



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I686308 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：107112368

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 11 日

(51) Int. Cl. : **B32B5/26 (2006.01)****B32B27/08 (2006.01)****B29C61/02 (2006.01)****B29C63/40 (2006.01)**

(30) 優先權：2017/04/12 美國

62/484,596

(71) 申請人：美商美國琳得科股份有限公司 (美國) LINTEC OF AMERICA, INC. (US)
美國

(72) 發明人：利瑪 瑪西歐 LIMA, MARCIO (BR)；拜克維 茱莉亞 BYKOVA, JULIA (RU)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 2017/0086709A1

WO 2017/048847A1

審查人員：楊鈞皓

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：8 共 43 頁

(54) 名稱

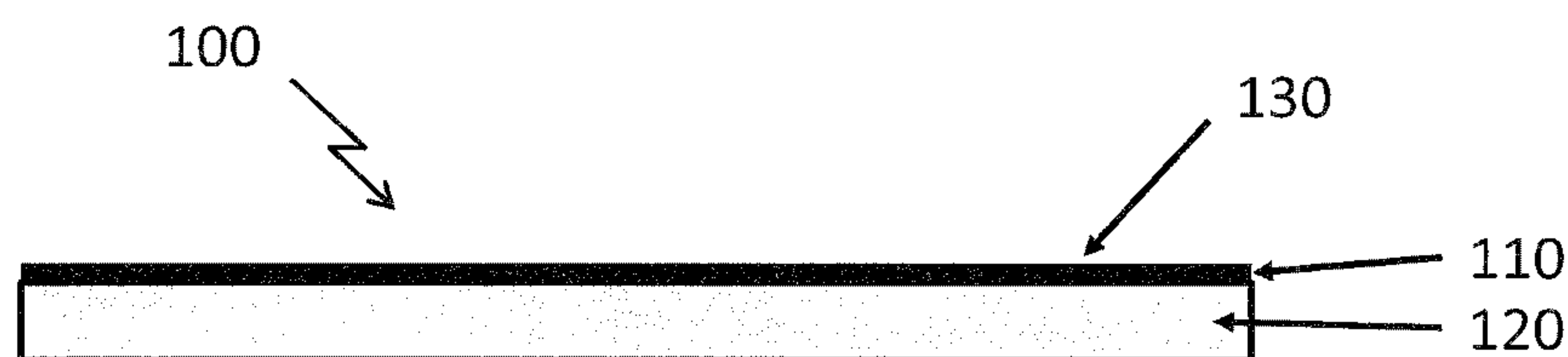
包含熱收縮性聚合物和奈米纖維片之多層複合物

(57) 摘要

本發明揭示一種包含熱收縮性聚合物層和奈米纖維層之多層複合物。本發明也描述該複合物之形成方法及其用途。

A multilayer composite is disclosed comprising a heat shrinkable polymer layer and a nanofiber layer. Methods of forming the composite and uses thereof are also described.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100 . . . 多層複合物

110 . . . 奈米纖維片層

120 . . . 熱收縮性聚合物層

130 . . . 上表面

圖 1



I686308

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含熱收縮性聚合物和奈米纖維片之多層複合物

【英文發明名稱】

MULTILAYER COMPOSITES COMPRISING HEAT SHRINKABLE
POLYMERS AND NANOFIBER SHEETS

【中文】

本發明揭示一種包含熱收縮性聚合物層和奈米纖維層之多層複合物。本發明也描述該複合物之形成方法及其用途。

【英文】

A multilayer composite is disclosed comprising a heat shrinkable polymer layer and a nanofiber layer. Methods of forming the composite and uses thereof are also described.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100：多層複合物

110：奈米纖維片層

120：熱收縮性聚合物層

130：上表面

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含熱收縮性聚合物和奈米纖維片之多層複合物

【英文發明名稱】

MULTILAYER COMPOSITES COMPRISING HEAT SHRINKABLE
POLYMERS AND NANOFIBER SHEETS

[相關申請案]

【0001】本申請案主張在2017年4月12日提出申請之美國臨時專利申請案號62/484,596的優先權，其全文係藉由引用被併入本文中。

【技術領域】

【0002】本揭示內容關於包含奈米纖維片和熱收縮性聚合物之多層複合物。

【先前技術】

【0003】熱收縮性材料是在很多應用(包括在物體上或在物體周圍提供防護層)中 useful 之熱敏性化合物。其首要的優點是：彼等可被鬆散地施加覆蓋該物體且稍後藉由施加熱被形成為所要形狀，該施加熱使該熱收縮性材料收縮而緊密吻合所要表面或彼等周圍。在冷卻後，該熱收縮性材料將在該物體周圍保留其所得形狀。

