



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105307782 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201480007724. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 01. 10

B05D 1/08(2006. 01)

B05D 1/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

1350228 2013. 01. 10 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/050406 2014. 01. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/108511 FR 2014. 07. 17

(71) 申请人 上阿尔萨斯大学

地址 法国米卢斯

(72) 发明人 伯纳德 - 古斯塔夫 - 卡米尔 · 迪朗

法布里斯 · 劳伦特 唐 · 勒胡

让 - 巴普蒂斯特 · 多尼

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

代理人 浦彩华 武晨燕

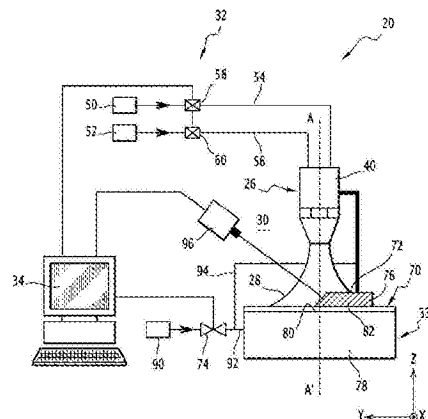
权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

制备配备有接枝的碳纳米结构的细长材料的方法以及相关的设备和产品

(57) 摘要

本发明涉及一种方法,其包括下述步骤:提供接枝设备(20),其包括在环境空气中产生火焰(28)的火炬(26)以及置于所述火焰(28)对面的冷却基底(33);使细长材料(14)连续移动通过在火炬(26)和冷却基底(33)之间的火焰(28);以及随着行进通过火焰(28),将纳米结构(16)连续接枝在细长材料(14)上。



1. 一种制备具有接枝的碳纳米结构 (16) 的细长材料 (14) 的方法, 特征在于其包括以下步骤:

- 提供接枝设备 (20), 其包括在环境空气中产生火焰 (28) 的火炬 (26) 以及置于所述火焰 (28) 对面的冷却介质 (33);

- 使所述细长材料 (14) 连续行进通过在所述火炬 (26) 和冷却载体 (33) 之间的火焰 (28);

- 随着行进通过火焰 (28), 将纳米结构 (16) 连续接枝在所述细长材料 (14) 上。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 特征在于使所述细长材料 (14) 连续行进包括将原始细长材料撤出上游撤出组件 (100), 使撤出的原始细长材料 (14) 通过所述火焰 (28), 然后将具有碳纳米结构 (16) 的细长材料 (14) 存放在下游存放组件 (102) 上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 特征在于它包括将细长材料 (14) 通过冷却载体 (33) 的基底部分 (70) 和与冷却载体 (33) 相对的位于所述基底部分 (70) 和火炬 (26) 之间的部分 (72) 之间, 所述基底部分 (70) 和所述相对部分 (72) 均被冷却。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 特征在于所述细长材料 (14) 在连续行进通过火焰 (28) 期间在火焰 (28) 中压靠所述基底部分 (70)。

5. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 特征在于所述冷却载体 (33) 包括至少一个倾斜表面 (86), 其用于使火炬 (26) 产生的火焰 (28) 的至少一个主要区段 (120) 偏斜, 火炬 (26) 产生的火焰 (28) 包括位于倾斜的偏斜表面 (36) 下游的偏斜区段 (122), 细长材料 (14) 通过所述偏斜区段 (122)。

6. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 特征在于火焰 (28) 中细长材料 (14) 经过的区域的温度低于 700°C, 尤其在 400°C 和 700°C 之间。

7. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 特征在于火炬 (26) 通过烃动力气体例如乙炔与氧气燃烧产生火焰 (28), 火炬 (26) 中提供的动力气体的流量与氧气的流量的比例有利地大于 1。

8. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 特征在于它包括在细长材料 (14) 的表面沉积催化剂的步骤, 该催化剂能够引发碳纳米结构 (16) 的生长, 该催化剂有利地从稀释的金属溶液沉积。

9. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 特征在于细长材料 (14) 在火焰 (28) 中行进的速度大于 1m/min。

10. 一种用于制备配备有接枝的碳纳米结构 (16) 的细长材料 (14) 的装置 (10), 其特征特征在于其包括:

- 接枝设备 (20), 其包括在环境空气中产生火焰 (28) 的火炬 (26), 所述接枝设备 (20) 包括放置在火焰 (28) 对面的冷却载体 (33);

- 使细长材料 (14) 连续行进通过在火炬 (26) 和冷却载体 (33) 之间的火焰 (28) 的组件 (22);

- 所述接枝设备 (20) 能够随着细长材料行 (14) 进通过火焰 (28), 在细长材料 (14) 上连续接枝碳纳米结构 (16)。

11. 根据权利要求 10 所述的装置 (10), 特征在于使细长材料 (14) 连续行进的所述组件 (22) 包括将原始细长材料 (14) 撤出的上游组件 (100), 将撤出的原始细长材料 (14) 通

过火焰 (28) 的机构,以及存放配备有碳纳米结构 (16) 的细长材料 (14) 的下游组件 (102)。

12. 根据权利要求 10 或 11 之一所述的装置 (10), 特征在于所述冷却载体 (33) 包括基底部分 (70) 和位于基底部分 (70) 和火炬之间 (26) 的相对部分 (72), 所述基底部分 (70) 和所述相对部分 (72) 每个被冷却, 所述行进组件 (22) 能够引导细长材料 (14) 在基底部分 (70) 和相对部分 (72) 之间。

13. 根据权利要求 10-12 任一项所述的装置 (10), 特征在于所述冷却载体 (33) 包括至少一个倾斜表面 (86), 用于火炬 (26) 产生的火焰 (28) 的至少一个主要区段 (120), 火炬 (26) 产生的火焰 (28) 包括位于倾斜的偏斜表面 (36) 下游的偏斜区段 (122), 所述行进组件 (22) 能够引导细长材料 (14), 使其经过所述倾斜区段 (122)。

14. 一种产品 (12), 其包括配备有接枝的碳纳米结构 (16) 的细长材料 (14), 所述碳纳米结构尤其是碳纳米管和 / 或碳纳米纤维, 其特征在于它可使用根据权利要求 1-9 任一项所述的方法获得。

制备配备有接枝的碳纳米结构的细长材料的方法以及相关的设备和产品

[0001] 本发明涉制备配备有接枝的碳纳米结构的细长材料的方法。

[0002] 这种方法尤其旨在用于制造包含纤维性或固体形式的细长材料的产品,在其上接枝了碳纳米结构,例如碳纳米管或碳纳米纤维。

[0003] 使用根据本发明的方法获得的产品由于存在接枝的碳纳米结构而被功能化,以改变和改进初始细长材料的性质。

[0004] 如此制造的产品具有不同于细长基础材料的性质,尤其是提高的机械、电或化学性质。

[0005] 有利地,细长基础材料是纤维,纤维的组件例如线,或纤维的网络,织造的、编织的、编结的、或非织造的。优选地,它能够在存放组件上缠绕和打开,该组件能够是鼓或卷线筒。

[0006] “纤维”是丝状物质,其可以被挤出和/或织造。纤维可以来自动物、植物、人造来源、矿物质或合成来源。

[0007] “线”一般地是材料的长而细绳,该材料尤其是纤维,或者是已经扭在一起和挤出的那些材料的线绳的汇合。

[0008] 通过有规律地交织可将线组装形成织物、编织物或编结物。

[0009] 非织造物通常是天然纤维和/或制造纤维或纤丝的片材或幅材,不包括纸,其不是织造的,并且其可以被以不同方式互相结合,例如通过机械组装(穿针引线)或化学组装。

