管层和 12 个另外的碳纳米管层),测定了 1833ksi 的计算的拉伸强度,从而确认可以实现相对于常规纤维材料 2 倍以上的拉伸强度增强。实际上,如果其上沉积足够的碳纳米管层,碳纳米管并入的纤维材料可能能够经受纤维材料损坏。即,在纤维材料损坏后,碳纳米管可以有效地提供机械支持,这是由于它们桥接机械缺陷的能力。因此,实际的拉伸强度增强可以比以上计算的高得多。

[0078] 在其它各种实施方式中,本公开提供制备碳纳米管并入的纤维材料和从其衍生的复合材料的方法。

[0079] 在一些实施方式中,本公开的方法包括提供碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管,所述并入到纤维材料的碳纳米管基本上垂直于纤维材料的表面排列;和重新定向基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于纤维材料的纵轴排列的并入的碳纳米管层。

[0080] 在一些实施方式中,本发明方法还包括使至少部分基本上垂直排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与纤维材料和彼此同时交联。如上文所描述的,在一些实施方式中,交联可以包括共价结合,而在其它实施方式中,交联可以包括 π -堆叠相互作用。如上所述,在一些实施方式中,交联聚合物可以与基本上垂直排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用。

[0081] 在一些实施方式中,本发明方法还包括在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上沉积催化纳米颗粒,使另外的碳纳米管在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长,和定向另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于纤维材料的纵轴排列。在一些实施方式中,该方法还包括使至少部分另外的碳纳米管与至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联。这种交联也可以包括使至少部分另外的碳纳米管彼此交联或与基本上平行排列的、

并入的碳纳米管和彼此同时交联。与基本上平行排列的、并入的碳纳米管一样,在各种实施方式中,交联可以包括共价结合或 π -堆叠相互作用,而在一些实施方式中,交联可以通过交联聚合物被促进。

[0082] 一旦已经制备了包含基本上垂直排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料,可以进行并入的碳纳米管的重新排列,以形成基本上平行排列的、并入的碳纳米管层。将基本上垂直排列的、并入的碳纳米管重新排列成基本上平行的取向可以通过机械方法或化学方法进行,如下面所论述的。在可选实施方式中,基本上平行排列可以与碳纳米管合成同时发生。如上所提及的,将碳纳米管排列成基本上平行的取向可以在碳纳米管生长过程中通过利用适当定向的电场或磁场与碳纳米管合成同时发生。像并入的碳纳米管一样,在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长的另外的碳纳米管也可以利用上述任意技术被定向或重新定向。

[0083] 在形成碳纳米管中,生长趋于沿着施加的电场或磁场的方向。用于以基本上平行的方式排列碳纳米管的机电手段包括,例如在碳纳米管生长期间使用基本上平行于纤维材料排列的电场或磁场,以便在生长过程中碳纳米管变得基本上平行于纤维材料的纵轴排列。通过适当调整等离子体喷雾或类似碳原料源以及在碳纳米管生长过程中产生基本上平行排列的碳纳米管的电场或磁场的几何形状,可以避免在碳纳米管合成后单独的重新排列步骤。

[0084] 以基本上平行的方式排列碳纳米管的机械手段可以包括,例如挤出、拉挤、气体压力辅助模具(gas pressure aided dies)、常规的模具和心轴。这些技术和在纤维材料纵轴方向上施加剪切力的其它相关技术的使用可以在其上将碳纳米管从基本上垂直的取向重新排列成基本上平行于纤维材料纵轴的取向。

[0085] 用于以基本上平行的方式在纤维材料上排列碳纳米管的化学手段包括使用溶剂、表面活性剂和微乳剂(microemulsions),其在纤维材料从含有这些化学制品的液体中拉出时产生覆盖效应(sheathing effect)。因此,从液体拉出碳纳米管并入的纤维材料可以将其上的至少一些碳纳米管重新排列成基本上平行的取向。在一些实施方式中,化学方法包括使至少部分碳纳米管交联。这种交联可以利用交联聚合物,如上文描述的那些进行。

[0086] 在一些实施方式中,机电手段、机械手段和/或化学手段的组合可用于在碳纳米管并入的纤维材料中实现期望程度的碳纳米管排列。即,如果初始排列程序并不产生期望程度的排列,该排列程序可以被重复数许多次,或可以使用不同的排列程序。

[0087] 在一些实施方式中,本发明方法中使用的纤维材料具有连续的长度。即,纤维材料具有可缠绕的维度,以便碳纳米管在纤维材料上的生长可以利用连续碳纳米管生长方法进行。此外,将碳纳米管排列成基本上平行的取向可以与连续碳纳米管生长方法可操作地结合。

[0088] 图4显示可以制备具有基本上平行排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料的示例性化学方法。以纤维材料400开始,可以根据本文所述的以及在申请人的共同未决专利申请中所描述的连续碳纳米管生长程序,最初制备碳纳米管并入的纤维材料401。碳纳米管并入的纤维材料401具有以相对于纤维表面基本上垂直排列的方式并入到纤维材料400的碳纳米管402。接下来,碳纳米管并入的纤维材料401可以被处理,以在碳纳米管之间形成交联403,从而形成交联的碳纳米管并入的纤维材料404。此时,交联的碳

纳米管 405 仍基本上垂直于纤维表面而排列。交联的碳纳米管 405 然后可以被重新定向成在平行排列的碳纳米管并入的纤维材料 406 中基本上平行的排列,其中基本上平行排列的、并入的碳纳米管在平行排列的碳纳米管并入的纤维材料 406 上形成层 407。

[0089] 任选地,适于形成碳纳米管的、另外的催化纳米颗粒可以沉积在层 407 上,并且,另外的碳纳米管可以在其上生长(未显示步骤)。另外的碳纳米管可以相对于纤维材料的纵轴以基本上平行的排列进行生长,或者它们可以通过任意上述重新排列技术被重新定向,以在层 407 上形成另外的碳纳米管层 408。另外的碳纳米管可以包括其间的交联和/或在层 407 中与基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联。在该过程中,形成多层平行排列的碳纳米管并入的纤维材料 409。然后,另外的碳纳米管的进一步的层可以通过重复催化剂沉积、碳纳米管生长、碳纳米管定向和任选的交联操作而在层 408 上生长。任选地,催化纳米颗粒可以在每一层沉积均后被去除,但并绝不要求催化剂去除。

[0090] 在一些实施方式中,可以进行本公开的方法而无需重新排列并入到纤维材料的碳纳米管的单独的操作。即,在一些实施方式中,碳纳米管向纤维材料的并入可以被进行,以便基本上平行排列的、并入的碳纳米管直接由碳纳米管合成而获得。

[0091] 在一些实施方式中,本公开的方法包括提供连续纤维材料,和在电场或磁场存在的情况下,使碳纳米管层在连续纤维材料上生长。碳纳米管被并入到连续纤维材料,以形成碳纳米管并入的纤维材料。电场或磁场被定向,以便并入的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴排列。

[0092] 在一些实施方式中,当基本上平行排列的、并入的碳纳米管直接由碳纳米管合成获得时,碳纳米管也可以被交联。因此,在一些实施方式中,本发明方法还包括使至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与纤维材料和彼此同时交联。如前所述,在一些实施方式中,交联可以包括共价结合到并入的碳纳米管,而在其它实施方式中,交联可以包括与并入的碳纳米管的 π -堆叠相互作用。在一些实施方式中,交联聚合物与基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用。应该注意,在这种情况下,交联在并入的碳纳米管已经以基本上平行的取向被预先排列(pre-aligned)之后发生。

[0093] 然后,与上述程序类似,对包含交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管的纤维材料进行进一步的操作。即,在一些实施方式中,该方法还包括在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上沉积催化纳米颗粒,使另外的碳纳米管在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长,和定向所述另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于连续纤维材料的纵轴排列。在一些实施方式中,该方法还包括使至少部分另外的碳纳米管与至少部基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联。这种交联也可以包括使至少部分另外的碳纳米管彼此交联或与基本上平行排列的、并入的碳纳米管和与彼此同时交联。与并入的碳纳米管一样,在各种实施方式中,交联可以包括共价结合或 π -堆叠相互作用,并且在一些实施方式中,交联可以通过交联聚合物被促进。

[0094] 在一些实施方式中,本公开的方法包括提供碳纳米管并入的纤维材料,其包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管,所述并入到纤维材料的碳纳米管基本上垂直于纤维材料的表面排列,添加交联聚合物到碳纳米管并入的纤维材料,以形成交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,和重新定向交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管,以形成