【發明內容】

【0004】 實例 1 是包括至少一熱收縮性聚合物層和至少一碳奈米纖維片層之多層複合物，其中該熱收縮性聚合物層：

【0005】 實例 2 包括實例 1 之主題，其中該熱收縮性聚合物層具有與該碳奈米纖維片層之表面接觸的表面。

【0006】 實例 3 包括實例 1 或實例 2 之主題，其中該碳奈米纖維片層係包埋於該熱收縮性聚合物層。

【0007】 實例 4 包括前述實例之任一者的主題，其中該熱收縮性聚合物層具有至少一定向方向且其中該多層複合物之至少一維可因熱而沿著該定向方向減小。

【0008】 實例 5 包括實例 4 之主題，其中該熱收縮性聚合物層具有主要定向方向及／或該碳奈米纖維片具有主要定向方向。

【0009】 實例 6 包括實例 4 之主題，其中該多層複合物呈管狀且於長度、厚度、周長或彼等之組合可被減小。

【0010】 實例 7 包括前述實例之任一者的主題，其中該碳奈米纖維片層包含至少一碳奈米纖維片，該碳奈米纖維片包含配置在平面上首尾併列的奈米纖維。

【0011】 實例 8 包括實例 7 之主題，其中該碳奈米纖維片之平均奈米纖維直徑小於約 30 nm。

【0012】 實例 9 包括前述實例之任一者的主題，其中該碳奈米纖維片包含多個選自單一管壁型碳奈米管、雙管

壁型碳奈米管及三管壁型碳奈米管之一或多者的碳奈米管。

【0013】實例10包括前述實例之任一者的主題，其中該碳奈米纖維片層包含具有與接鄰之第二碳奈米纖維片不同之纖維併列的第一碳奈米纖維片。

【0014】實例11包括前述實例之任一者的主題，其中該碳奈米纖維片層包含至少一緻密化碳奈米纖維片。

【0015】實例12包括前述實例之任一者的主題，其中該碳奈米纖維片層進一步包含至少一種聚合物。

【0016】實例13包括實例12之主題，其中該聚合物滲透該碳奈米纖維片。

【0017】實例14包括前述實例之任一者的主題，其包含在該碳奈米纖維片之至少一表面上的金屬層。

【0018】實例15包括前述實例之任一者的主題，其中該碳奈米纖維片層包含選自由下列構成之群組的添加劑：金屬粒子、金屬塗料、金屬奈米粒子、金屬薄片、金屬線、金屬奈米線、陶瓷粒子、陶瓷奈米粒子、陶瓷薄片、陶瓷線、陶瓷奈米線、顏料及彼等之混合物。

【0019】實例16包括實例15之主題，其中該添加劑是二硼化鎂、二氧化鈦或磷酸鋰。

【0020】實例17包括前述實例之任一者的主題，其中該至少一碳奈米纖維片層包含碳奈米纖維片和該碳奈米纖維片上之至少一石墨烯層。

【0021】實例18是一種包括形成多層複合物之形成多

層複合物之方法，其包含結合至少一熱收縮性聚合物層和至少一碳奈米纖維片層，其中該熱收縮性聚合物層具有與該碳奈米纖維片層之表面接觸的表面；且為反映對該熱收縮性聚合物施加熱，係經配置以減少至少一維之尺寸至少10%。

【0022】實例19包括實例18之主題，其中該碳奈米纖維片層覆蓋在該熱收縮性聚合物層上。

【0023】實例20包括實例18或19之主題，其中該碳奈米纖維片層包含至少一碳奈米纖維片，該碳奈米纖維片包含配置在平面上首尾併列的碳奈米纖維，且其中該碳奈米纖維片係藉由包含下列步驟之方法製備：i)製造包含碳奈米纖維之碳奈米纖維叢，該碳奈米纖維叢具有側壁；ii)連接一附加件於該碳奈米纖維叢之側壁或鄰近該側壁；及iii)藉由利用該附加件拉伸以自該碳奈米纖維叢拉伸該碳奈米纖維片。

【0024】實例21包括實例20之主題，其進一步包含藉由下列步驟使該奈米纖維片緻密化：i)使液體滲透該碳奈米纖維片以形成經滲透之碳奈米纖維片；及ii)蒸發該滲透之碳奈米纖維片的該液體以形成緻密化碳奈米纖維片，其中該緻密化碳奈米纖維片具有比該奈米纖維片高至少100%的密度。

【0025】實例22包括實例21之主題，其進一步包含施加聚合物至該碳奈米纖維片層，該施加包含：i)使包含聚合物之液體滲透該碳奈米纖維片以形成經聚合物滲透之碳

奈米纖維片；及 ii) 蒸發該經聚合物滲透之碳奈米纖維片的該液體以形成該碳奈米纖維片層。

【0026】實例 23 包括實例 20 之主題，其進一步包含施加金屬層和聚合物至該碳奈米纖維片層，該施加包含：i) 沉積金屬層在該碳奈米纖維片之至少一部分上；ii) 使包含聚合物之液體滲透該碳奈米纖維片以形成經聚合物滲透之碳奈米纖維片；iii) 覆蓋該經聚合物滲透之碳奈米纖維片在該熱收縮性聚合物層上；及 iv) 蒸發該經聚合物滲透之碳奈米纖維片的該液體以形成該奈米纖維片層。