[0010] 可选地,该细长材料是非纤维的,例如膜。

[0011] 一般地,将碳纳米结构接枝在纤维性细长材料上是在化学气相沉积(CVD)闭合容器中在控制的气氛下进行的。

[0012] 纤维性细长材料被首先去油,然后金属催化剂被沉积在表面上。

[0013] 接下来,如此处理的材料被引入化学气相沉积闭合容器。该闭合容器例如是烃气体吹扫的管状石英炉。

[0014] 在超过数十分钟的时间之后,例如在 15 分钟和 60 分钟之间,在某些条件下,碳纳米管然后在纤维性材料的表面上生长。

[0015] 因此,例如在 Shaffer 等 Carbon, 48, 277-286, 2010 或 EP 2, 254, 830 中描述的这种方法对于工业实施是非常不实际的。它的生产力有限并且需要大量的操作。

[0016] 为了解决这种问题,EP 2, 290, 139 描述了一种接枝方法,其中在处理了细长材料的表面之后,将连续长度的细长材料顺序引入等离子体炉,以在等离子体中形成碳纳米管的接枝。

[0017] 这种方法提高了接枝的生产率,但是执行仍复杂。实际上,一方面,等离子体炉的存在需要监控将细长材料插入炉中的界面,使得在炉中维持控制的气氛复杂化,另一方面,在进入等离子体之前,纤维必须保持在 500°C 和 1000°C 之间的温度,其使得过程的控制复杂化。

[0018] 本发明的一个目标是获得一种方法,使得可制备配备有接枝的碳纳米结构的细长材料,其执行起来非常简单并且是成本有效的,同时产生了高质量产品。

[0019] 为此,本发明涉及前述的方法,其特征在于包括下述步骤:

[0020] - 提供接枝设备,其包括在环境空气中产生火焰的火炬,以及放置在火焰对面的冷却介质;

[0021] - 使细长材料连续行进通过在火炬和冷却载体之间的火焰;

[0022] - 随着它行进通过火焰,在细长材料上连续接枝碳纳米结构。

[0023] 根据本发明的方法可以包括一个或多个下述特征,单独考虑或者根据任何技术上可能的结合:

[0024] - 细长材料的连续行进包括将原始细长材料从上游撤出组件中撤出,将撤出的原始细长材料通过火焰,然后在下游的存放组件上存放具有碳纳米结构的细长材料;

[0025] - 它包括将细长材料通过冷却载体的基底部分和与冷却载体相对的在基底部分和火炬之间的部分之间,所述基底部分和相对部分每个被冷却;

[0026] - 在其连续行进通过火焰时将细长材料压向火焰中的基底部分;

[0027] - 冷却载体包括至少一个倾斜表面,用于使火炬产生的火焰的至少一个主要区段偏斜,火炬产生的火焰包括位于倾斜的偏斜表面下游的偏斜区段,细长材料经过该倾斜区段;

[0028] - 细长材料经由的火焰区域的温度低于 700°C ,尤其是在 400°C 和 700°C 之间;

[0029] - 火炬通过用氧气燃烧烃动力气体例如乙炔产生火焰,在火炬中提供的动力气体的流量与氧气的流量之比有利地大于 1;

[0030] - 它包括在细长材料的表面沉积催化剂的步骤,该催化剂能够引发碳纳米结构的生长,该催化剂有利地从稀释的金属溶液沉积;

[0031] - 细长材料在火焰中行进的速度大于 $1\text{mm}/\text{min}$,尤其大于 $5\text{mm}/\text{min}$,有利地大于 $300\text{mm}/\text{min}$,以及尤其在 $300\text{mm}/\text{min}$ 和 $10,000\text{mm}/\text{min}$ 之间;

[0032] - 行进速度大于 $1\text{m}/\text{min}$,有利地大于 $3\text{m}/\text{min}$,尤其大于 $5\text{m}/\text{min}$ 。

[0033] 本发明也涉及用于制备配备有接枝的碳纳米结构的细长材料的装置,其特征在于其包括:

[0034] - 接枝设备,其包括在环境空气中产生火焰的火炬,所述接枝设备包括放置在火焰对面的冷却载体;

[0035] - 使细长材料连续行进通过在火炬和冷却载体之间的火焰的组件;

[0036] - 所述接枝设备能够随着细长材料行进通过火焰,在细长材料上连续接枝碳纳米结构。

[0037] 根据本发明的装置可以包括一个或多个下述特征,单独考虑或者根据任何技术上可能的结合:

[0038] - 使细长材料连续行进的组件包括将原始细长材料撤出的上游组件,将撤出的原始细长材料通过火焰的机构,以及存放配备有碳纳米结构的细长材料的下游组件;

[0039] - 冷却载体包括基底部分和在基底部分和火炬之间的相对部分,所述基底部分和所述相对部分每个被冷却,所述行进组件能够引导细长材料在基底部分和相对部分之间;

[0040] - 冷却载体包括至少一个倾斜表面,用于火炬产生的火焰的至少一个主要区段,

火炬产生的火焰包括位于倾斜的偏斜表面下游的偏斜区段,所述行进组件能够引导细长材料,使其经过该倾斜区段。

[0041] 本发明也涉及一种产品,其包括配备有接枝的碳纳米结构的细长材料,尤其是碳纳米管和 / 或碳纳米纤维,其特征在于它可使用上述方法获得。

[0042] 在阅读了下面的描述后本发明将被更好理解,下面的描述仅提供作为例子,并且参看附图进行,其中:

[0043] - 图 1 是用于根据本发明制备配备有接枝的碳纳米结构的细长材料的第一装置的图解视图;

[0044] - 图 2 是图 1 的装置的接枝设备的图解视图;

[0045] - 图 3 是图 2 的接枝设备中的用于细长材料的冷却载体的局部俯视图;

[0046] - 图 4 是沿着图 3 的 IV-IV 平面的局部横截面视图,图解说明细长材料通过接枝设备的火焰;

[0047] - 图 5 是图 2 的接枝设备的火炬的图解横截面视图;

[0048] - 图 6 是图 2 的设备的另一火炬的与图 5 相似的视图;

[0049] - 图 7 是根据本发明的图 1 装置的第二接枝设备的前视图;

[0050] - 图 8 是图 7 的可选接枝设备的侧视图;

[0051] - 图 9 是根据本发明的第三接枝设备的与图 7 相似的视图;

[0052] - 图 10 是图示在图 1 的制备装置中获得的产品的照片;

[0053] - 图 11 是图 10 的产品的放大图;

[0054] - 图 12 是包含根据本发明的细长材料的产品的机械特征的俯视图;和

[0055] - 图 13 是比较包含根据本发明的细长材料的产品与不包含根据本发明的细长材料的产品的机械性质的图。

[0056] 图 1-6 显示用于制备根据本发明的配备有碳纳米结构的产品 12 的第一装置 10,产品 12 在图 10 和 11 中可见。

[0057] 如图 10 和 11 图解,产品 12 包括细长材料 14,在其上接枝了碳纳米结构 16。

[0058] 细长材料 14 例如形成有各个宏观纤维 18 的基底,碳纳米结构 16 被接枝在纤维上。

[0059] 宏观纤维的例子是陶瓷纤维,例如二氧化硅纤维,尤其是玻璃纤维,碳纤维,玄武岩纤维,有机纤维,尤其是具有高温抗性的有机纤维,例如芳族聚酰胺纤维,尤其是间位芳族聚酰胺纤维,例如聚(m-亚苯基间苯二甲酰胺)(NOMEX®)或聚(p-亚苯基对苯二甲酰胺)(KEVLAR®)纤维,氟化聚合物纤维,尤其是聚四氟乙烯(TEFLON®),聚吡咯纤维,例如聚(p-亚苯基-2,6-苯并异噻唑),聚硫醚纤维,例如聚(苯硫醚)(PPS),咪唑纤维例如聚(苯并咪唑)(ZYLON®),氧化的丙烯酸纤维(LASTAN®)。