基本上平行于纤维材料的纵轴排列的、交联的、并入的碳纳米管层。交联聚合物与交联的、基本上垂直排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用。

[0095] 在一些实施方式中,本文描述的连续碳纳米管生长方法包括提供连续纤维材料;在连续碳纳米管生长方法中使碳纳米管在连续纤维材料上生长,其中碳纳米管被并入到纤维材料,以形成碳纳米管并入的纤维材料;使至少部分并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与两者均交联;和通过机械方法或化学方法定向交联的、并入的碳纳米管,以形成基本上平行于连续纤维材料的纵轴排列的、交联的、并入的碳纳米管层。交联包括用与并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用的交联聚合物处理并入的碳纳米管,以便形成交联的、并入的碳纳米管。

[0096] 一旦在连续碳纳米管生长方法中已经制备了交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管,然后可以进行另外的碳纳米管层的生长。在这种实施方式中,连续碳纳米管生长方法还包括在交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上沉积催化纳米颗粒,使另外的碳纳米管在交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长,和定向另外的碳纳米管,以便它们基本上平行于纤维材料的纵轴排列。在一些实施方式中,连续方法还包括使至少部分另外的碳纳米管与至少部分交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联。这种交联也可以包括使至少部分另外的碳纳米管彼此交联或与交联的、基本上平行排列的、并入的碳纳米管和和与彼此同时交联。与并入的碳纳米管一样,在各种实施方式中,交联可以包括共价结合或 π -堆叠相互作用,并且,在一些实施方式中,交联可以通过交联聚合物被促进。

[0097] 在各种实施方式中,本公开的方法还可包括在基体材料中放置碳纳米管并入的纤维材料,从而形成复合材料。

[0098] 在各种实施方式中,本公开描述了复合材料。复合材料包含基体材料和碳纳米管并入的纤维材料,该碳纳米管并入的纤维材料包含纤维材料和并入到纤维材料的碳纳米管层。并入的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴排列。至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管彼此交联、与纤维材料交联或与彼此和与纤维材料同时交联。在各种实施方式中,交联可以包括共价结合,并且,在其它实施方式中,交联可以包括 π -堆叠相互作用。在一些实施方式中,交联聚合物与基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用。

[0099] 在一些实施方式中,本发明复合材料还包括在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长的另外的碳纳米管。在一些实施方式中,另外的碳纳米管基本上平行于纤维材料的纵轴排列。即,在一些实施方式中,另外的碳纳米管在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上形成一个或多个层。在一些实施方式中,至少部分另外的碳纳米管与至少部分基本上平行排列的、并入的碳纳米管交联。在一些实施方式中,至少部分另外的碳纳米管也可以彼此交联或与基本上平行排列的、并入的碳纳米管和彼此同时交联。生长、碳纳米管基本上平行的排列和交联在上文中已经进行了较详细的考虑。

[0100] 在各种实施方式中,本发明复合材料中的基体材料包括,例如聚合物基体、陶瓷基体、玻璃基体和金属基体。在各种复合材料基体材料中结合碳纳米管并入的纤维材料描述在申请人 2010 年 11 月 22 日提交的共同未决美国专利申请 12/952,144;2010 年 11 月 23 日提交的 12/953,434 和 12/953,447;和 2010 年 12 月 8 日提交的 12/963,589 中,每一专

利申请均通过引用以其整体被并入本文。

[0101] 通常,热塑性聚合物、热固性聚合物和弹性聚合物是适合用于本发明复合材料的聚合物基体。合适的热固性聚合物基体包括,例如邻苯二甲酸/马来酸(maleic)型聚酯、乙烯基酯、环氧树脂、酚醛树脂、氰酸酯、双马来酰亚胺和 3,6-内亚甲基 1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸封端的(nadic end-capped)聚酰亚胺(例如,PMR-15)。合适的热塑性聚合物基体包括,例如聚乙烯、聚丙烯、聚醚醚酮(polyetherketoneketone)、聚砜、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫、聚硫化物、聚醚醚酮、聚醚砜、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、多芳基化合物和液晶聚酯。在一些实施方式中,特别适合的聚合物基体可以包括,例如环氧树脂、聚酯、乙烯基酯、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚邻苯二甲酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、酚醛树脂和双马来酰亚胺。

[0102] 各种金属基体可用于形成本文所述的复合材料。在一些实施方式中,金属基体可以包括至少一种金属,如例如铝、镁、铜、钴、镍、锆、银、金、钛及其混合物。金属基体的混合物可以是金属合金。作为非限制性实例,示例性金属合金是镍-钴合金。

[0103] 适合用于本发明复合材料的陶瓷基体可以包括,例如二元、三元或四元陶瓷材料,在各种实施方式中,其可以是碳化物、氮化物、硼化物或氧化物。示例性陶瓷基体包括,例如碳化硅、碳化钨、碳化铬(Cr_3C_2)、碳化钛(TiC)、氮化钛(TiN)、硼化钛(TiB_2)、氧化铝、氮化硅(Si_3N_4)、 SiCN 、 Fe_3N 、 BaTiO_3 、硅铝酸锂或富铝红柱石(具有两种化学计量形式的硅酸盐矿物: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)。在一些实施方式中,陶瓷基体可以是水泥。

[0104] 通常,本发明复合材料的纤维材料可以是任何可以并入有碳纳米管的纤维材料。在一些实施方式中,纤维材料可以是,例如碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维或有机纤维(例如,芳族聚酰胺纤维)。各种类型的碳纳米管并入的纤维材料的混合物也可以包含在本发明复合材料中。此外,碳纳米管并入的纤维材料和缺少碳纳米管并入的纤维材料的混合物也可以包含在本发明复合材料中。

[0105] 在一些实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料均匀地分布在基体材料中。然而,在其它实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料非均匀地分布在基体材料中。在具有非均匀地分布的碳纳米管并入的纤维材料的实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料可用于选择性地仅传递增强的性能给复合材料的某些部分。作为非限制性实例,仅在其表面附近具有碳纳米管并入的纤维材料的复合材料可用于增强表面传热性能或传递表面抗冲击性。在可选实施方式中,具有不同长度的碳纳米管可以并入到两种或更多种不同的纤维材料,其然后可以非均匀地分布在复合材料中。例如,其上并入不同长度的碳纳米管的纤维材料可以分布在复合材料的不同部分中。在这种实施方式中,具有不同长度的碳纳米管可以有差别地增强它们所分布的复合材料部分。作为非限制性实例,长度足以改进抗冲击性的碳纳米管可以并入到纤维材料和分布在复合材料表面附近,而长度足以建立导电性逾渗通道的碳纳米管可以并入到纤维材料和分布在复合材料的另一区域。根据本公开,性能增强的其它组合可被本领域普通技术人员想到。在可选实施方式中,非均匀分布可以包括碳纳米管并入的纤维材料在复合材料中的梯度分布。

[0106] 在一些实施方式中,本发明复合材料可以包含按重量计大约 0.1% 和约 25% 之间的碳纳米管。在其它实施方式中,复合材料可以包含按重量计大约 1% 和约 15% 之间的碳纳米管。在其它实施方式中,复合材料可以包含按重量计大约 5% 和约 20% 之间的碳纳米管。

[0107] 在一些实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料在复合材料中以基本上平行的方式彼此排列。在一些实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料在复合材料中以正交铺设(cross-ply)的取向分布。即,碳纳米管并入的纤维材料可以堆叠在复合材料中的层中,在这种实施方式中每一层中的各个纤维基本上垂直于邻近层的各个纤维。在可选实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料可以以随机或类似非排列的方式在本发明复合材料中定向。在复合材料的一些实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料可以是切短纤维。在复合材料的其它实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料可以是连续纤维。

[0108] 在复合材料的一些实施方式中,交联可以包括共价结合到碳纳米管。在其它实施方式中,交联可以包括与碳纳米管的 π -堆叠相互作用。如前所述,在一些实施方式中,交联聚合物可以与基本上平行排列的、并入的碳纳米管形成 π -堆叠相互作用。在复合材料的一些实施方式中,交联聚合物也可以与基体材料交联。在这种实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料和基体材料之间的相容性可以被提高,从而导致两者之间较强的相互作用以及具有增强的机械性能的复合材料。另外,交联聚合物的结构可以被化学修饰,以与具有各种化学特性的各种基体材料形成最适合类型的相互作用。仍进一步地,交联聚合物可用于增强从基体材料到纤维材料和碳纳米管的载荷传递,从而赋予增强的拉伸强度给复合材料。