【0027】實例 24 包括實例 18-23 之任一者的主題，其進一步包含施加至少一石墨烯片至該碳奈米纖維片上。

【圖式簡單說明】

【0028】圖 1 顯示根據本揭示內容之具體例之實例多層複合物，其包括與奈米纖維片層接觸之熱收縮性聚合物層。

【0029】圖 2 顯示包含於熱收縮性聚合物層中奈米纖維片層的該多層複合物的實例具體例。

【0030】圖 3 闡明所揭示之多層複合物的用途的具體例。

【0031】圖 4A、4B、5A 和 5B 提供例示之管狀奈米纖維複合物之長向和軸向橫截面圖。

【0032】圖 6 提供例示之奈米纖維片層，彼可用在所揭示之多層複合物之具體例中。

【0033】圖7顯示用於例示之奈米纖維片層之拉引奈米纖維片的方法的例示具體例。

【0034】圖8顯示根據所揭示之多層複合物之多種具體例之可用以形成奈米纖維片的例示奈米纖維叢。

【實施方式】

總體概述

【0035】本揭示內容係關於多層複合物及更特別地關於包含奈米纖維片和熱收縮性聚合物之多層複合物。

【0036】如上述，熱收縮性材料是熱敏性化合物，彼對在物體上或周圍提供防護層或官能層是有用的。熱收縮性材料之二主要類型是熱塑性聚合物和熱固性聚合物。當被加熱時，熱塑性塑膠簡單地軟化且收縮，當被冷卻時，彼硬化且化學上仍不改變。例如，熱塑性之熱收縮性聚合物當成形時可被定向，且在加熱時，該聚合物軟化而使鏈再定向且鬆弛。藉由比較，熱固性聚合物在該加熱製程之期間進行化學反應而基本上改變該材料。一旦被加熱，熱固性聚合物不能利用施加熱被再成形，但熱塑性塑膠可被再成形。

【0037】常使用熱收縮性材料以藉由在該材料收縮時包圍物體而保護該物體(特別是形成不規則形狀之物體)。特別地，電配線可包封在熱收縮性聚合材料中以提供電絕緣和抗磨耗之防護。可以使用傳導性之熱收縮性聚合物以對電線或電子裝置提供EMI和ESD防護且在其應用容易性

方面可以比其他材料諸如編織網(braided meshes)有利。此外，當使用常見之EMI屏蔽編織物，常在該等編織物之間留下殘餘空間，其可用於洩漏EM輻射。使用本文描述之複合物，在該導體周圍可形成完整的屏蔽層。

【0038】可以使用外部熱源或內在地藉由施加電場以自該奈米纖維層內誘發熱而施加熱至熱收縮性聚合物。在一些情況中，對於在狹小空間或在禁止明火或其他外部熱源之工作場所的環境中的用途，施加外部熱源可能是不合宜、不安全或是不可能的。因此，有時可能需要內部熱源以使該聚合物收縮。產生內部熱供應之一方法是要藉由例如添加傳導性奈米線、纖維、薄片、粒子或聚合物以處理熱收縮性聚合材料，致使彼為傳導性，然後施加電壓過該材料以藉此電阻式加熱該材料。產生內部熱供應之另一方法可以是要包埋磁性粒子於該熱收縮性聚合物中，從而後續可藉由利用快速振盪磁場感應加熱而內部地被加熱。此外，可以使用EM輻射諸如微波以加熱該材料。然而，這些方法各別需要相對高濃度之傳導材料而此可能影響該聚合物之性質且也可能提高成本。並且，因為該材料之體積或表面積收縮，導電性能夠改變而可以導致過熱。另外，線或其他結構傳導組件之使用能夠限制電極之放置以產生熱收縮而在更普遍之應用中限定該材料的用途。

【0039】相比之下，本文中所述之具體例提供合宜性質諸如可撓性和收縮之一致性，其可以容易且便宜地製備，可以容易處理，且可以內在地或外在地被加熱，同時

在形狀減低期間維持一致的傳導性。

多層複合物

【0040】本發明描述一種包含至少一熱收縮性聚合物層和至少一奈米纖維片層之多層複合物。以下將更詳細地各別描述這些層。該複合物視需要地可以含有任何數目之熱收縮性聚合物層和奈米纖維片層以對複合材料成品提供所要性質或目標性質，且可以變化這些層之配置。在一具體例中，該多層複合物包含與奈米纖維片層接觸之熱收縮性聚合物層。以此方式，該熱收縮性聚合物層和該奈米纖維片層共用一共同表面，該熱收縮性聚合物層具有與該奈米纖維片層之表面直接接觸之表面。特定實例係在圖1中顯示，其中多層複合物100包含與熱收縮性聚合物層120接觸之奈米纖維片層110。在此配置中，每一層是不同的，使每一者之特徵能在本申請案中被充分使用。尤其，奈米纖維片層110之上表面130被暴露，且可被使用以供與用於焦耳加熱該複合物的電極接觸。

【0041】在另一具體例中，該奈米纖維片層被包含在該熱收縮性聚合物層內，而該奈米纖維片層部分地或完全地被包封在該熱收縮性聚合物層中。例如，該熱收縮材料層可被形成在該奈米纖維片層中或周圍。特定實例係在圖2中顯示，其中多層複合物200包含包埋在熱收縮性聚合物層220中的奈米纖維片層210。此一配置如在一些應用中可能需要的，對於使該奈米纖維片層之暴露最小化且對此層