[0060] 有利地,具有中等温度抗性的其他有机纤维可形成细长材料 14。

[0061] 在本发明的含义之内,纤维是长度显著大于其最大横向尺寸的细长材料。宏观纤维的最大横向尺寸例如大于 5 μm 。

[0062] 细长材料 14 例如是单个纤维的形式,或者是形成线、带、绳或结的纤维组件。

[0063] 细长材料 14 也可以从织造的、编织的、编结的纤维或非织造物获得。它可以形成

纤维的片或幅材。

[0064] 细长材料 14 的长度显著大于其其他尺寸,例如大于 1cm,尤其大于 10cm。

[0065] 有利地,细长材料 14 能够绕在旋转存放元件上,例如鼓或卷线筒,或者从这种元件打开。

[0066] 在另一种替代方式中,细长材料 14 从非纤维固体形成,例如固体基质。它例如形成膜。

[0067] 接枝在细长材料上的碳纳米结构 16 例如是碳纳米纤维或碳纳米管。

[0068] 术语“碳纳米纤维”一般指由层叠的石墨烯层形成的固体圆柱形纳米结构,所述层例如呈现圆锥或板的形状。

[0069] 纳米纤维具有至少一个纳米级的尺寸,即小于一微米。

[0070] 在图中显示的实施例中,纳米纤维因此具有小于 100nm 的横向尺寸,尤其小于 50nm 以及例如在 15 和 20nm 之间。它们具有小于 1mm 的长度,尤其小于 100 μm ,例如 20 和 30 μm 之间。

[0071] “纳米结构”指特定的晶体结构,其具有中空的管形状,由有利地规则地布置为五边形、六边形或七边形、限定中空中心通道的原子构成。

[0072] 纳米管从碳原子形成,以形成碳纳米管。

[0073] 纳米管具有至少一个纳米级的尺寸,即小于一微米。

[0074] 在图中图示的实施例中,纳米管因此具有小于 100nm 的横向尺寸,尤其小于 50nm,并且例如在 15 和 20nm 之间。它们的长度小于 1mm,尤其小于 100 μm ,例如在 20 和 30 μm 之间。碳纳米管尤其是同素异形形式。

[0075] 在一个实施方式中,纳米管是单壁纳米管。

[0076] 有利地,纳米管是多壁纳米管,具有相互围绕的数个石墨烯壁,例如呈同心圆筒。

[0077] 由于根据本发明的方法的执行,纳米结构 16 被接枝在细长材料 14 的表面上。

[0078] 这种接枝例如通过细长材料 14 和构成纳米结构 16 的原子之间的共价化学键进行。因此,纳米结构 16 被固定在细长材料 14 上,并且可以与之结合地移动。这种接枝可以通过将数纳米的纳米结构 16 锚定在细长材料 14 的表面上具体进行。

[0079] 在图 10 和 11 显示的实施例中,纳米结构 16 形成细长材料 14 周围的幅材,每个纳米结构 16 被固定在细长材料 14 的第一点上或在另一纳米结构 16 上。每个纳米结构 16 还具有自由端,或者连接至另一纳米结构 16 的末端。

[0080] 接枝在细长材料 14 上的纳米结构 16 的表面密度有利地大于每平方厘米 0.01mg 纳米结构,以及例如在 0.01mg/cm²和 5mg/cm²的纳米结构 16 之间。

[0081] 因此,纳米结构 16 改变了细长材料 14 的性质,例如以提高细长材料 14 的导电率或其机械强度。

[0082] 如图 1-6 图示的,根据本发明的制备装置 10 包括用于将纳米结构 16 接枝在细长材料 14 上的设备 20 以及用于使细长材料 14 在接枝设备 20 中连续行进的组件 22。

[0083] 有利地,装置 10 还包括用于在细长材料 14 通过接枝设备 20 之前预处理细长材料 14 的组件 24。

[0084] 接枝设备 20 由图 2 图示。根据本发明,它包括在环境空气 30 中产生火焰 28 的火炬 26,用于传送气体至火炬 26 以供料火焰 28 的组件 32,以及位于火炬 26 下方的冷却载

体 33。

[0085] 接枝设备 20 还包括控制和调节单元 34。

[0086] 如图 2、4 和 5 图示,有利地火炬 26 沿垂直轴 A-A' 延伸。它包括限定至少一个用于传送气体混合物的通道 42 的主体 40。

[0087] 在图 2 和 5 显示的实施例中,火炬 22 限定了单个中心的气体喷射通道 42。通道 42 在上游连接至气体传送组件 32。它穿过下游孔 46 在下游出现,该下游孔 46 在接收组件 32 的对面。

[0088] 通道 42 在这里沿着轴 A-A' 延伸,在火炬 22 的中心。

[0089] 在图 6 中显示的替代方式中,火炬 22 限定多个周围辅助通道 44,用于注射冷却气体。

[0090] 通道 44 位于中心通道 42 周围。每个辅助通道 44 的横截面小于中心通道 42。

[0091] 辅助通道 44 在上游连接至气体传送组件 32。

[0092] 火焰 28 在火炬 26 的出口并在火炬 26 的下方形成,跨过孔 46。它具有基本上截头圆锥轮廓,远离火炬 22 发散,同时分布在冷却载体 33 上。

[0093] 气体传送组件 32 包括至少一个可燃气体源 50,至少一个氧化气体源 52,将可燃气体从源 50 传送至火炬 22 的导管 54,以及将氧化气体从源 52 传送至火炬 22 的导管 56。

[0094] 有利地,传送组件 32 还包括第一可燃气体调节器 58 和二氧化气体调节器 60。

[0095] 源 50 中存在的可燃气体包含设计来形成碳纳米结构的原子。可燃气体例如包含烃。它包括乙炔或有利地由乙炔组成。可燃气体源 50 因此包含乙炔,纯的或为混合物。

[0096] 源 52 中包含的氧化气体例如是氧气,纯的或为混合物。

[0097] 导管 54、56 分别连接每个各自的源 50、52 至通道 42。混合器可以被置于源 50、52 和火炬 22 之间,以混合来自导管 54、56 的气体,然后进入通道 42。

[0098] 每个调节器 58、60 能够调节在安装其的导管 54、56 中流动的气体流速。调节器 58、60 连接至控制单元 34。

[0099] 为了执行根据本发明的方法,调节器 58、60 有利地能够维持可燃气体体积流速与氧化气体体积流速之比在 1.2 和 1.5 之间,有利地在 1.25 和 1.30 之间。

[0100] 在此实施例中,调节器 58、60 还能够保持气体的总体积流速在 1 升 / 分钟以下,例如在 0.2 升 / 分钟和 0.8 升 / 分钟之间,尤其在 0.4 升 / 分钟和 0.5 升 / 分钟之间。

[0101] 在图 6 图示的替代方式中,传送组件 32 还包括冷却气体 62 的源,以及冷却气体进入每个辅助通道 44 的进入导管 64。导管 64 配备有冷却气体调节器 68。

[0102] 冷却气体例如是氩气或氦气。

[0103] 在图 2 图示的实施例中,冷却载体 33 包括下基底部分 70 和上相对部分 72,细长材料 14 被设计为在下部分 70 和上部分 72 之间的火焰 28 中流动。