[0109] 本发明碳纳米管并入的纤维材料和由其衍生的复合材料具有许多潜在用途。在一些实施方式中,本文描述了包含碳纳米管并入的纤维材料的制品。

[0110] 碳纳米管并入的传导性碳纤维可用于制备电子器件的电极。在超导纤维的生产中,实现超导层与纤维材料的充分粘着可能是有挑战性的,这至少部分是因为纤维材料和超导层的热膨胀系数不同。本领域中的另一困难出现在通过 CVD 方法涂布纤维材料的过程中。例如,反应性气体(例如,氢气或氨气)可侵袭纤维表面和/或在纤维表面上形成不期望的烃化合物并使超导层的良好粘着更困难。碳纳米管并入的碳纤维材料可克服本领域中上述这些挑战。

[0111] 包含碳纳米管并入的纤维材料的制品由于碳纳米管的存在而可以显示改进的耐磨性。受益于这些性能的制品可以包括但不限于制动盘、汽车驱动轴、橡胶 O 形环和密封垫片、工具、轴承、航空器部件和自行车车架。

[0112] 碳纳米管的大的有效表面积可以使得碳纳米管并入的纤维材料适于滤水应用和其它提炼过程,如例如将有机油从水中分离。碳纳米管并入的纤维材料也可用于从污水台(water table)、储水设备或家用和办公室用在线滤器去除有机毒素。

[0113] 在油田技术中,本发明碳纳米管并入的纤维材料在钻井设备的制造中是有用的,所述钻井设备包括,例如管承轴(pipe bearing)、管系加强物(piping reinforcement)和橡胶 O 形圈。此外,如上所述,碳纳米管并入的纤维材料可用于同样适用于油田的提炼过程,以从地质层组获得有价值的石油沉积物。例如,本发明碳纳米管并入的纤维材料可用于从存在充足的水和/或沙子的地层提取油或者提取更重的油,所述更重的油由于它们的高沸点而以其它方式难以分离。结合穿孔管道系统,例如,涂覆在穿孔管系上的本发明碳纳米管并入的纤维材料对这种重油的芯吸(wicking)可以可操作地与真空系统或类似物连接,以从重油和油页岩地层中连续去除高沸馏分。而且,这样的方法可以与本领域中已知的常规热或催化裂解方法结合使用,或者替代其使用。

[0114] 本发明碳纳米管并入的纤维材料也可以增强航空航天和弹道应用中的结构元件。

例如,包括导弹前锥体,航空器机翼前缘,主要航空器结构部件(例如,襟翼、翼面、推进器和空气制动器、小飞机机身、直升机壳体和旋转机翼)、次要航空器结构部件(例如,地板、门、座位、空调以及副油箱)和航空器发动机部件在内的结构可以受益于本发明碳纳米管并入的纤维材料提供的结构增强。许多其它应用中的结构增强可以包括,例如扫雷器外壳、头盔、罩(天线屏蔽器, radome)、火箭喷嘴、救援担架和发动机元件。在建筑物和建筑中,外部特征的结构增强包括,例如柱、三角形檐饰、拱顶、上楣柱和框架。同样地,内部建筑增强包括例如遮帘、卫生器具、窗户轮廓等。

[0115] 在海洋工业中,结构增强可包括船壳体、纵梁、桅、推进器、舵和甲板。本发明碳纳米管并入的纤维材料也可在重型运输工业中用于大的面板中,例如用于拖车壁、有轨车的底板面板、卡车驾驶室、外部主体成型、公共汽车车体壳和货柜。在汽车应用中,碳纳米管并入的纤维材料可用于内部部件(例如,装饰物、座位和仪表板)、外部结构(例如,车身板、开口、车身底部以及前和后模件)和汽车发动机舱和燃料机械区域部件(例如,轴和悬架、燃料和排气系统,以及电和电子元件)。

[0116] 本发明碳纳米管并入的纤维材料的其它应用可以应用包括,例如,桥梁建筑、钢筋混凝土产品(例如,销钉、钢筋、后张和预压钢筋束)、永久框架、电力传输和分布结构(例如,多用柱、传送柱和十字臂)、公路安全和路旁特征(例如,标识支柱、护栏、柱和支柱)、噪声屏障、城市管道和储存罐。

[0117] 本发明碳纳米管并入的纤维材料也可用于各种休闲设备,如例如滑水橇和滑雪橇、自行车、皮艇、独木船和划桨、滑雪板、高尔夫俱乐部杆、高尔夫球车、钓鱼竿和游泳池。其它生活消费品和商业设备可包括齿轮、锅、住宅、气体压力瓶、家用电器(例如,洗涤器、洗衣机筒、干衣机、废物处理装置、空调和加湿器)的零件。

[0118] 碳纳米管并入的纤维材料的电性能也可影响各种能量储存和电应用。例如,本发明碳纳米管并入的纤维材料可用于风力涡轮机叶片、太阳能结构、电子封装件(例如,便携式电脑、手机、计算机柜,其中并入的碳纳米管可用于提供EMI屏蔽)。其它应用可包括电力线、冷却装置、灯杆、电路板、电联接盒、梯栏杆、光纤、建造在结构中的电力诸如数据线、计算机终端机座、和商业设备(例如,复印机、收银机和邮政设备)。

[0119] 本文公开的实施方式利用碳纳米管并入的纤维材料,其可通过描述在申请人的美国专利申请 12/611, 073、12/611, 101、12/611, 103 和 12/938, 328 中的方法被容易地制备,每一专利申请均通过在此引用以其整体被并入。下面对描述在其中的方法进行简单描述。

[0120] 为了将碳纳米管并入到纤维材料,在纤维材料上直接合成碳纳米管。在一些实施方式中,这通过首先将碳纳米管形成催化剂(例如,催化纳米颗粒)布置在纤维材料上来完成。在该催化剂沉积之前,可以进行一些预制过程。

[0121] 在一些实施方式中,纤维材料可以任选地用等离子体处理,以制备接受催化剂的纤维表面。例如,等离子体处理的玻璃纤维材料可以提供粗糙的玻璃纤维表面,其中可以沉积碳纳米管形成催化剂。在一些实施方式中,等离子体也用于“清洁”纤维表面。用于使纤维表面“粗糙化”的等离子体方法因此促进催化剂沉积。粗糙度典型地是在纳米级别。在等离子体处理方法中,形成纳米深度和纳米直径的凹坑(craters)或者凹陷(depressions)。使用各种不同气体的任何一种或者多种的等离子体,包括但不限于氩气、氦气、氧气、氮气、氮气和氢气,可实现这种表面改性。

[0122] 在一些实施方式中,在采用的纤维材料具有与其结合的上浆剂的情况下,这种上浆可以任选地在催化剂沉积之前被去除。任选地,上浆剂可以在催化剂沉积之后被去除。在一些实施方式中,可以在碳纳米管合成期间完成上浆剂的去除,或者就在预热步骤中碳纳米管合成之前完成上浆剂的去除。在其它实施方式中,一些上浆剂可以保留在整个碳纳米管合成过程中。

[0123] 在碳纳米管形成催化剂(即,催化纳米颗粒)沉积之前或沉积的同时,另一任选步骤是将隔离涂层施用到纤维材料上。隔离涂层是被设计来保护灵敏纤维材料,如碳纤维、有机纤维、玻璃纤维、金属纤维等等的完整性的材料。这样的隔离涂层可以包括,例如烷氧基硅烷、铝氧烷、氧化铝纳米颗粒、旋涂玻璃和玻璃纳米颗粒。例如,在实施方式中,隔离涂层可以是 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (Honeywell International Inc., Morristown, NJ)。在一个实施方式中,碳纳米管形成催化剂可以加入到未固化隔离涂层材料中,然后一起施用到纤维材料。在其它实施方式中,可以在碳纳米管形成催化剂沉积之前将隔离涂层材料加入到纤维材料中。在这样的实施方式中,隔离涂层可以在催化剂沉积之前部分地固化。隔离涂层材料可以具有足够薄的厚度,以允许碳纳米管形成催化剂暴露于碳原料气,用于随后的 CVD 生长或类似的碳纳米管生长过程。在一些实施方式中,隔离涂层厚度小于或约等于碳纳米管形成催化剂的有效直径。一旦碳纳米管形成催化剂和隔离涂层在适当的位置,隔离涂层可以被充分固化。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度可以大于碳纳米管形成催化剂的有效直径,只要它仍允许碳原料气接近催化剂位置。这样的隔离涂层可以是足够多孔的,以允许碳原料气接近碳纳米管形成催化剂。