提供防護是特別有用的。在另一具體例中，該熱收縮性聚合物滲透該奈米纖維片層之纖維之間間隙空間。例如，該奈米纖維片層可以被該熱收縮性聚合物層滲透或與該熱收縮性聚合物層結合。在此等具體例中，該奈米纖維片層包含該熱收縮性聚合物層，且此一配置是合宜的，例如為要與該經暴露之奈米纖維片層電接觸以使該熱收縮性材料層熱收縮。也可以使用這些配置之多種結合。

熱收縮性聚合物層

【0042】該熱收縮性聚合物層可包含至少一熱收縮性聚合物。當存在多於一種聚合物時，該結合物可以是均質的或可以是雜相結合物諸如熱收縮性聚合物之互溶或不互溶之聚合物摻混物或層。如本文中使用的，熱收縮性一詞是指材料進行熱感應之物理及／或化學改變而使該材料之總維(overall dimensional)減少的能力。因此，熱收縮性聚合物在加熱時尺寸減小。如本文中使用的，若在施加熱時材料在至少一維上尺寸減少至少10%，則材料是熱收縮性的。在無法再建立該聚合物之狀況以獲得彼之收縮能力下此一維改變是不可逆的，且此特徵區分熱收縮性與其他聚合物軟化和形狀形成製程(諸如熱成形)。在一些具體例中，該熱收縮性聚合物層可以具有例如可在該層形成(諸如藉由擠出或其他已知模塑製程)時產生之定向方向且該多層複合物在施加熱下在沿著此定向方向長度減小。

【0043】任何適合之熱收縮性聚合物可被包括在該熱

收縮性聚合物層中。一般，此一材料是熱塑性聚合物，且可用在該複合材料中之熱塑性之熱收縮性聚合物的特定實例包括經交聯或非經交聯之聚合物，包括聚烯烴諸如聚乙烯、聚丙烯；氟聚合物，包括聚四氟乙烯 (PTFE)、VITON®、聚二氟亞乙烯 (PVDF)、氟化乙烯丙烯 (FEP)；橡膠，包括天然或合成橡膠諸如聚矽氧橡膠；及／或聚氯乙烯 (PVC)。在另一具體例中，該熱收縮性聚合物層包含熱固性聚合物，其在加熱時進行化學反應而使該材料維度收縮。可用在該熱收縮性聚合物層中之熱收縮性熱固性塑膠的特定實例包括但不限於聚胺甲酸酯類、聚酯類，鄰苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 和環氧化物。可熱學地改變該熱收縮性聚合物層熱的條件 (尤其是溫度) 以及可能發生之收縮總量可以視例如下列者而定：聚合物類型、聚合物厚度、在該聚合物中添加劑含量、水或溶劑的含量、施加熱的溫度、施加熱的持續時間和該聚合物之定向程度。通常，熱收縮性聚合物可藉由加熱至接近但低於該聚合物之玻璃轉換溫度 (T_g) 而活化。

【0044】在一些具體例中，該熱收縮性聚合物層可以具有至少 1.5:1、至少 2:1、或至少 3:1 之收縮比 (比較加熱前之一維與加熱後所得之該維)。該熱收縮性聚合物之性質也可視例如特定標的應用之需而變化。例如，該聚合物可以是傳導性或非傳導性的。在一具體例中，該熱收縮性聚合物是一種非傳導性聚合物，且使用外部熱源施加熱。在另一具體例中，該熱收縮性聚合物是傳導性的，且諸如藉

由施加電壓過該材料而內在地加熱，從而使該材料收縮。此對其中外部地施加熱是不合宜或不安全的應用可能是特別有用的。該傳導性之熱收縮性聚合物可包含傳導性聚合物或可以是已對彼足量添加傳導性材料(諸如傳導性之線、粒子、纖維、或薄片)以提供傳導性之非傳導性聚合物。

【0045】在一特定具體例中，該多層複合材料包含熱收縮性聚合物片諸如正方形、圓形、或長方形之片，該片具有因其成形所得之經原紗染色(*ingrained*)的定向方向。該片可根據片形成製程具有一主要定向方向或可以被多方向定向。例如，擠出可提供單一方向定向(或至少具有一主要定向方向)，但吹氣模塑可提供多方向定向。在加熱時，該片可根據加熱方法沿著其定向方向之一或全部方向收縮。例如，該熱收縮性聚合物片可具有對應於該片之至少一維(諸如其長度、寬度及／或厚度)的定向方向。該片可以具有一致的厚度或在整片上該厚度可變化。例如，該片在中心部分比沿著邊緣的部分厚。特定製程和實例係在圖3中闡明，其中使用多層複合片300以結合且壓縮多個物體310、312和314成單一複合物330。複合片300具有如所示之定向方向320。該複合片300置於物體310、312和314上且使用熱源諸如輻射、熱空氣、或感應以施加熱。片300可包括黏合劑或本身可以有黏性以確保彼可堅固地附著至物體312和314。或者，使用黏合劑或扣件，複合片300之一或多個部分可被附著以與該物體接觸。在一些具

體例中，該複合物可以是自動修補的以致在二末端重疊時，彼自動黏附。壓力或熱可幫助使該等末端結合在一起。當熱被施加且複合片 300 在方向 320 收縮時，熱將該三個不同的物體 310、312 和 314 拉在一起以形成複合物體 330。可以使用額外的熱以在物體 310、312 與 314 之間施加壓縮力。注意：空氣空間可被保留在該經收縮之複合片內。在一些情況中，該複合片在該 x、y 和 z 維之一或多維收縮，使整個表面積及／或厚度減小。在其他情況中，該複合物之厚度可隨著其側向收縮而增加。