[0104] 冷却载体 33 还包括热调节组件 74,其能够以控制的方式冷却下部分 70 和 / 或上部分 72。

[0105] 下部分 70 包括衬底 76,其涉及用于与细长材料 14 接触,以及热调节块 78,其位于衬底 76 下方。

[0106] 衬底 76 有利地由平坦金属板制成。它限定细长材料 14 的上承载表面 80,以便相对于轴 A-A' 横向延伸,其在火炬 26 的对面。

- [0107] 上部分 72 轴向地位于火炬 26 和下部分 70 之间。
- [0108] 它包括上主体 82, 在此实施例中为订书机的形状。上主体 82 限定内表面 84, 其置于细长材料 14 的上承载表面 80 的对面, 以及倾斜的上表面 86, 以使火焰 28 向细长材料 14 偏斜。
- [0109] 上主体 82 在上表面 86 中限定中心缺口 88, 用于通过细长材料 14。
- [0110] 在此实施例中, 下表面 84 基本上平行于上承载表面 80。
- [0111] 倾斜表面 86 具有非零倾斜, 并且相对于上表面 80 小于 90° , 伸出穿过轴 A-A' 的平面。
- [0112] 倾斜表面 86 相对于上表面 80 的倾斜角度 α 因此在 20° 和 60° 之间, 以确保火焰 28 的侧面部分的有效偏斜。
- [0113] 缺口 88 具有对应于火焰 28 的一部分轮廓的弯曲形状。
- [0114] 因此, 上部分 72 能够确保将细长材料 14 压向上表面 80、火焰 28 的活性区的冷却以及其最佳方向, 以从火焰 28 中富碳前体的区域进行细长材料 14 的尽可能有效的处理。
- [0115] 热调节组件 74 包括冷冻剂流体源 90、使冷冻剂流过上部分 70 的第一导管 92、和使冷冻剂流过上部分 72 的第二导管 94。
- [0116] 组件 74 还包括温度传感器 96, 例如参数, 其能够测量下部分 70 附近的在细长材料 14 与上表面 80 的接触点对面的火焰 28 区域的温度。
- [0117] 冷冻剂流体能够通过无接触热交换排放火焰 28 产生的热。它例如由水、水与另一种冷冻剂如二醇或二氧化碳的混合物构成。
- [0118] 控制单元 34 能够控制气体传送组件 32 以提供可燃气体与氧化气体、任选地与冷冻剂气体的合适的混合物。
- [0119] 单元 34 也能够指令热调节组件 74 以根据设定点温度维持火焰在细长材料 14 和上表面 80 的接触点的温度——如通过传感器 96 测量的——在例如 400°C 和 700°C 之间, 尤其在 500°C 和 700°C 之间。
- [0120] 根据本发明, 火焰 26、火焰 28 和冷却载体 33 被置于环境空气的体积中, 例如在建筑中, 而不置于限定了特定气氛的限制性闭合容器中。
- [0121] 具体地, 环境空气的体积中氧气的体积含量大于 19%, 尤其在 20% 和 22% 之间。
- [0122] 环境空气的体积中氮气的体积含量大于 70%, 尤其在 75% 和 80% 之间。
- [0123] 因此根据本发明的制备方法可以非常简便地进行, 不用提供必须限定特定气氛的限制性闭合容器。主要在火炬 26 周围的气氛, 特别是在火焰 28 中的在火炬 26 和冷却载体 33 之间的气氛不用控制。
- [0124] 参看图 1, 行进组件 22 包括上游元件 100, 用于撤出原始细长材料 14, 然后它通过接枝设备 20、引导细长材料 14 通过接枝设备 20 的机构 (未显示、以及下游元件 102, 下游元件 102 用于存放来自接枝设备 20 的配备有接枝的碳纳米结构 16 的细长材料 14。
- [0125] 上游元件 100 例如包括用于卷绕原始细长材料 14 的上游元件。原始细长材料 14 可以从上游元件 100 连续地撤出。
- [0126] 用于引导细长材料 14 的机构能够引导接枝设备 20 中的材料 12, 以将其施加在表面 80 上, 并且将其置于火焰 28 中与上部分 72 的倾斜表面 86 相对。
- [0127] 它包括用于调节细长材料 14 相对于上表面 80 和相对于倾斜表面 86 的位置的装

置,这种调节可通过控制单元 34 控制。

[0128] 下游元件 102 例如包括用于卷绕接枝的细长材料 14 的下游元件。接枝的细长材料 14 能够被连续存放在下游元件 102 中。

[0129] 进一步,下游元件 102 和 / 或引导机构包括用于在接枝设备 20 中以给定速度驱动细长材料 14 的装置。给定速度例如大于 1mm/min,尤其大于 5mm/min。有利地该速度大于 300mm/min,例如在 300mm/min 和 10,000mm/min 之间。

[0130] 预处理组件 24 位于上游撤出元件 100 和接枝设备 20 之间。它包括用于施加催化剂的设备 110,该催化剂能够引发碳纳米结构在原始细长材料 14 的外表面上生长。催化剂例如从金属诸如铁、镍或钴形成。它以多个位点的形式沉积,能够引起碳纳米结构 16 在细长材料 14 表面上生长。

[0131] 有利地,设备 110 包括将细长材料 14 浸在包含金属的稀释溶液中的装置 112,以及干燥装置 114。

[0132] 现在将描述使用装置 10 制备根据本发明的产品 12 的方法。

[0133] 首先,提供接枝设备 20,并将其置于环境空气的体中。

[0134] 将原始细长材料 14 置于上游撤出组件 100 中,并展开至预处理组件 24——当其存在时,通过接枝设备 20,到下游存放组件 102。

[0135] 然后启动接枝设备 20。为此,启动热调节组件 74,以使冷却载体 33 的下部分 70 和上部分 72 冷却。

[0136] 进一步,在火炬 26 中提供氧化气体和可燃气体的混合物,以点燃和进料火焰 28。

[0137] 进一步启动温度传感器 96,以调节火焰 28 的温度。

[0138] 控制单元 34 控制可燃气体与氧化气体的体积比,以有利地将其保持在 1.1 和 1.4 之间,尤其在 1.25 和 1.3 之间。

[0139] 可燃气体和氧化气体的总体积大于 0.3l/min,尤其在 0.4l/min 和 0.5l/min 之间。

[0140] 火焰 28 在环境空气的体中形成,而不必在火炬 26 周围形成特定气氛,这尤其容易使用。

[0141] 火焰 28 稳定之后,调节上表面 80 和下部分 70 的位置,以确保细长材料 14 通过其中的火焰 28 区域中存在 400°C 与 700°C 之间的温度,有利地在 500°C 和 700°C 之间。

[0142] 因此,将火炬 26 的自由端与表面 80 分开的轴向距离例如在 3mm 和 5mm 之间,尤其在 4mm 和 4.5mm 之间。

[0143] 之后,驱动细长材料 14 例如碳丝线经由预处理组件 24 和接枝设备 20 连续行进在上游撤出元件 100 和下游存放元件 102 之间。

[0144] 在通过预处理组件 24 期间,原始细长材料 14 在其外表面被提供有金属接枝位点。有利地,将其浸在提供在浸入装置 112 中的金属溶液中,然后在干燥装置 114 中干燥。

[0145] 细长材料 14 接下来通过接枝设备 20 中。将其压靠上表面 80,并穿过火焰 28。如图 4 图示,它跨过上部分 70 的倾斜表面 86。

[0146] 火焰 28 投向表面 86,它具有主要区段 120,其在上游与倾斜表面 86 接触,以及偏离表面 86 的区段 122,细长材料 14 在其中行进。

[0147] 如果需要,将冷却气体例如氩气加入火焰 28 中。

[0148] 因此细长材料 14 经受火焰 28 的部分,该部分具有控制的温度,并且其冷却被控

制。

[0149] 在此实施例中,细长材料 14 以 300mm/min 和 6000mm/min 之间的速度连续行进在火焰 28 中。

[0150] 这种通过引起碳纳米结构 16 连续接枝在细长材料 14 上,在细长材料 14 的与火焰 28 相对放置的表面上。

[0151] 纳米结构 16 的长度例如大于 10 μm ,尤其在 20 μm 和 30 μm 之间。纳米结构 16 的最大直径小于例如 1 μm ,尤其小于 50nm。

[0152] 提供有碳纳米结构 16 的细长材料 14 接下来连续地存放在下游组件 102 中。

[0153] 因此根据本发明的方法特别容易执行,同时允许最佳的生产率。它允许碳纳米结构在各种细长材料上有效接枝,例如纤维、丝线、结构化基质、幅材等等。

[0154] 该方法对于操作者也是安全的,因为它包括纳米结构 16 在细长材料 14 上的接枝。

[0155] 随着细长材料 14 行进通过火焰 28,接枝连续进行。

[0156] 获得的产品 12 例如显示在图 11 和 12 中。

[0157] 在图 7 和 8 显示的第一种可选装置 10 中,带 130 形式的细长材料 14 被插入接枝设备 20。

[0158] 载体的下部分 70 的上表面 80 具有弯曲形状,朝向火炬 26 凸出,只有平的区段 132 位于上部分 72 和火焰 28 的对面。

[0159] 上游组件 100 和下游组件 102 各自包括线轴。上游组件 100 的线轴能够打开原始细长材料 14,下游组件 102 的线轴能够打开具有纳米结构 16 的线轴。