[0124] 不受理论限制,隔离层可用作纤维材料和碳纳米管之间的中间层,并将碳纳米管机械地并入到纤维材料。通过隔离层的这种机械并入为碳纳米管生长提供坚固的系统,其中纤维材料用作组织碳纳米管的平台,同时仍允许有益的碳纳米管性能被传递给纤维材料。认识到用隔离层进行机械并入的益处类似于上文描述的间接型并入。而且,包含隔离层的益处包括,例如直接保护纤维材料免受由于暴露于湿气而造成的化学损害和/或由于在用于促进碳纳米管生长的温度下加热纤维材料而造成的任何热损害。

[0125] 如以下进一步描述的,碳纳米管形成催化剂可以被制备为液体溶液,所述液体溶液含有作为过渡金属催化纳米颗粒的碳纳米管形成催化剂。合成的碳纳米管的直径与上述过渡金属催化纳米颗粒的尺寸有关。

[0126] 碳纳米管合成可以基于在高温下发生的化学气相沉积 (CVD) 方法或相关的碳纳米管生长方法。其它示例性碳纳米管生长方法包括,例如微腔、激光烧蚀、火焰合成、弧光放电和高压一氧化碳 (HiPCO) 合成。具体温度是催化剂选择的函数,但是典型地在大约 500°C 至 1000°C 的范围内。因此,碳纳米管合成包括将纤维材料加热到上述范围内的温度,以支持碳纳米管生长。

[0127] 在一些实施方式中,然后进行负载催化剂的纤维材料上的 CVD- 促进的碳纳米管生长。CVD 方法可被例如含碳原料气体,如乙炔、乙烯和/或乙醇促进。碳纳米管生长方法一般也使用惰性气体(氮气、氩气和/或氦气)作为主要的载体气体。通常,提供的含碳原料气体的范围为全部混合物的大约 0% 至大约 15% 之间。通过从生长室中清除湿气和氧气,可以制备 CVD 生长的基本惰性环境。

[0128] 在碳纳米管生长过程中,碳纳米管在针对碳纳米管生长可操作的过渡金属催化纳

米颗粒的位置生长。强的等离子体产生电场的存在可被任选地用于影响碳纳米管生长。即，生长趋于沿电场的方向。通过适当地调整等离子体喷射和电场的几何形状，垂直排列的碳纳米管（即，垂直于纤维材料的纵轴）可被合成。在某些条件下，甚至在等离子体不存在的情况下，紧密间隔的纳米管也能保持基本垂直的生长方向，导致类似于地毯或者森林的碳纳米管密集排列。

[0129] 返回到催化剂沉积方法，碳纳米管形成催化剂被沉积，以在纤维材料上提供催化纳米颗粒层（典型地只是单层），目的是为了使碳纳米管在其上生长。通过一些技术——包括，例如喷涂或浸涂催化纳米颗粒溶液或者通过例如等离子体方法发生的气相沉积可完成在纤维材料上沉积催化纳米颗粒的操作。因此，在一些实施方式中，在溶剂中形成催化剂溶液之后，通过用该溶液喷涂或者浸涂纤维材料或者喷涂和浸涂的组合，可以施用催化剂。单独或者组合使用的任一技术可被使用一次、两次、三次、四次、多达很多次，以提供用催化纳米颗粒充分均匀地涂布的纤维材料，所述催化纳米颗粒针对碳纳米管的形成是可操作的。当应用浸涂时，例如纤维材料可置于第一浸渍浴中，在第一浸渍浴中持续第一停留时间。当应用第二浸渍浴时，纤维材料可置于第二浸渍浴中，持续第二停留时间。例如，碳纤维材料可经历碳纳米管形成催化剂的溶液大约 3 秒至大约 90 秒，这取决于浸渍配置和线速度。使用喷涂或者浸涂方法，可以获得具有低于大约 5% 表面覆盖率至高达大约 80% 覆盖率的催化剂表面密度的纤维材料。在较高表面密度（例如约 80%）下，碳纳米管形成催化剂纳米颗粒几乎是单层。在一些实施方式中，在纤维材料上涂布碳纳米管形成催化剂的方法只是产生单层。例如，在碳纳米管形成催化剂堆上的碳纳米管生长可以损害碳纳米管并入至纤维材料的程度。在其它实施方式中，使用蒸发技术、电解沉积技术和本领域普通技术人员已知的其它方法，如将过渡金属催化剂作为金属有机物、金属盐或者其它促进气相运输的组分加入等离子体原料气，可以将过渡金属催化纳米颗粒沉积在纤维材料上。

[0130] 因为制造碳纳米管并入的纤维的方法被设计为连续的，所以可以在一系列的浴中浸涂可缠绕纤维材料，其中浸涂浴在空间上是分开的。在从头产生初始纤维——如从炉中新形成的玻璃纤维——的连续方法中，浸渍浴或者碳纳米管形成催化的喷涂可以是充分冷却新形成的纤维材料之后的第一个步骤。在一些实施方式中，可以用其中分布碳纳米管形成催化剂颗粒的水喷流冷却来完成玻璃纤维的冷却。

[0131] 在一些实施方式中，当在连续方法中生产纤维并将其并入有碳纳米管时，可以代替上浆进行碳纳米管形成催化剂的施用。在其它实施方式中，在其它上浆剂存在的情况下，碳纳米管形成催化剂可施用于新形成的纤维。碳纳米管形成催化剂和其它上浆剂的这种同时施用可使碳纳米管形成催化剂与纤维材料表面接触，以保证碳纳米管的并入。在再进一步的实施方式中，碳纳米管形成催化剂可以通过喷涂或浸涂施用到初始纤维，同时，纤维材料处于充分软化的状态，例如，接近或低于退火温度，以便碳纳米管形成催化剂稍微嵌入纤维材料表面。例如，当将碳纳米管形成催化剂沉积在热玻璃纤维材料上时，应该注意，不要超过碳纳米管形成催化剂的熔点，从而引起纳米颗粒熔融并失去对碳纳米管特征（例如，直径）的控制。

[0132] 碳纳米管形成催化剂溶液可以是任意 d- 区过渡金属的过渡金属纳米颗粒溶液。另外，纳米颗粒可以包括元素形式、盐形式及其混合形式的 d- 区金属的合金和非合金混合物。这样的盐形式包括但不限于氧化物、碳化物和氮化物、醋酸盐、硝酸盐等等。非限制性

的示例性过渡金属纳米颗粒包括,例如, Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au 和 Ag、其盐以及其混合物。在一些实施方式中,通过将碳纳米管形成催化剂直接施用或并入到纤维材料,将这样的碳纳米管形成催化剂布置在纤维材料上。可容易地从各个供应商,包括例如 Ferrotec Corporation (Bedford, NH), 商业购得多种纳米颗粒过渡金属催化剂。

[0133] 用于将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料的催化剂溶液可以在任何普通的溶剂中,该溶剂允许碳纳米管形成催化剂均匀地到处分散。这种溶剂可包括但不限于,水、丙酮、己烷、异丙醇、甲苯、乙醇、甲醇、四氢呋喃 (THF)、环己烷或者任何其他溶剂,该其他溶剂具有控制的极性以在其中产生碳纳米管形成催化纳米颗粒的适当分散体。碳纳米管形成催化剂在催化剂溶液中的浓度可在大约 1:1 至 1:10,000 的催化剂比溶剂的范围内。

[0134] 在一些实施方式中,将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料之后,纤维材料可以任选地被加热到软化温度。该步骤可有助于将碳纳米管形成催化剂嵌入纤维材料的表面,以促进接种生长并防止催化剂使生长中的碳纳米管漂浮在前沿顶端的顶端生长。在一些实施方式中,将碳纳米管形成催化剂布置在纤维材料上之后纤维材料的加热可以在约 500°C 和约 1000°C 之间的温度。加热到也可用于碳纳米管生长的这样的温度可用来去除纤维材料上任何预先存在的上浆剂,允许碳纳米管形成催化剂直接沉积在纤维材料上。在一些实施方式中,也可以在加热之前将碳纳米管形成催化剂置于上浆涂层的表面。加热步骤可用于去除上浆剂,同时使碳纳米管形成催化剂布置在纤维材料的表面。可以在引入用于碳纳米管生长的含碳原料气体之前或基本上同时,在这些温度下进行加热。