【0046】在圖 4A-4B 所闡明之另一特定具體例中，該多層複合材料是管狀且具有長度、厚度、及圓周，且該複合物之熱處理使這些維之任一維或全部減小。圖 4A 顯示包括多層碳奈米管／聚合物複合管 400、導體 420 和隨意之絕緣體 410 之共軸系統的縱向橫截面視圖。導體 420 可以是例如導電體諸如銅或鋁或可以是導光體諸如玻璃纖維。如所闡明的，碳奈米管片是在該聚合物層之外側。如上述，該奈米管可以在該聚合物之內側或可被包埋在該聚合物中且完全被聚合物包圍。隨意之絕緣體層 410 可以是例如電絕緣體諸如非傳導性聚合物層。在所顯示之具體例中，當施加熱至該複合物時，該管 400 同心地收縮且壓縮隨意的絕緣體層 410 成較小體積而包圍導體 420。參見圖 5B。也可以使用管 400 以將疊接二個接鄰之導體碎片在一起。例如，二導體末端可彼此對接且管 400 可被收縮包圍該對接之接點以將該導體末端長久黏合在一起。

【0047】複合物400可提供抵抗電磁干擾之彈性屏蔽或可被使用以作為導體，例如作為接地導體。複合物400也可形成電容器的半部。在一些情況中，該多層複合物充作熱之導體，例如自導體420移出熱。在這些情況中，該多層複合物可含有多個可彼此接觸之碳奈米管片。在另一組具體例中，該奈米管不呈片形而是可定向在與導體420之軸垂直的方向。例如，該複合物可包括包埋在聚合物(諸如熱收縮性聚合物)中的碳奈米管叢。該軸向配置之碳奈米管可透過聲子傳遞經過該奈米管而導熱。該奈米管可以是例如單壁型或雙壁型或三壁型或多壁型碳奈米管。奈米管片可被配置使得該奈米管與該導體之軸實質平行或被同心地配置包圍該導體之軸。在很多情況中，所得之經熱收縮的多層複合物在沒有會包含再加熱和再處理之首次再建立該聚合材料之定向方向下不能回到其原初尺寸。

奈米纖維片層

【0048】該多層複合物之該奈米纖維片層包含至少一奈米纖維片。如本文中所用的，“奈米纖維片”一詞係指配置奈米纖維，其中該奈米纖維在一具有長度及/或寬度比該片厚度大超過100倍的平面上首尾併列的奈米纖維。此種材料包括市面上由Lintec of America, Inc.所銷售之碳奈米纖維。可以使用在此技藝中已知之包含奈米纖維或奈米纖維材料諸如碳奈米管的任何片，包括例如含奈米纖維之紗或條帶之不同組合。如本文中所用的，“奈米纖維”

一詞意指具有小於1 μm 之直徑的纖維。以碳為底質之材料(例如碳奈米管)和非以碳為底質之材料皆可以是針對本揭示內容之目的所考慮的“奈米纖維”。這些材料在以下更詳細地被描述。雖然本文中之具體例初步被描述為由碳奈米管所製造，可使用下述技術緻密化其他的碳同素異形體，不管是石墨烯、微米級或奈米級石墨纖維及／或板、及甚至是奈米級纖維之其他組成物諸如氮化硼之情況將會被理解。

【0049】 在一些實例中可組合不同形式之奈米級材料之情況將會被理解。例如，一或多石墨烯片可被設置奈米纖維之片、條帶、經緻密化之條帶的繩股、或紗(不管是經緻密化或非經緻密化的)之上，因此形成複合碳奈米材料。同樣地，石墨烯片和碳奈米管片可被組合以形成層合之碳奈米材料。在一些情況中，多層碳奈米管片和石墨烯片可夾合在一起以形成具有多層之複合片。例如，複合片可包括CNT/石墨烯/CNT/石墨烯或石墨烯/CNT/CNT/石墨烯之片。在不同的具體例，中介片(intervening sheet)可完全地覆蓋接鄰片或可僅覆蓋接鄰片的一部分。例如，石墨烯片或碳奈米管片之隔開的平行條可在接鄰片上形成圖案。在該複合物中多個碳奈米管片可以呈纖維併列或可以與另一碳奈米管片呈不同角度(例如呈 90°)併列。可以使用例如凡得瓦爾力、黏合劑、溶劑或聚合物諸如熱收縮性聚合物使各片黏附在一起。