[0160] 在图 9 显示的第二种可选装置 10 中,装置 10 包括用于细长材料 14 的上部分的第一上游接枝设备 20A 和用于细长材料 14 的下部分的第二下游接枝设备 20B。

[0161] 第一接枝设备 20A 与第二接枝设备 20B 相对定向。

[0162] 因此,第一接枝设备 20A 的火炬 26 在第一方向上敞开(图 9 中向下),朝向设备 20A 的冷却载体 33。

[0163] 第二接枝设备 20B 的火炬 26 相对第一方向在第二方向上敞开(图 9 中向上),对设备 20B 的冷却载体 33 相对。

[0164] 因此,当细长材料 14 通过第一接枝设备 20A 时,该材料的外表面的第一部分被提供了纳米结构 16。

[0165] 然后,当细长材料 14 通过第二加热设备 20B 时,该材料 14 的与第一接枝设备 20A 的冷却组件 33 的上表面 80 接触的外表面 14 的第二部分又被提供了纳米结构 16。

[0166] 上面描述的发明可获得配备有接枝的纳米结构 16 的细长材料 14,可用于许多领域,例如从聚合物材料制得的增强基质,获得结构性复合材料以获得高性能复合部件(例如用于航空、体育和娱乐、铁路用途、汽车工业),或开发智能材料(过滤、智能织物、燃料电池)。

[0167] 在一个实例实施方式中,使用根据本发明的方法,由碳丝线形成的细长材料 14 已被提供了由纳米管构成的碳纳米结构 16。

[0168] 使用 AXON 公司的 2025 环氧树脂,该改性的碳丝线提供手工层化成型。

[0169] 通过将四根改性的碳丝线埋在树脂中,获得复合材料棒,其由 TORAY 公司的 T300 型碳丝线制成,长度为 80mm,宽度为 2mm,厚度为 1mm,允许加减 0.06mm。

[0170] 作为比较,成型了包含原始碳丝线——没有用根据本发明的方法处理——的测试片。

[0171] 包含使用本发明的方法处理的丝线的测试片的电阻低于 30ohms,而包含未处理丝线的样品具有接近 235ohms 的电阻。

[0172] 采用动态正弦运动在三重弯曲模式(在末端 302A、302B 和在中心 302C 嵌入)中偏压这些复合材料棒 300,进行动态热机械分析(DTMA)。载体之间的距离是 60mm,频率是 5Hz,升温速度是 2°C/min,行进 $\pm 10 \mu\text{m}$ 。在 25°C 和 110°C 之间进行测试,然后是树脂的玻璃态转变。组件的俯视图在图 11 中显示。

[0173] 图 12 显示储存模量 E' 作为温度的函数的演化。纳米结构 16 接枝在碳纤维上的复合材料棒具有大于参照棒储存模量 31210% 的储存模量 310。

[0174] 相对于现有技术状态的方法,本发明的方法因此特别便于执行,因为它不需要将颗粒插入炉中,或调节炉中的特定气氛。该方法可以简便和实用地直接在环境空气的体中执行。这样获得的纳米管生长快速,不同于现有技术状态的方法,特别是 Shaffer 等在 Carbon, 48, 277-286, 2010 中描述的方法,使得可获得高产量。

[0175] 进一步,发明人已特别出乎意料地发现,在现有技术中用于产生游离碳纳米结构的火焰方法(例如参见 US2011/0059006 和 US 2010/0119724) 可能在存在经由火焰的细长材料时导致在细长材料上接枝纳米结构。根据本发明的方法可以在细长材料上固定纳米结构,产生改进的具有提高性质的细长材料。因此获得的细长产品可特别用于嵌入各种聚合物基质中,提高基质的性质。

[0176] 根据本发明的方法包括在开放的空气体中使细长材料连续行进通过火焰,这保证了快速而有效地接枝显著长度的形成材料。因此该方法不需要将要处理的测试片在限定的气氛中固定显著长的时间(如在 EP 2, 224, 830 中,在 Yoon 等 Science of the Total Environment, 409, 4132-4138, 2011 中,或在 Shaffer 等 Carbon, 48, 277-286, 2010 中),或将要处理的样品固定在火焰中(参见 Amini 等 Carbon, 48, 3131-3138, 2010 或 Mai 等 Carbon, 50, 2347-2374, 2012)。