[0135] 在一些实施方式中,将碳纳米管并入纤维材料的方法包括从纤维材料中去除上浆剂,去除上浆后将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料,将纤维材料加热到至少约 500°C 和在纤维材料上合成碳纳米管。在一些实施方式中,碳纳米管并入方法的操作包括从纤维材料中去除上浆,将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料,将纤维材料加热到适于碳纳米管合成的温度并将碳等离子体喷涂到负载催化剂的纤维材料上。因此,在商业纤维材料被应用的情况下,构造并入碳纳米管的纤维的方法可以包括在纤维材料上布置催化纳米颗粒之前从纤维材料去除上浆的独立步骤。一些商业上浆剂——如果存在——可以防止碳纳米管形成催化剂与纤维材料的表面接触,并抑制碳纳米管并入到纤维材料。在一些实施方式中,在碳纳米管生长条件下确保上浆去除的情况下,可以在碳纳米管形成催化剂沉积之后,但刚好在提供含碳原料气体之前或期间进行上浆的去除。

[0136] 合成碳纳米管的步骤可以包括形成碳纳米管的各种技术,包括但不限于微腔、热或者等离子体增强的 CVD 技术、激光烧蚀、弧光放电、火焰合成和高压一氧化碳 (HiPCO)。尤其地,在 CVD 期间,可以直接使用上面布置碳纳米管形成催化剂的上浆的纤维材料。在一些实施方式中,任何常规上浆剂均可在碳纳米管合成期间被去除。在一些实施方式中,其它上浆剂未被去除,但由于含碳原料气体通过上浆的扩散而并不阻碍碳纳米管合成和并入到纤维材料。在一些实施方式中,乙炔气体可以被电离以产生碳纳米管生长用冷碳等离子体喷流。该等离子体被引导向负载催化剂的纤维材料。因此,在一些实施方式中,在纤维材料上合成碳纳米管包括 (a) 形成碳等离子体;和 (b) 引导碳等离子体至布置在纤维材料上的催化剂上。生长的碳纳米管的直径由碳纳米管形成催化剂的尺寸控制。在一些实施方式中,上浆的纤维材料可以被加热至大约 550°C 至大约 800°C 之间以促进碳纳米管合成。为引发碳纳米管的生长,两种或多种气体被释放入反应器:惰性载体气体(例如,氩气、氦气或者

氮气)和含碳原料气体(例如,乙炔、乙烯、乙醇或者甲烷)。碳纳米管在碳纳米管形成催化剂的位置生长。

[0137] 在一些实施方式中,CVD 生长过程可以是等离子体增强的。通过在生长过程期间提供电场,可产生等离子体。在这些条件下生长的碳纳米管可以沿电场的方向。因此,通过调整反应器的几何形状,垂直排列的碳纳米管可以在碳纳米管基本上垂直于纤维材料的纵轴的地方生长(即,放射状生长)。在一些实施方式中,并不需要等离子体绕纤维材料的放射状生长。对于具有明显的侧面的纤维材料,如例如带材、垫、织物、板片以及类似物,碳纳米管形成催化剂可被布置在纤维材料的一个或者两个侧面上。相应地,在这样的条件下,碳纳米管也可在纤维材料的一个或者两个侧面上生长。

[0138] 如上所述,以足以提供连续过程使碳纳米管并入可缠绕长度纤维材料的速度进行碳纳米管合成。许多设备构造有利于这种连续的合成,如以下所示例的。

[0139] 在一些实施方式中,可以在“全等离子体(all-plasma)”方法中制备碳纳米管并入的纤维材料。在这样的实施方式中,纤维材料经过许多等离子体介导的步骤,以形成最终的碳纳米管并入的纤维材料。等离子体方法首先可以包括纤维表面改性的步骤。这是纤维材料的表面“粗糙化”以促进催化剂沉积的等离子体方法——如上所述。同样如上所述,使用各种不同气体的任何一种或者更多种的等离子体,包括但不限于氩气、氦气、氧气、氨气、氢气和氮气,可以实现表面改性。

[0140] 在表面改性之后,纤维材料进行催化剂施用。在本发明的全等离子体方法中,该步骤是用于在纤维材料上沉积碳纳米管形成催化剂的等离子体方法。碳纳米管形成催化剂通常是上述过渡金属。过渡金属催化剂可被加入等离子体原料气体作为非限制性形式的前体,包括例如,铁磁流体、金属有机物、金属盐、其混合物或适于促进气相运输的任何其它组分。可在室温下周围环境中施用碳纳米管形成催化剂,既不需要真空也不需要惰性气氛。在一些实施方式中,纤维材料可以在催化剂施用之前被冷却。

[0141] 继续全等离子体方法,碳纳米管合成发生在碳纳米管生长反应器中。通过使用等离子体增强的化学气相沉积,可以实现碳纳米管生长,其中碳等离子体被喷涂至负载催化剂的纤维上。因为碳纳米管生长发生在高温(取决于催化剂,典型地在大约 500℃至约 1000℃的范围)下,因此在暴露于碳等离子体之前,负载催化剂的纤维可被加热。对于碳纳米管并入方法,纤维材料可任选地被加热直到发生软化。在加热之后,纤维材料易于接收碳等离子体。例如,通过使含碳原料气体,如例如,乙炔、乙烯、乙醇等等经过能够使气体电离的电场,可以产生碳等离子体。经过喷嘴,该冷碳等离子体被引导至纤维材料。纤维材料可以非常接近于喷嘴,诸如在喷嘴的大约 1 厘米之内,以接收等离子体。在一些实施方式中,加热器可以被布置于等离子体喷涂器处的纤维材料上,以保持纤维材料的高温。

[0142] 连续碳纳米管合成的另外的构造包括直接在纤维材料上合成和生长碳纳米管的特定矩形反应器。该反应器可被设计用于产生碳纳米管并入的纤维材料的连续流线方法中。在一些实施方式中,通过 CVD 方法在大气压下以及在约 550℃和约 800℃范围的高温下在多区域反应器中生长碳纳米管。碳纳米管合成发生在大气压下的事实是有利于将反应器结合入用于碳纳米管并入纤维材料的连续处理生产线的一个因素。与使用这种区域反应器的流线连续处理相符的另外的优势是碳纳米管生长在几秒钟内发生,与在本领域典型的其它程序和设备构造中的几分钟(或者更长)不同。

[0143] 根据各种实施方式的碳纳米管合成反应器包括以下特征：

[0144] 矩形构造的合成反应器：本领域已知的典型碳纳米管合成反应器的横截面是圆形的。对此有许多原因，包括例如历史的原因（例如，在实验室中经常使用圆柱形反应器）和方便（例如，在圆柱形反应器中容易模拟流体动力学，加热器系统容易接受圆形的管（例如，石英等等），并且易于制造。背离圆柱形的惯例，本公开提供具有矩形横截面的碳纳米管合成反应器。背离的原因至少包括如下：

[0145] 1) 反应器体积的低效利用。因为可由反应器处理的许多纤维材料是相对平的（例如，平的带材、类似薄片的形式或伸展的丝束或粗纱），因此圆形横截面是反应器体积的低效利用。这种低效导致圆柱形碳纳米管合成反应器的若干缺点，包括例如，a) 保持充分的系统净化；增加的反应器体积需要增加的气流速以保持相同水平的气体净化，这导致在开放的环境中大量生产碳纳米管的低效率；b) 增加的含碳原料气体流速；按照上述的 a)，用于系统净化的惰性气体流的相对增加需要增加的含碳原料气体流速。考虑示例性 12K 玻璃纤维粗纱的体积比具有矩形横截面的合成反应器的总体积小大约 2000 倍。在相等的圆柱形反应器（即，其宽度容纳与矩形横截面反应器相同的平面玻璃纤维材料的圆柱形反应器）中，玻璃纤维材料的体积比反应器的体积小大约 17,500 倍。尽管气相沉积过程，如 CVD 典型地仅由压力和温度控制，但体积对沉积的效率具有显著影响。用矩形反应器，仍有过量的体积。并且该过量的体积促进不需要的反应。然而，圆柱形反应器的体积是可用于促进不需要的反应的体积的大约 8 倍。由于这种更多的发生竞争反应的机会，在圆柱形反应器室中，期望的反应更慢地有效地发生。对于连续生长方法的进行，碳纳米管生长的这种减慢是有问题的。矩形反应器构造的另外的益处是还可以通过针对矩形室使用小高度进一步减小反应器体积，使得该体积比更好以及反应更加有效。在本文所公开的一些实施方式中，矩形合成反应器的总体积大于经过合成反应器的纤维材料总体积不超过约 3000 倍。在一些进一步的实施方式中，矩形合成反应器的总体积大于经过合成反应器的纤维材料总体积不超过约 4000 倍。在一些仍进一步的实施方式中，矩形合成反应器的总体积大于经过合成反应器的纤维材料总体积大不超过约 10,000 倍。另外，明显的是，当使用圆柱形反应器时，与具有矩形横截面的反应器相比，需要更多的含碳原料气体，以提供相同的流量百分数。应当理解，在一些其他实施方式中，合成反应器具有由这样的多边形形式描述的横截面，该多边形形式不是矩形但与其比较类似，并且相对于具有圆形横截面的反应器其提供反应器体积的相似减小；和 c) 有问题的温度分布；当使用相对小直径的反应器时，从室的中心至其壁的温度梯度是最小的，但对于增大的反应器尺寸，如可用于商业规模生产，这样的温度梯度增加。温度梯度导致纤维材料上产品质量变化（即，产品质量作为径向位置的函数变化）。当使用具有矩形横截面的反应器时，该问题基本被避免。尤其地，当使用平的基底时，反应器高度可随基底的尺寸按比例增大而保持不变。反应器的顶部和底部之间的温度梯度基本上可被忽略，并且因此，避免了发生的热问题和产品质量变化。