【0050】 該奈米纖維片可具有能供多種應用所利用之

多種性質。例如，該奈米纖維片可具有可調的濁度、高機械強度和可撓性、導熱性及導電性，且也可展現疏水性。假定在該片內該奈米纖維有高度併列，則該奈米纖維片可以是極薄的，使其近似二維。在一些具體例中，奈米纖維片是在約 10 nm 厚之位階上，如在標準測量容許度內所測量的。在其他實例中，奈米纖維片之厚度可以高達 200 nm 或 300 nm。因此，奈米纖維片可使組件增加最小之額外厚度。因此，該奈米纖維片可使組件僅增加最小之額外面積和重量。如本文中所揭示之該奈米纖維片也可具有高純度，在一些實例中，奈米纖維之重量百分比中多於 90%、多於 95% 或多於 99% 係來自奈米纖維。同樣地，包含碳奈米管之奈米纖維片可包含按重量計多於 90%、多於 95%、多於 99% 或多於 99.9% 之碳。根據一些具體例，該奈米纖維片可具有在 650-1200 ohms/sq 範圍內之電阻率。該奈米纖維片也可以是各向異性且對該奈米纖維片層和多層複合物展現方向從屬 (dependent) 性質。例如，在一些具體例中，該奈米纖維片可展現在 50 至 70 $r\sigma$ 之間之各向異性。在一些具體例中，該奈米纖維片可展現大於 50%、大於 65%、大於 80%、大於 95% 或大於 99% 之在 400 至 700 nm 波長的透光率。

【0051】更特別地，在一些具體例中，該奈米纖維片之厚度少於約 50 μm 、少於 25 μm 、少於 10 μm 或少於 5 μm 。特定厚度範圍包括例如在 5 nm 與 20 μm 之間、在 5 nm 與 10 μm 之間、在 5 nm 與 1 μm 之間或在 5 nm 與 100 nm 之

間。該片也可具有任何適合所欲應用的長度和寬度。在一些具體例中，該奈米纖維片之長度、寬度、或二者比其厚度大超過100倍。例如，該奈米纖維片之長度可大於1公尺且寬度大於10公分。在一些具體例中，該奈米纖維片之表面密度小於 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。並且，在一些具體例中，該奈米纖維片之密度是至少 $0.002 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、至少 $0.005 \text{ g}/\text{cm}^3$ 或至少 $0.010 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

【0052】實例奈米纖維片係在圖6中顯示，附帶闡明各維。如可見的，該奈米纖維係在主要方向(有時被稱為奈米纖維併列方向)上首尾併列。在一些具體例中，奈米纖維併列方向可以連續橫貫整個奈米纖維片。奈米纖維無須彼此絕對平行且據了解：奈米纖維併列方向是該奈米纖維併列方向的平均或一般量度。

【0053】該奈米纖維片層可根據所需性質包含單一奈米纖維片或多片。在一具體例中，該奈米纖維片層包含上下相疊以形成多層奈米纖維片之奈米纖維片。奈米纖維片可被堆疊以具有奈米纖維之相同併列方向或具有奈米纖維之不同併列方向。任何數目之奈米纖維片可被堆疊或組合以形成多層奈米纖維片。例如，在一些具體例中，奈米纖維片可包括2、3、4、5、10或更多個別奈米纖維片，而一些或所有的該片與鄰近片接觸。在接鄰片上奈米纖維之併列方向可與相鄰片相同或不同。例如，諸片可具有實質類似之奈米纖維併列方向，例如差異小於 10° 、小於 5° 或小於 1° 。在其他具體例中，接鄰片之奈米纖維併列方向是實

質不同的，且例如差異可大於 40° 、大於 45° 、大於 50° 、大於 60° 、大於 80° 或大於 85° 。在特定具體例中，在接鄰片上之奈米纖維併列方向可以是 90° 或更大，且在一具體例中，諸片之併列可以實質垂直。在規定本揭示內容之利益下，併列方向之不同組合也是可能的且被此技藝之一般技術人員所認可。

【0054】 奈米纖維片可使用在此技藝中已知之能製造該片之任何類型的適合方法來組合。在一些實例具體例中，奈米纖維片可以自在以下詳細描述之奈米纖維叢中拉伸。自奈米纖維叢拉伸之奈米纖維片的實例係顯示於圖7中。如可見的，該奈米纖維可自該叢側向拉伸，然後首尾併列以形成奈米纖維片。在奈米纖維片係自奈米纖維叢拉伸的具體例中，可控制該叢之各維以形成具有特別維之奈米纖維片。例如，該奈米纖維片之寬度可以約等於自彼拉伸該片之該奈米纖維叢的寬度。另外，該片之長度可以在所需片長度已達到時，例如藉由結束該拉伸製程來控制。

【0055】 在一些具體例中，該奈米纖維片可隨意地被緻密化以製造具有所需密度之經緻密化的奈米纖維片。可以使用在此技藝中已知之任何合適的緻密化方法以製造該經緻密化的奈米纖維片。例如，在一具體例中，該經緻密化之奈米纖維片係藉由暴露該奈米纖維片於至少一種液體且後續移除大部分或所有的液體(例如藉由蒸發)而製備。可以用多種方式，包括浸潤該液體、暴露該片於液體之氣溶膠、蒸氣冷凝、塗覆、毛細管吸收或其組合，而將液體

導至該奈米纖維片。液體可以是水性或非水性且可以是質子溶劑或非質子溶劑。也可以使用二、三或更多種液體之混合物。緻密化可以影響該片之厚度。在一些特定實例中，奈米纖維片在緻密化之前可具有在10與20 μm 之間的厚度且在緻密化之後可具有在10與50 nm之間的厚度。奈米纖維片之體積密度在緻密化之前可以是約.0015 g/cm³且在緻密化之後可提高360倍。