[0177] 当材料被连续引入如 EP 2, 290, 139 中的炉时,根据本发明的方法也避免了提供与 CVD 炉的复杂接口。

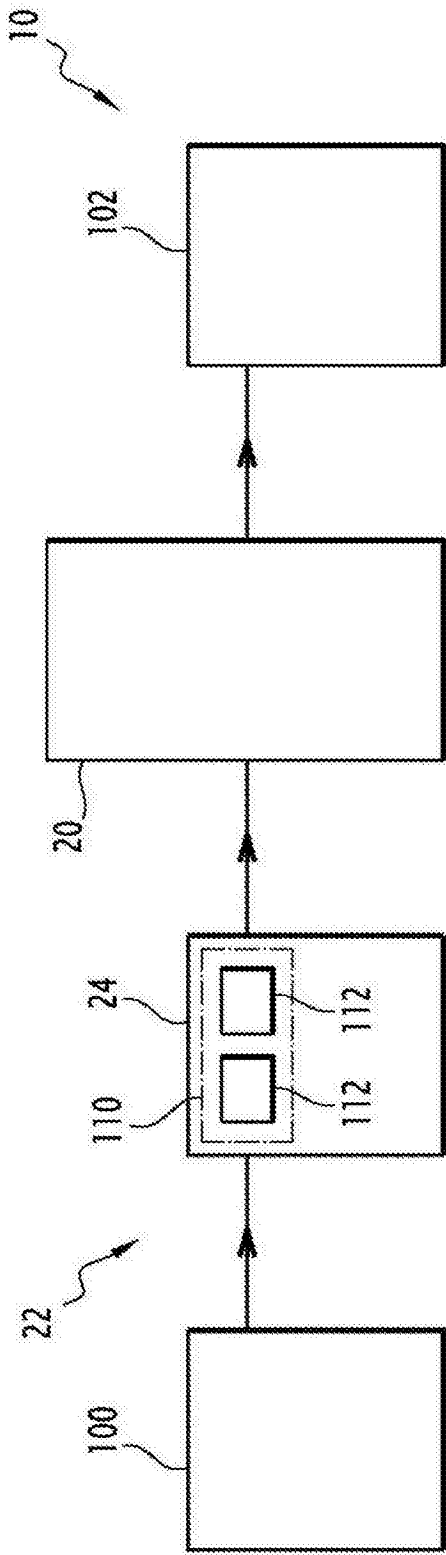


图 1

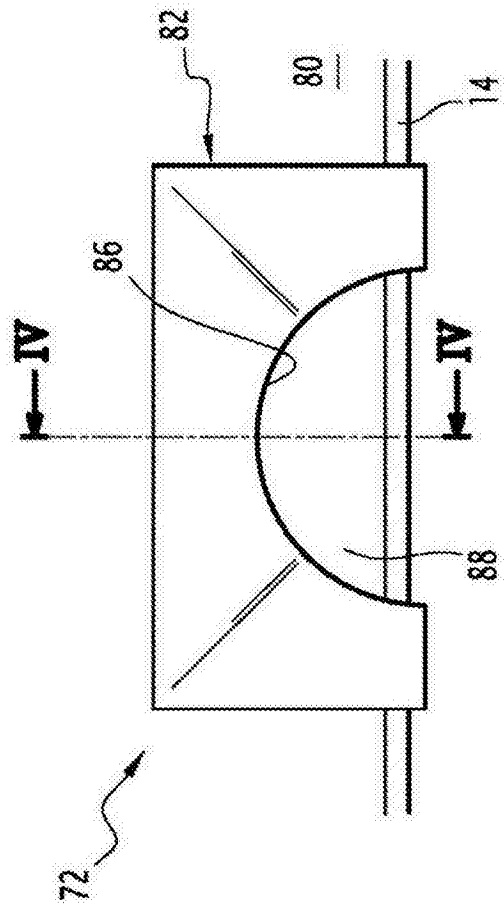


图 3

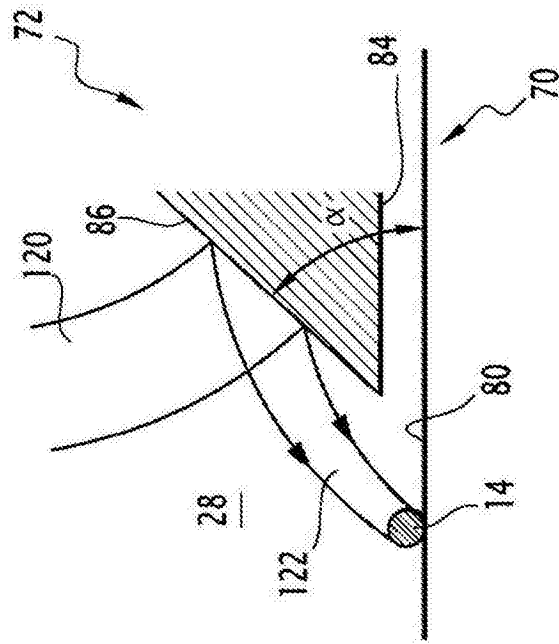


图 4