[0146] 2) 气体引入。因为在本领域中通常使用管式炉，典型的碳纳米管合成反应器在一端引入气体并且将其经过反应器吸至另一端。在本文公开的一些实施方式中，气体可被对称地引入反应器的中心或者目标生长区域之内，这或者通过侧面或者通过反应器的顶部和底部板。这提高了总的碳纳米管生长速度，因为在系统的最热部分——碳纳米管生长最活跃的位置，引入的原料气体连续地补充。

[0147] 分区。供相对冷的净化区域的室从矩形合成反应器的两端延伸。申请人已确定，如果热的气体与外部环境（即，矩形反应器的外部）混合，纤维材料的降解会增加。冷的净化区域提供内部系统和外部环境之间的缓冲。本领域已知的碳纳米管合成反应器构造通常需要基底被小心地（并且缓慢地）冷却。在本发明的矩形碳纳米管生长反应器的出口处的冷的净化区域在短的时间段内达到冷却——如连续的流线处理所要求的。

[0148] 非接触、热壁的、金属性反应器。在一些实施方式中，应用金属性热壁反应器（例如，不锈钢）。该类型反应器的使用可能似乎有悖常理，因为金属，尤其是不锈钢，更容易发生碳沉积（即，形成烟灰和副产物）。因此，大部分碳纳米管合成反应器由石英制成，因为碳沉积较少，石英容易清洁，并且石英有利于样品观察。然而，申请人已观察到，不锈钢上增加的烟灰和碳沉积导致更加一致的、更有效的、更快的和更稳定的碳纳米管生长。不被理论束缚，已指出，结合常压操作，发生在反应器中的 CVD 方法是扩散有限的。即，碳纳米管形成催化剂是“过量供给的”，由于其相对更高的分压（比起假设在部分真空下操作反应器），在反应器系统中太多的碳可利用。因此，在开放的系统中——尤其在清洁的系统中——太多的碳可粘附至碳纳米管形成催化剂颗粒上，减弱其合成碳纳米管的能力。在一些实施方式中，当反应器是“脏的”时，即在金属性反应器壁上具有沉积的烟灰时，有意地运转矩形反应器。一旦碳沉积到反应器壁上的单层上，碳将易于在其本身上沉积。因为由于该机制一些可用的碳被“收回”，以基团形式剩余的碳原料以不使催化剂中毒的速度与碳纳米管形成催化剂进行反应。现有系统“干净地”运转，如果将其打开用于连续的处理，其会以减小的生长速度产生低得多的碳纳米管的产率。

[0149] 尽管进行如上所述的“脏的”碳纳米管合成一般是有益的，但设备的某些部分（例如，气体集合管和入口）在烟灰形成阻塞时可消极地影响碳纳米管生长过程。为了解决该问题，可用抑制烟灰的涂料如例如，二氧化硅、氧化铝或者 MgO 保护碳纳米管生长反应室的这些区域。实践中，设备的这些部分可被浸涂在这些抑制烟灰的涂料中。金属，如 INVAR® 可与这些涂料一起使用，因为 INVAR 具有相似的 CTE（热膨胀系数），这在更高的温度保证涂层的适当粘附力，防止烟灰显著地聚集在关键区域。

[0150] 结合的催化剂还原和碳纳米管合成。在本文公开的碳纳米管合成反应器中，催化剂还原和碳纳米管生长都发生在反应器内。这是重要的，因为如果作为单独的操作进行，还原步骤不能足够及时完成用于连续的方法。在本领域已知的典型的方法中，还原步骤通常需要 1-12 小时来进行。根据本公开，两种操作都发生在反应器中，这至少部分地是由于碳原料气体被引入反应器的中心而不是末端的事实，碳原料气体被引入末端在使用圆柱形反应器的技术中是典型的。当纤维材料进入加热的区域时发生还原过程。在此时，气体已有时间与壁进行反应，并且在还原催化剂（通过氢基团相互作用）之前冷却。正是在该过渡区域发生还原。在系统中最热的等温区域，发生碳纳米管生长，最大生长速度出现在接近反应器中心附近的气体入口。

[0151] 在一些实施方式中，当应用松散连接的纤维材料——包括例如丝束或粗纱（例如，玻璃粗纱）时，连续的方法可以包括展开丝束或粗纱的线股和 / 或丝的步骤。因此，当丝束或粗纱被打开时，例如，使用基于真空的纤维伸展系统，其可被伸展。当使用例如可能相对硬的上浆的玻璃纤维粗纱时，可应用额外的加热以使粗纱“软化”，促进纤维伸展。包括单独的丝的伸展纤维可被充分地伸展开，以暴露丝的全部表面积，从而允许粗纱在随后的方

法步骤中更加有效地反应。例如,伸展的丝束或粗纱可以经过表面处理步骤,该步骤由如上所述的等离子体系统组成。然后,粗糙化的伸展纤维可以经过碳纳米管形成催化剂浸渍浴。结果是玻璃粗纱的纤维,其具有放射状地分布在其表面上的催化剂颗粒。然后,粗纱的负载催化剂的纤维进入适当的碳纳米管生长室,如上述矩形室,其中经过大气压 CVD 或者等离子体增强的 CVD 方法的流被用于以高达每秒钟数微米的速度合成碳纳米管。现在具有在其上放射状地排列的碳纳米管的粗纱纤维退出碳纳米管生长反应器。

[0152] 在如以上概述的方法所述合成碳纳米管并入的纤维材料之后,其上并入的碳纳米管然后可以以基本上平行的方式被重新定向和交联。另外的碳纳米管然后可以在基本上平行排列的、并入的碳纳米管上生长,并且另外的碳纳米管可以类似地以基本上平行的方式被重新定向和交联。在各种实施方式中,使并入的碳纳米管重新定向和交联以及使另外的碳纳米管生长、重新定向和交联的操作可以可操作地与初始碳纳米管并入过程组合。该过程在图 5 中概述。

[0153] 图 5 显示示例性连续系统 500 的示意图,其用于合成具有基本上平行排列的、并入的碳纳米管的碳纳米管并入的纤维材料。连续系统 500 包括初始碳纳米管并入站 501,其根据上述各种实施方式的任意一个操作,以使纤维材料并入有碳纳米管。在退出碳纳米管并入站 501 之后,纤维材料进入交联站 502,以与至少部分并入的碳纳米管形成交联。在各种实施方式中,交联站 502 可以是浴,该浴包含交联剂(例如,交联聚合物),如上文所述的那些。接下来,纤维材料进入重新排列站 503,其中交联的碳纳米管被重新排列,以便它们形成基本上平行于纤维材料的纵轴排列的并入的碳纳米管层。实际上,如果使用对纤维材料施加拉力的溶剂,一些程度的排列也可以发生在交联站 502。此外,为了实现期望程度的排列,连续系统 500 可任选地包含多个交联站 502 和 / 或重新排列站 503。例如,连续系统 500 可任选地包含两个或更多个重新排列站 503,以实现期望程度的碳纳米管排列。当使用两个或更多个重新排列站 503 时,可以应用不同的重新排列程序。

[0154] 在形成在其上具有基本上平行排列的、并入的碳纳米管层的纤维材料之后,纤维材料进入催化纳米颗粒沉积站 504。催化纳米颗粒的沉积可以如上所述发生,以使催化纳米颗粒沉积在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上。在退出催化纳米颗粒沉积站 504 之后,纤维材料进入碳纳米管生长系统 505。碳纳米管生长系统 505 以与碳纳米管并入系统 501 基本上相同的方式进行操作,所不同的是碳纳米管在基本上平行排列的、并入的碳纳米管层上生长而不是直接在隔离涂层或纤维材料上生长。使碳纳米管在碳纳米管生长系统 505 中生长之后,纤维材料经过交联站 506 和重新排列站 507,其中这些站与前述站 502 和 503 类似地进行操作。