【0056】使用緻密化技術，奈米纖維片之不同具體例的體積密度可提高多於10X、20X、50X、100X、500X或1000X倍。注意：雖然在一些具體例中體積密度的增加可以是大的，附帶之面積密度的提高可以是零或接近零。這意指：經緻密化之片能具有與原片(該經緻密化之片係自此原片被緻密化)實質相同之長度和寬度。在不同具體例中，緻密化能使面積收縮率少於10%、少於5%或少於1%。

【0057】包含至少一奈米纖維片之奈米纖維片層可進一步包含一或多種添加劑，且這些可在形成奈米纖維片之前或之後被包括。該添加劑可以是任何能改質或強化該奈米纖維片之性質的材料，且可被選擇以例如物理地或化學地改質該奈米纖維及／或奈米纖維片之表面性質。該添加劑可以是例如聚合物諸如可溶聚合物或橡膠，填料諸如用於改良傳導性之顆粒狀填料，顏料或其不同的混合物。作為特定實例，該添加劑可能是選自由金屬粒子、金屬奈米粒子、金屬薄片、金屬線、金屬奈米線、陶瓷粒子、陶瓷

奈米粒子、陶瓷薄片、陶瓷線、陶瓷奈米線、顏料及其混合物構成之群組的傳導材料。特定實例包括但不限於二硼化鎂、二氧化鈦及磷酸鋰。假定本揭示內容之利益，其他添加劑也可被此技藝中之一般技術人員所使用且會被認可。

【0058】在特定具體例中，該奈米纖維片以包含至少一種聚合物之液體後處理。該聚合物可以溶在該液體中或可以是不溶的諸如乳膠或聚合分散液。在移除該液體後，諸如藉由蒸發，該聚合物仍包含在該奈米纖維片內。該奈米纖維片也可變為緻密化。不同的聚合物也可被用在此後處理製程中以製備該含聚合物之奈米纖維片，且聚合物之選擇將例如根據該奈米纖維片之目標應用及所需性質而定。聚合物之特定實例包括但不限於經交聯或非經交聯之聚合物，包括聚烯烴類，諸如聚乙烯、聚丙烯；氟聚合物，包括聚四氟乙烯 (PTFE)、VITON®、聚二氟亞乙烯 (PVDF)、氟化乙烯丙烯 (FEP)；橡膠，包括天然或合成橡膠，諸如聚矽氧橡膠；及／或聚氯乙烯 (PVC)。在一特定具體例中，該聚合物是熱收縮性聚合物且可以是任何用於以上更詳細描述之熱收縮性聚合物層者。也可以改變該奈米纖維片層之聚合物的量。在該奈米纖維片層中聚合物的量可以是例如相對該奈米纖維片層之總重量 60% 至 99.9%。

【0059】進一步地，該奈米纖維片層之組成也可根據例如施加熱至該多層複合物之所欲方法來改變。尤其，該

奈米纖維片層可包含在該奈米纖維片上做為塗層的聚合物，可包含在該奈米纖維片本身之內的聚合物或其組合。例如，在一具體例中，在聚合物也被或不被包含在該奈米纖維片內之下，該奈米纖維片係以聚合物塗覆。為此具體例，該奈米纖維片層之奈米纖維片的外表面不被暴露，且該聚合物可被選擇以在某些應用中視需要物理地及／或化學地防護該奈米纖維片。可外部地提供熱以使該多層複合物收縮。在另一具體例中，該聚合物滲透該奈米纖維片以製造含聚合物之奈米纖維片，其具有聚合物在該奈米纖維片內及／或遍布該奈米纖維片。因此，該奈米纖維片具有含該聚合物之內部體積及具有經暴露之奈米纖維的外表面，該經暴露之奈米纖維係可接近以例如內部加熱該多層複合物。以此方式，施加至該奈米纖維片之電壓可使該多層複合物熱收縮。

【0060】在一組具體例中，該奈米纖維片層可包括在該奈米纖維片之一或二表面上的黏合劑層。該黏合劑層可以被例如塗覆、沉積或層合至該奈米纖維片層。黏合劑可以是壓敏性黏合劑(PSA)或可以是能藉由例如熱、輻射或溶劑蒸發所活化之黏合劑。該黏合劑層可覆蓋該奈米纖維片之整個表面或可在該奈米纖維片層上呈特定圖案諸如圓點或條紋被圖案化。該黏合劑可以是傳導性或非傳導性且可包括傳導粒子。離型層(release layer)諸如聚矽氧離型層可被施加至該黏合劑層。在其他具體例中，該黏合劑可首先被施加至該離型層，然後該黏合劑／離型層可層合至該

奈米纖維片。在一些具體例中，該黏合劑可選自由丙烯酸酯類、環氧化物、聚胺甲酸酯類、聚矽氧類、橡膠類、甲基丙烯酸酯類、氰基丙烯酸酯類、苯酚類和聚醯胺類構成之群組。可使用該黏合劑層以結合該奈米纖維片層於該熱收縮聚合物或可使用彼以結合該奈米纖維層／熱收縮聚合物於表面或二情況。該黏合劑在該奈米纖維片層上可以是明顯不同的層，或彼可滲透該奈米纖維片層。在一些情況中，奈米纖維可延伸入且超出該黏合劑層且可穿過該黏合劑層提供電接點。