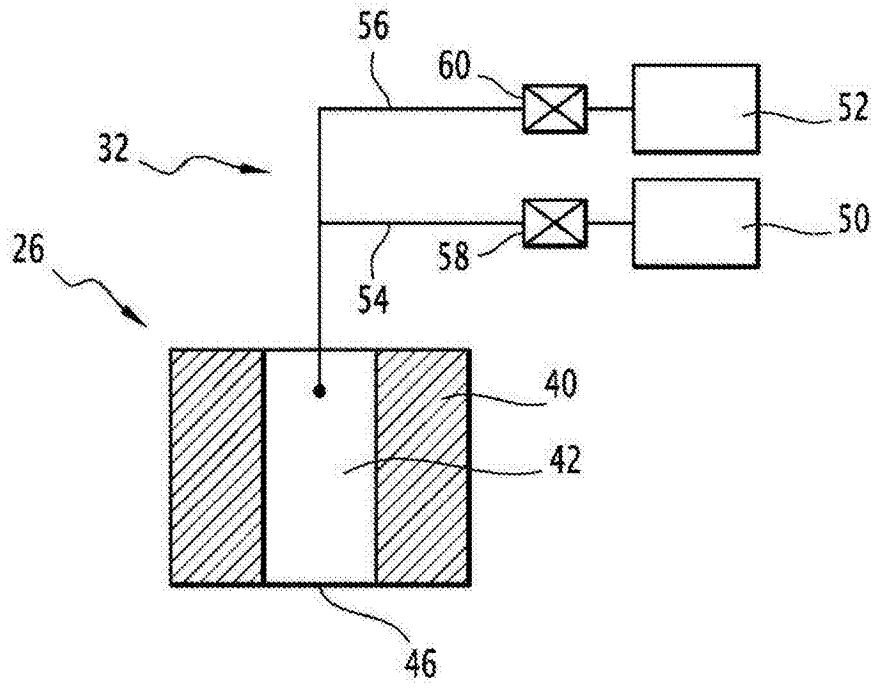


图 5

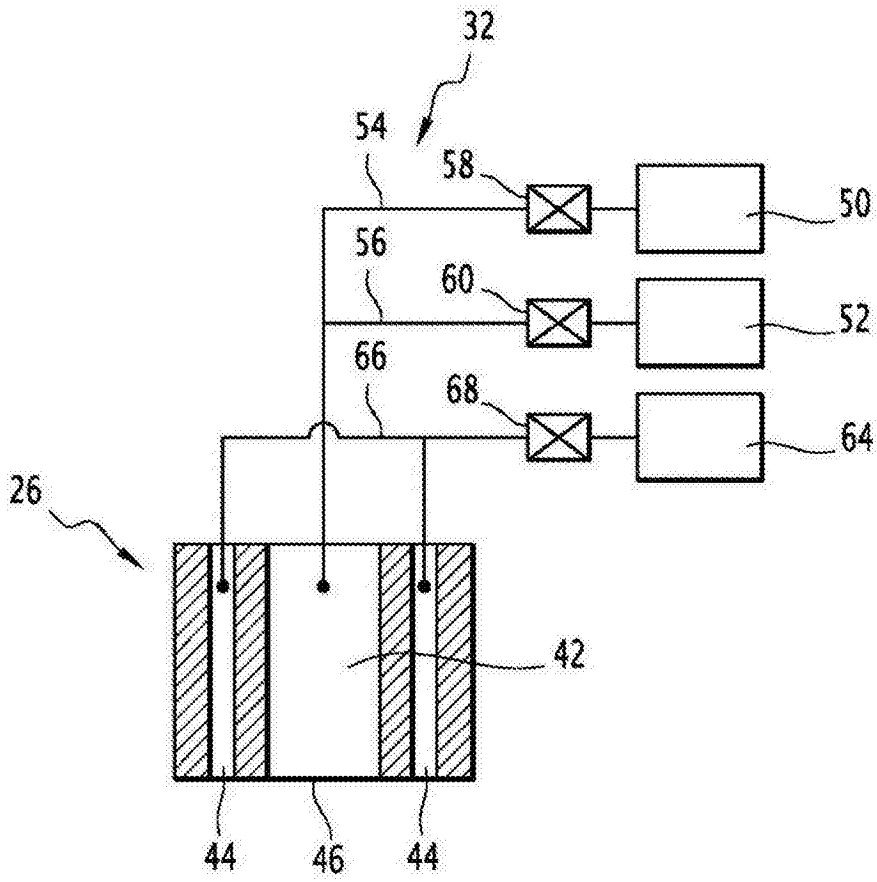


图 6

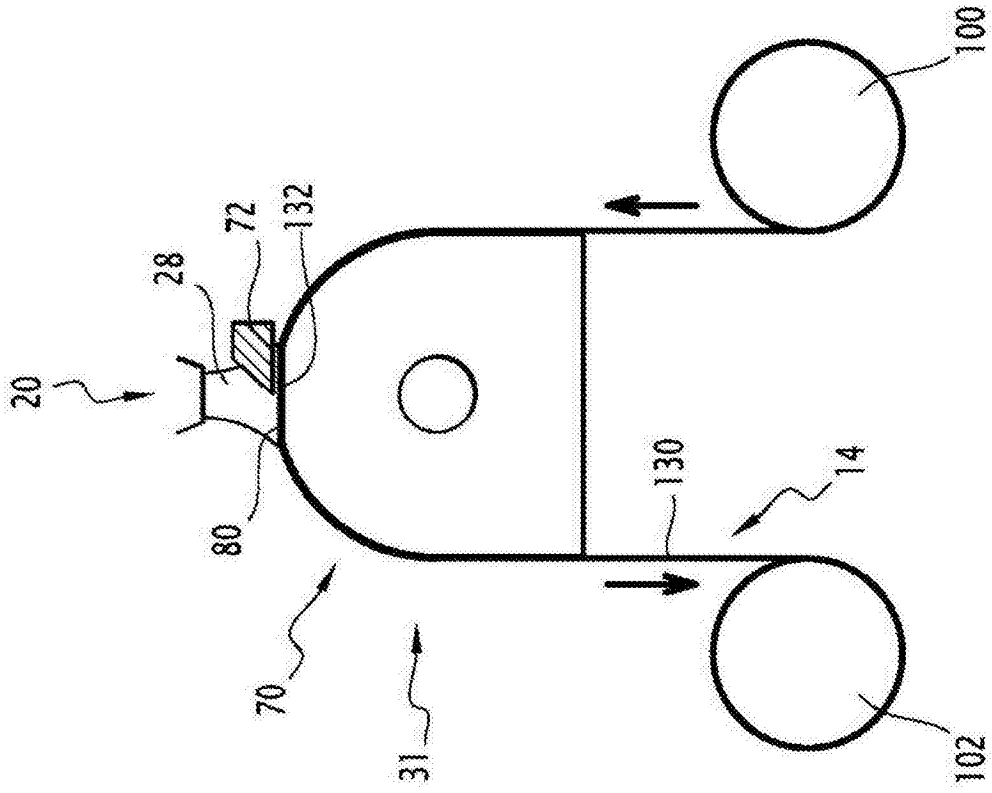


图 7

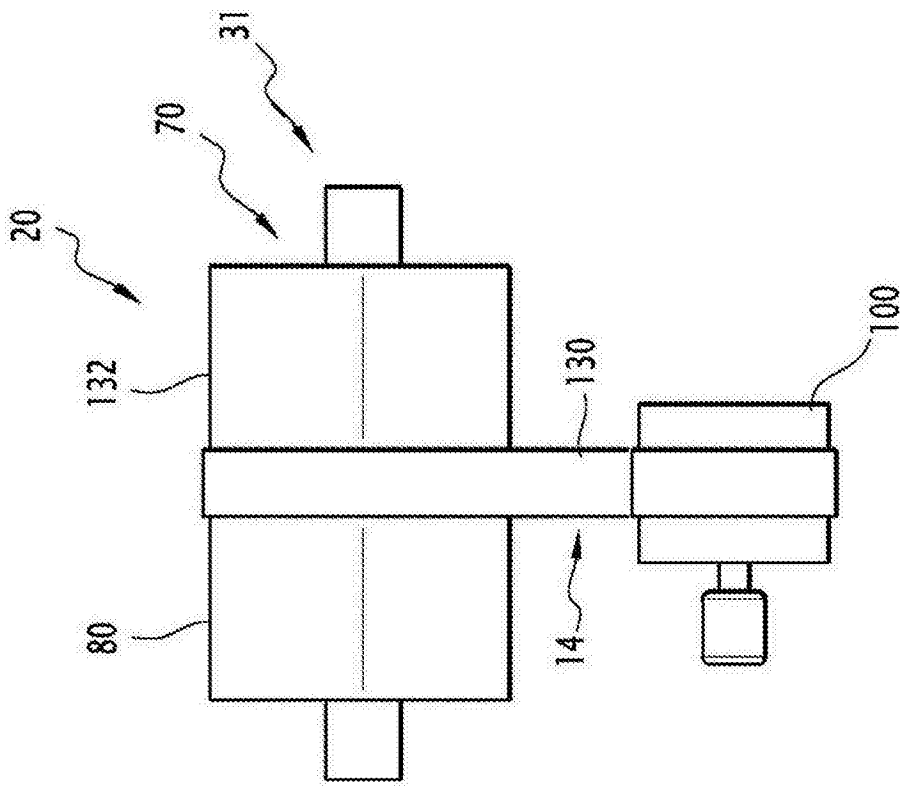


图 8

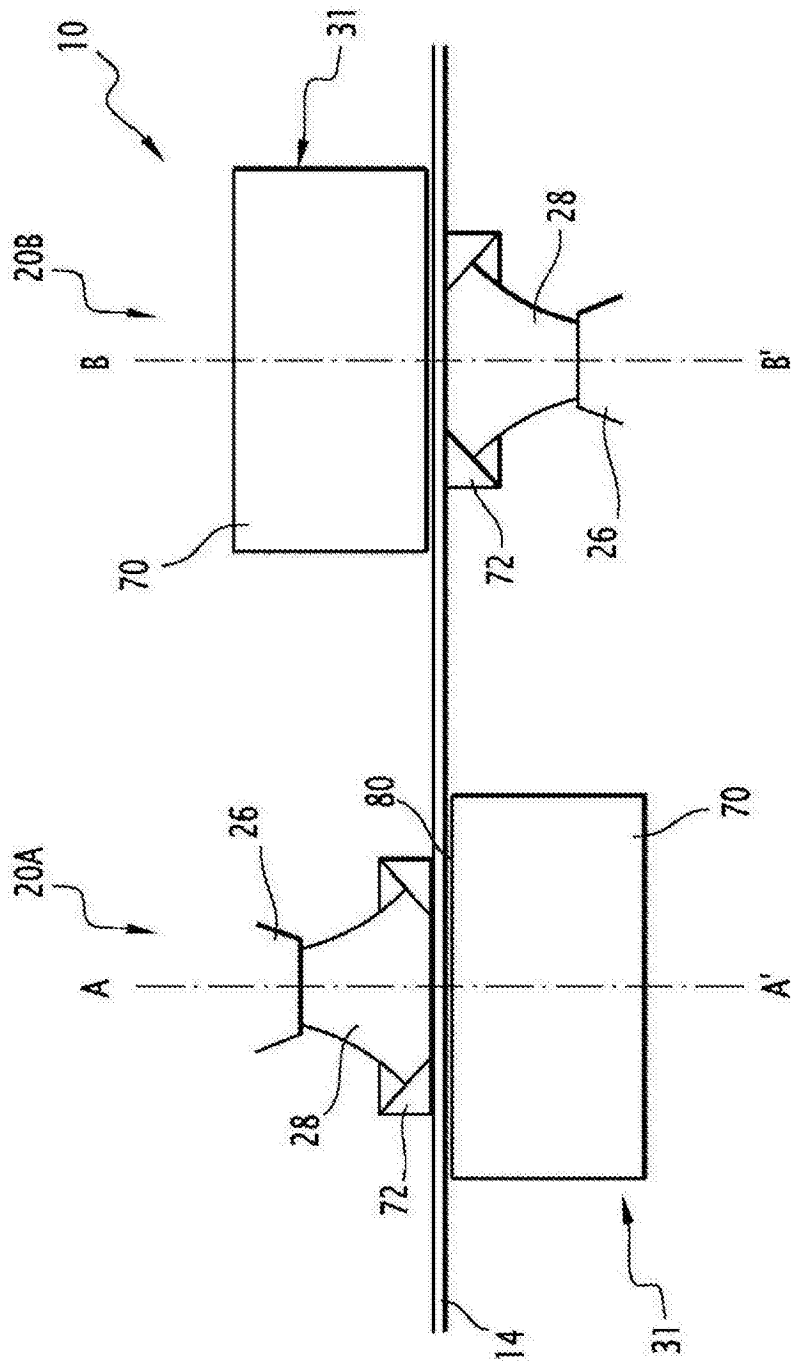