[0155] 在退出重新排列站 507 之后,连续系统 500 可用于再使另外的碳纳米管仍在纤维材料上生长。为了这个目的,纤维材料可再次经过催化纳米颗粒沉积站 504、碳纳米管生长系统 505、交联站 506 和重新排列站 507。这些元件可以在连续系统 500 中连续地被重复,或者连续系统 500 可任选地使纤维材料途经这些元件多次。催化纳米颗粒可以在使另外的碳纳米管在其上生长之前通过使纤维材料经过任选的催化剂去除站 509 而从纤维材料中去除。在实施方式中,催化剂去除站 509 可以应用适于去除催化纳米颗粒的一个或多个酸浴。

[0156] 一旦期望量的另外的碳纳米管已经在纤维材料上生长,纤维材料在纤维摄取简管

510 中被卷绕在卷轴、心轴或类似的绕线器上。在连续系统 500 中,当多个纤维使碳纳米管在其上生长时,该系统还包括任选的纤维成束机 508,其将各个丝缠绕成更高度有序的纤维材料,如上述那些。

[0157] 应该理解,基本上不影响本发明各种实施方式的功能的修饰也包含在本文所提供的本发明的定义内。因此,以下实施例意图说明而不是限制本发明。

[0158] 实施例 1:用于使碳纳米管并入到碳纤维材料的连续方法以及随后其重新排列和交联。在该实施例中,特值为 793 的 34-700 12K 未上浆的碳纤维丝束 (Grafil Inc., Sacramento, CA) 被用作用于碳纳米管并入的纤维材料。该碳纤维丝束中的各个丝的直径约为 $7\mu\text{m}$ 。利用类似于以上图 5 所描述的连续系统进行碳纳米管并入、重新排列和交联。在本发明实施例中,碳纳米管的一个层生长在碳纤维上。

[0159] 如图 5 中所描述的,碳纳米管并入系统 501 被用于使碳纳米管并入到碳纤维基底。在进入碳纳米管并入系统 501 之前,催化纳米颗粒和隔离涂层以相反的顺序被施用。即,在纤维材料在伸展位(未显示)中充分伸展后,催化纳米颗粒通过多个浸渍浴被涂覆到纤维材料上,其中使用按体积计 3000 比 1 的稀释率在己烷中稀释的 'EFH-1' (Ferrotec Corporation, Bedford, NH) 溶液。然后,干燥纤维材料。接下来,按体积计以 40 比 1 的稀释率在异丙醇中稀释的 'Accuglass T-11 Spin-On Glass' (Honeywell International Inc., Morristown, NJ) 的隔离涂层通过浸渍浴被施用。然后,在烘箱中进行干燥。利用大气压 CVD 的碳纳米管生长在矩形反应器中进行,所述矩形反应器,如在本文中所述的,具有 24 英寸的生长区。98.0% 的总气体流为惰性气体(氮气),而其它 2.0% 为碳原料(乙炔)。以 1.5 英尺/分钟的速度拉伸碳纤维丝束经过反应器,其中生长区保持在 700°C 。所得并入的碳纳米管长度为 $\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0160] 然后,碳纳米管并入的碳纤维丝束被拉动经过交联站 502,其由浸渍浴组成,所述浸渍浴包含按体积计 100 份水比 1 份 KENTERA 的稀释率稀释在水中的 KENTERA (Zyvox Performance Materials, Columbus, OH)。获得并入到碳纤维的交联的碳纳米管。

[0161] 然后,交联的碳纳米管并入的碳纤维丝束经过重新排列站 503,其中通过锥形模具开始的机械重新排列引入碳纳米管在纤维轴方向上的平行排列。最终,重新排列机构也同时包括化学方法和机械方法,由此来自交联站的过量溶液在经过模具后也被迫离开纤维材料。该作用的剪切力也有助于重新排列。

[0162] 因为在实施例中仅生长一个碳纳米管层,另外的催化纳米颗粒的沉积和另外的碳纳米管的生长被省略。因此,在该实施例中,排列的、交联的碳纳米管并入的碳纤维丝束然后经过纤维成束机 508,以将各个丝重新组合成较小尺寸的丝束,随后利用纤维摄取筒管 510 缠绕在卷轴上。

[0163] 图 6A-6D 显示一系列代表性 SEM 图,其图示了生长在碳纤维材料表面上的基本上垂直排列的碳纳米管(图 6A)和在基本上垂直排列的碳纳米管重新排列之后,在碳纤维材料表面上基本上平行排列的碳纳米管(图 6B-6D)。图 6C 和 6D 显示基本上平行排列的、并入的碳纳米管的高分辨率图。根据该实施例制备的碳纳米管并入的碳纤维相对于未处理的纤维材料显示 $\sim 45\%$ 的拉伸强度提高。

[0164] 尽管通过参考公开的实施方式已描述了本发明,但本领域普通技术人员将容易理解,这些对于本发明仅是说明性的。应当理解,可以进行各种改进而不背离本发明的精神。

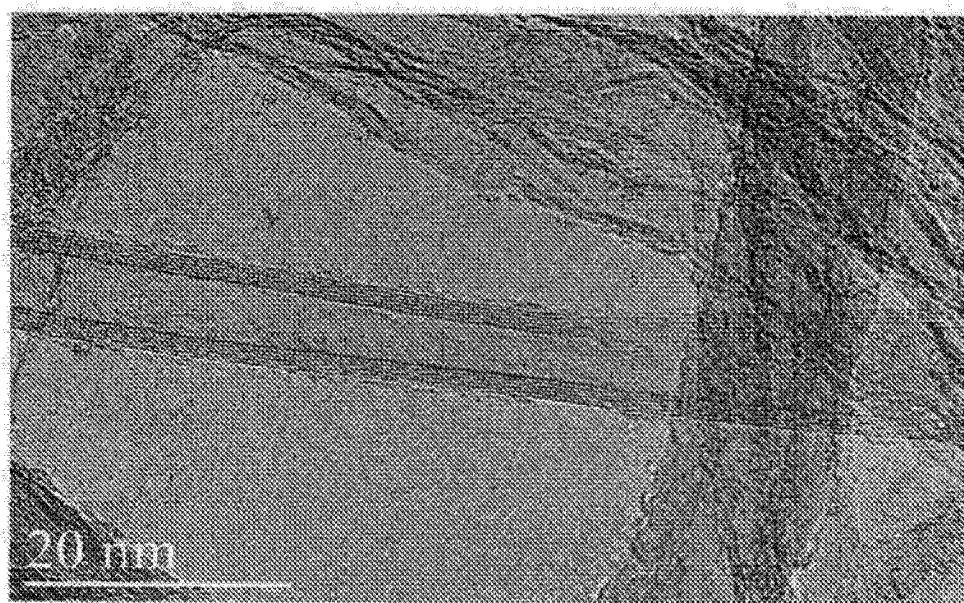


图 1

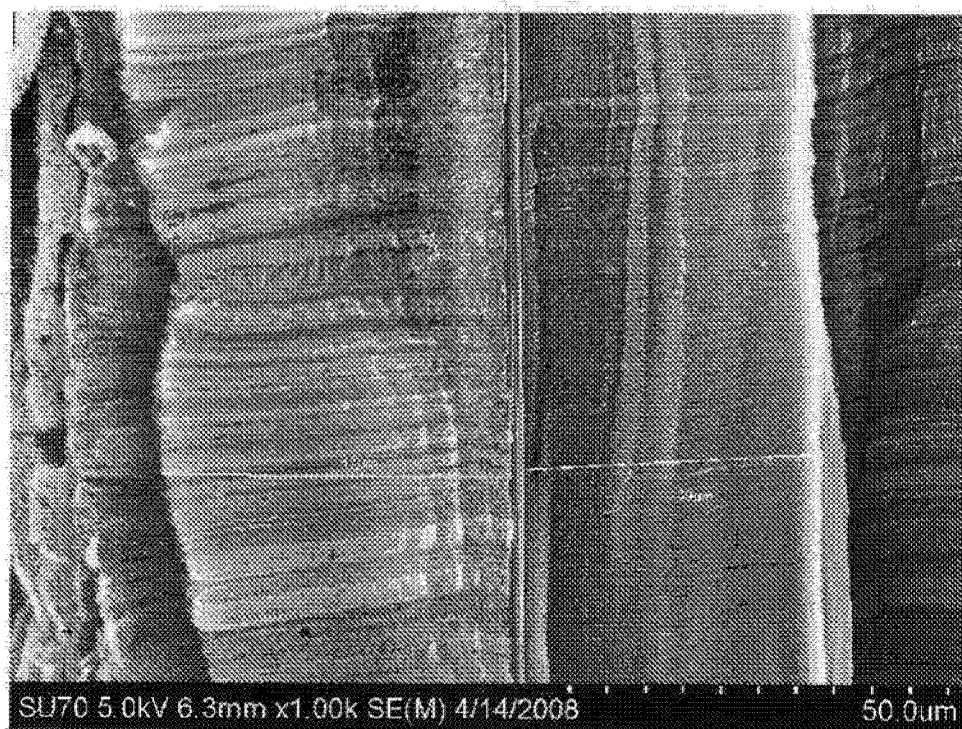


图 2

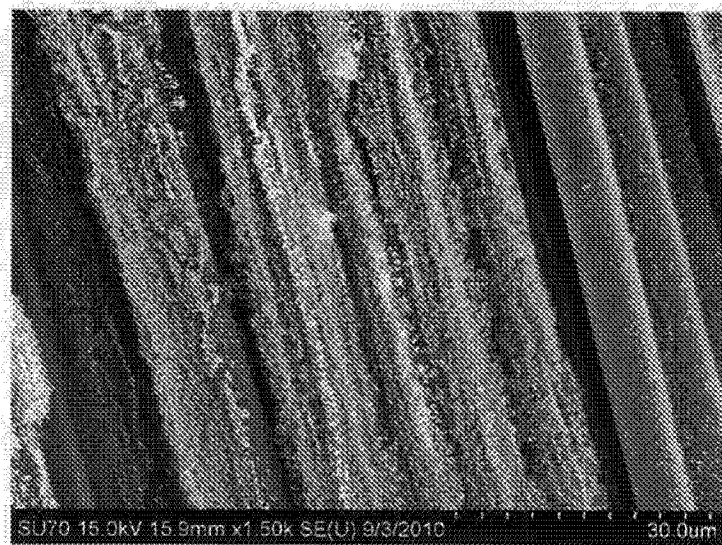


图 3

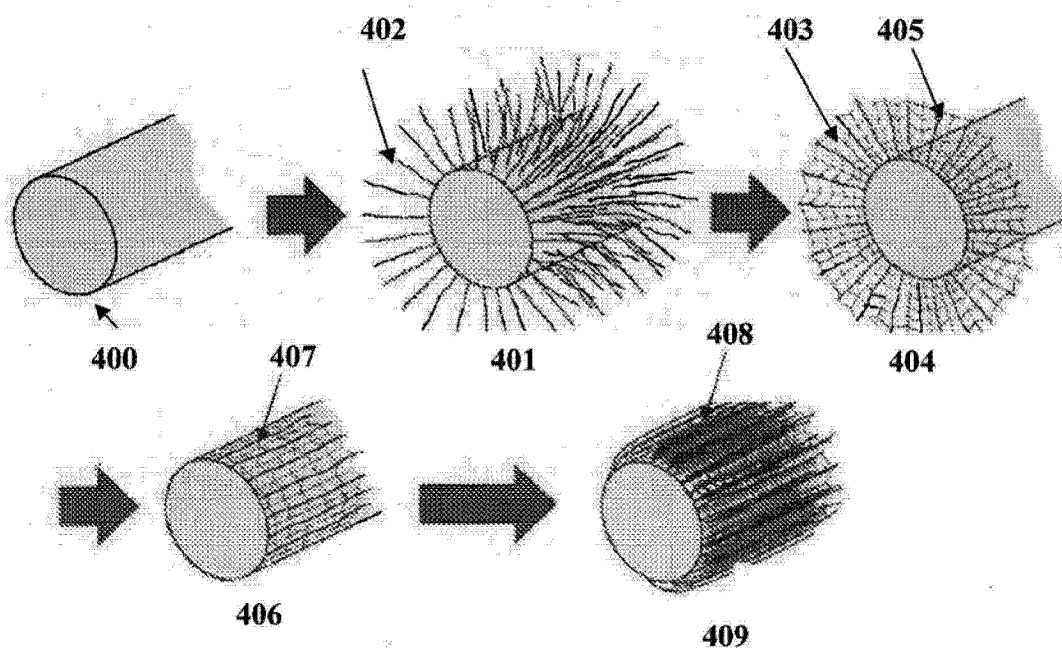


图 4

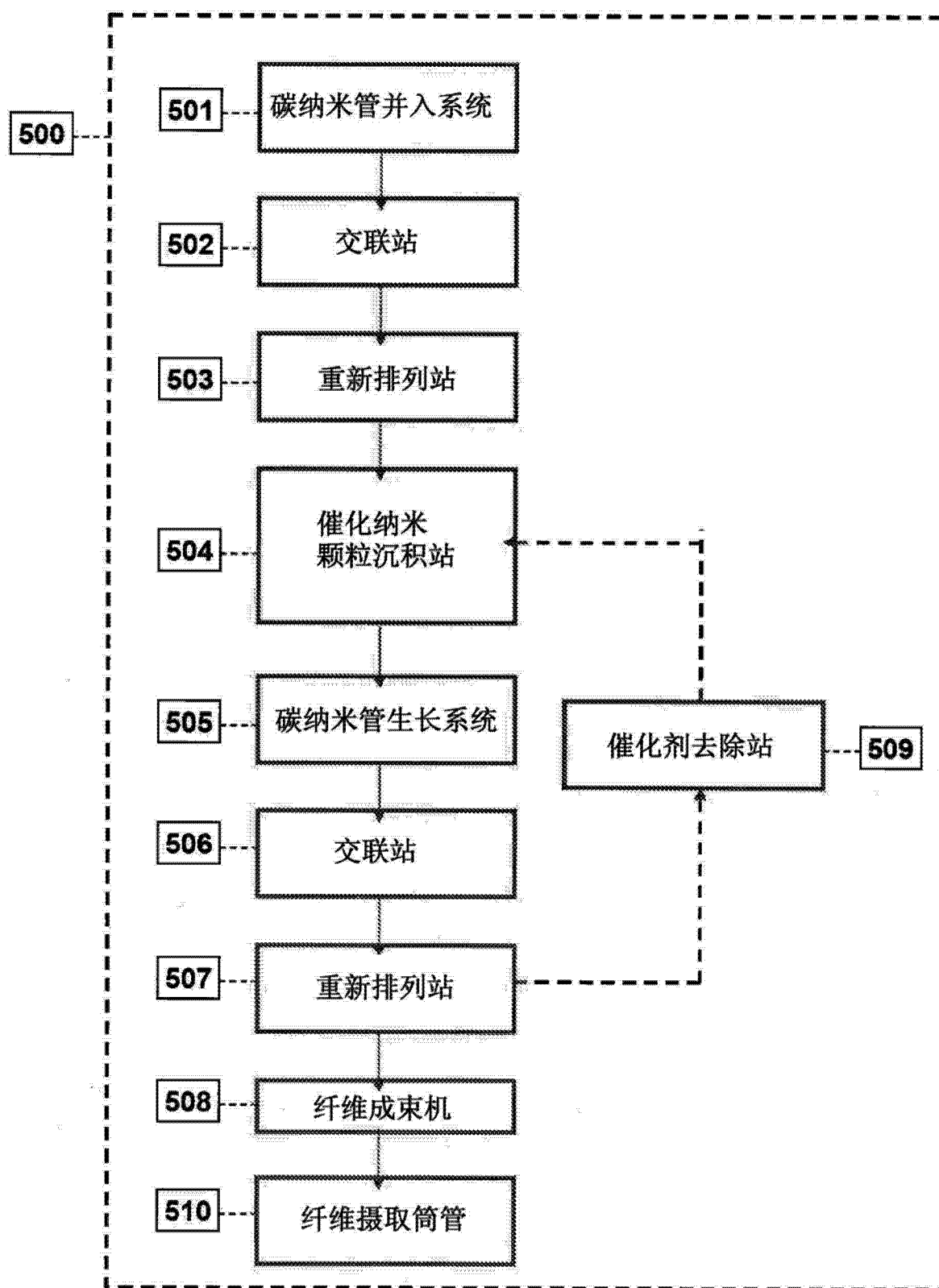


图 5