图 9

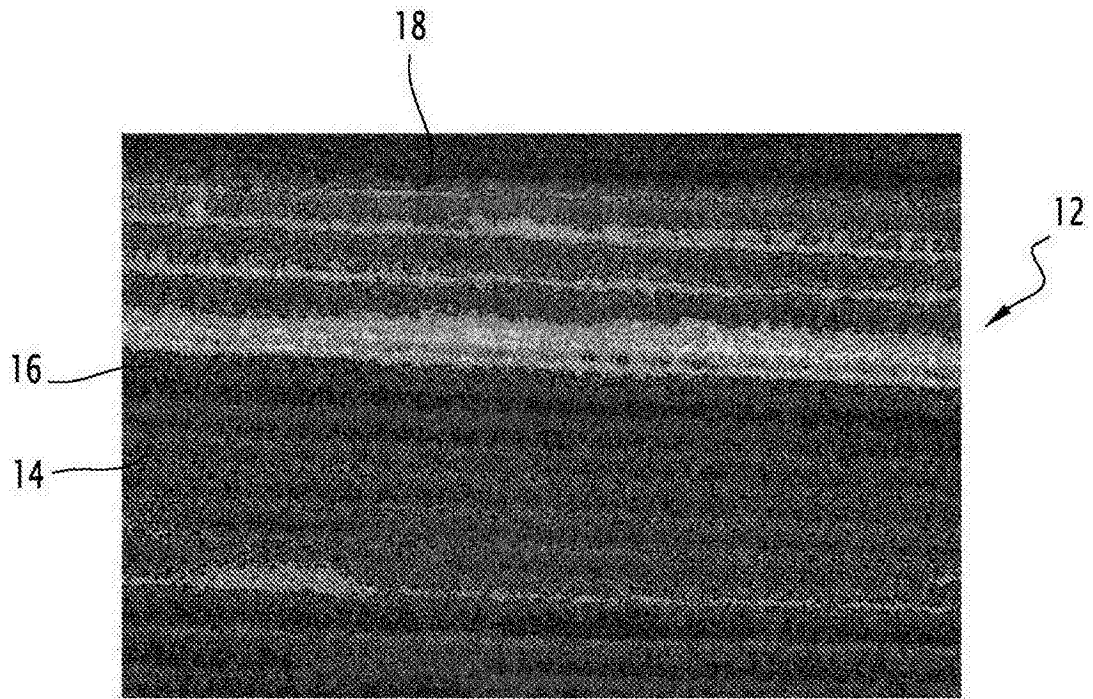


图 10

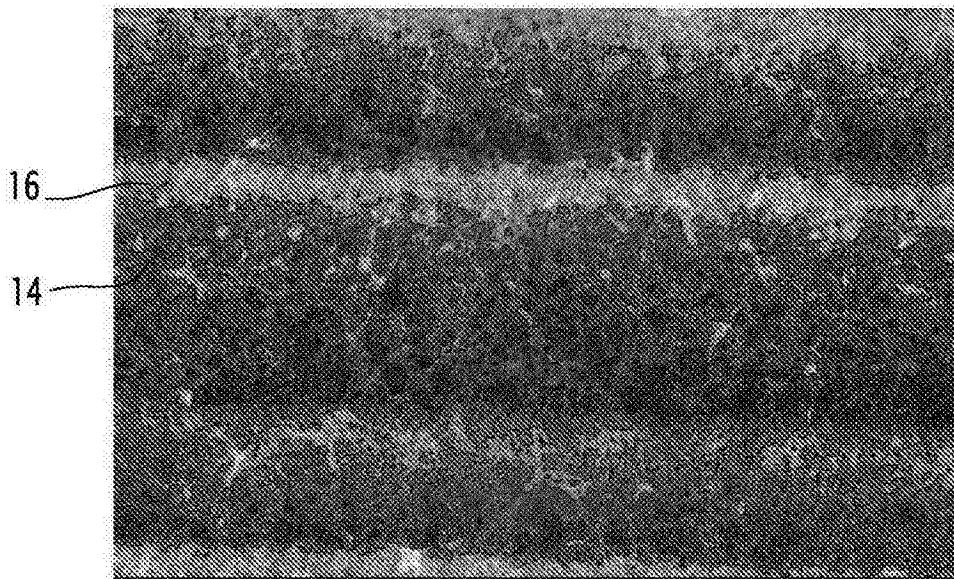


图 11

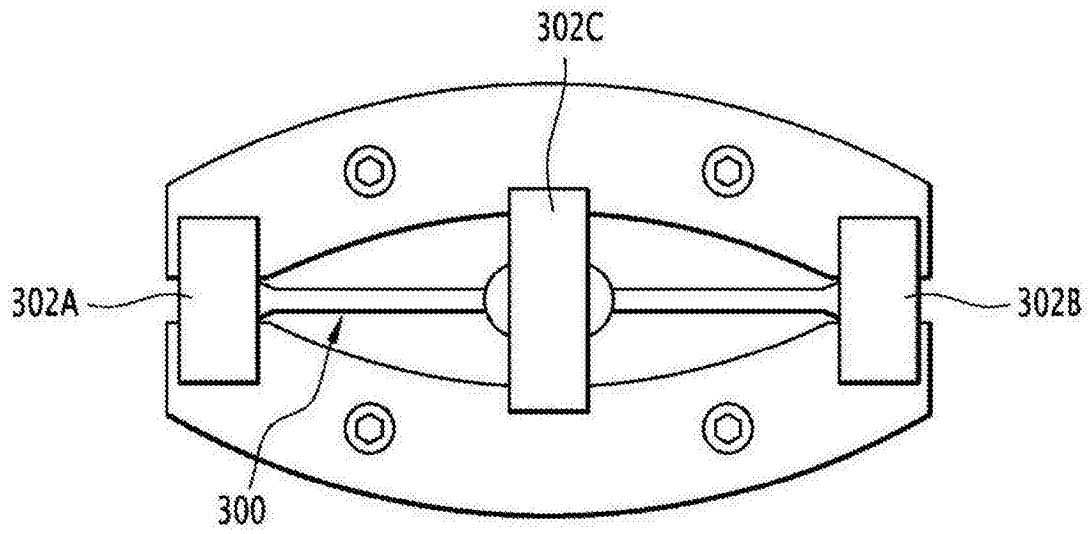


图 12

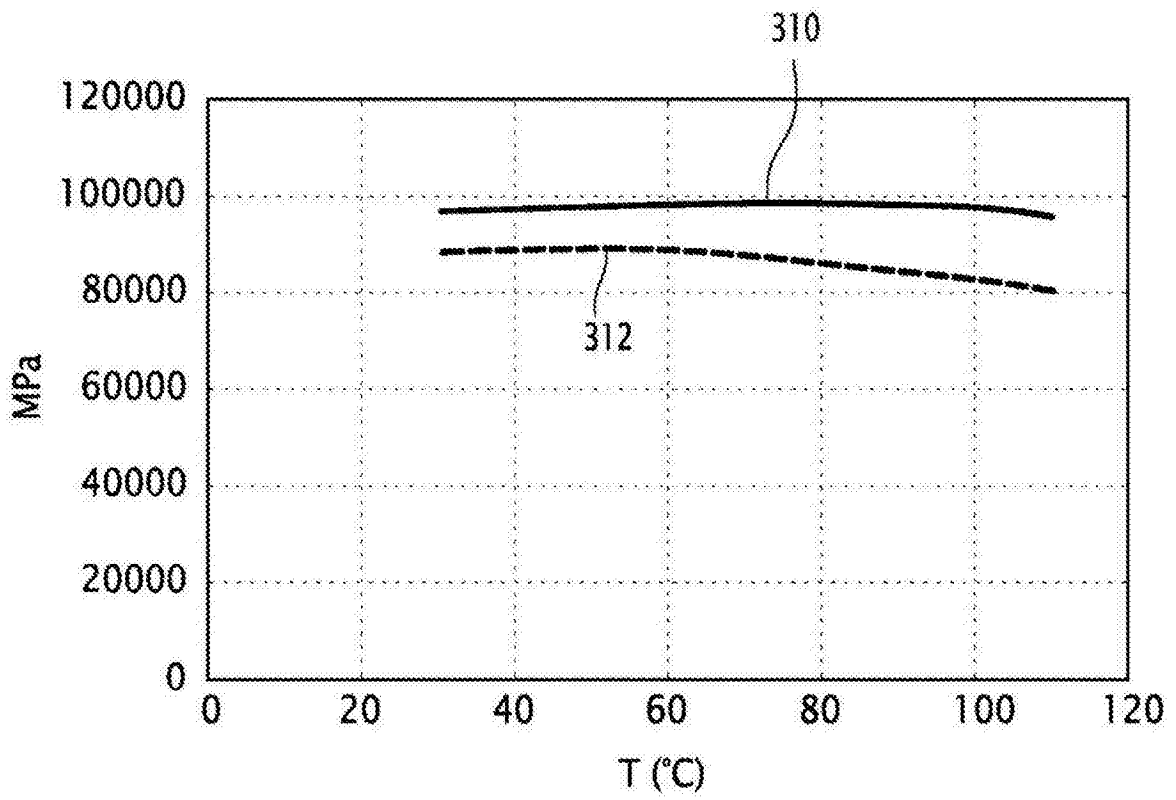


图 13