【0061】在另一組具體例中，金屬可被結合於該奈米纖維片層。例如，金屬共形(conformal)層可被施加至該奈米纖維片層之表面。該金屬可在結合該奈米纖維片層於該熱收縮聚合物之前或之後被施加。使用例如濺射、無電電鍍、電鍍、電漿沉積、蒸氣沉積、離子束沉積或真空沉積，可施加金屬諸如銅或鋁。該金屬層可覆蓋整個奈米纖維片層或僅該層的部分。例如，該金屬可呈圖案諸如條紋、圓形或正方形被沉積。該金屬層可以足夠薄以在無裂痕或剝離下能與該奈米纖維片層一同彎曲。在某些具體例中，該金屬層之厚度可以是例如少於50 μm 、少於25 μm 、少於10 μm 、少於5 μm 、少於1 μm 、少於500 nm或少於100 nm。該金屬也可被沉積在該等奈米纖維之間的空隙中，在此情況中，該金屬不形成不同的層而是被包埋在該纖維中。該金屬可充作低電阻電接點且可與一、二或多個電極電聯通。該金屬可在該奈米纖維片與電壓或電流來源之間

提供電聯通。

【0062】如以上討論的，該奈米纖維片是配置在一平面上實質首尾併列的奈米纖維。可使用在此技藝中已知之任何方法，包括例如使用在國際專利申請案公開案WO2007/15710中描述之方法(其在本文中藉由引用整體被併入)以製備該奈米纖維片。因此，根據本揭示內容之多種具體例，該奈米纖維片可由配置成多種組態(包括配置成在本文中被稱為“叢”之組態)的奈米纖維(包括但不限於碳奈米管)製備。如本文中所用的，奈米纖維或碳奈米管之“叢”是指具有約相等維而在基材上實質互相平行配置之奈米纖維的陣列。圖8顯示在基材上之奈米纖維的實例叢。該基材可以是任何形狀，但在一些具體例中，該基材具有平的表面，在其上該叢被組合。如圖8中可見的，在該叢中該奈米纖維之高度及／或直徑約相等。因此，在一特定具體例中，奈米纖維叢係在成長基材上製備，且藉由連接附加件於該奈米纖維叢之側壁或鄰近該側壁且拉伸該附加件而拉伸。在一些具體例中，該叢之奈米纖維可分別以約相同角度朝該基材定向。例如，該叢之奈米纖維與該基材呈 45° 與 135° 之間的角度。在特別具體例中，該叢之奈米纖維可與該基材呈 75° 與 105° 之間的角度被定向且在經選擇之具體例中該等奈米纖維可與該基材呈約 90° 被定向。

【0063】如本文中揭示之奈米纖維叢可以是相對緻密的。特別地，所揭示之奈米纖維叢可具有至少10億奈米纖

維/cm²的密度。在一些特定具體例中，如本文所述之奈米纖維叢可具有在100億奈米纖維/cm²與300億奈米纖維/cm²之間的密度。在其他具體例中，如本文所述之奈米纖維叢可具有在900億奈米纖維/cm²範圍中的密度。在一些特定具體例中，如本文所述之奈米纖維叢可具有大於10⁹奈米纖維/cm²，大於10¹⁰奈米纖維/cm²，大於2x10¹⁰奈米纖維/cm²或大於3x10¹⁰奈米纖維/cm²的密度。在其他具體例中，單位為奈米纖維/cm²之該奈米纖維叢的密度可在10⁹與3x10¹⁰奈米纖維/cm²之間，在10¹⁰奈米纖維/cm²，在3x10¹⁰奈米纖維/cm²之間或在10¹⁰與5x10¹⁰奈米纖維/cm²之間。該叢可包括高密度區域或低密度區域且特別區域可以無奈米纖維。在叢內之奈米纖維也可展現纖維間連接性。例如，在奈米纖維叢內之鄰近奈米纖維可藉由凡得瓦爾力互相吸引。無論如何，在叢內之奈米纖維的密度可藉由應用本文中所述之技術而提高。

【0064】 在一些具體例中，該奈米纖維片之奈米纖維是碳奈米管。如本文中所述的，“碳奈米管”一詞涵蓋單壁型碳奈米管(SWCNT)及／或多壁型碳奈米管(MWCNT)二者，其中碳原子連結在一起以形成圓柱形結構。例如，該奈米纖維可以是具有在4至10壁的多壁型碳奈米管。碳奈米管是由連結在一起以形成圓柱形結構之碳原子所形成。由於其獨特的結構，碳奈米管擁有特別的機械性質、電學性質、化學性質、熱學性質和光學性質而使彼等極適合某些應用。特別地，碳奈米管展現優越導電性、高機械

強度、良好熱安定性且也是疏水的。除了這些性質之外，碳奈米管也可展現有用的光學性質。例如，碳奈米管可被用於發光二極體(LED)和光檢器中以發射或檢測窄選波長的光。碳奈米管也可證明是有用於光子輸送及／或聲子輸送。

【0065】雖然碳奈米管之很多奇妙性質在此技藝中已被證實，在實際應用中管理碳奈米管性質係需要可擴充且可控制之能維持或強化該碳奈米管之特徵的製造方法。提供呈多種組態之碳奈米管的經控制組合件的方法和裝置已被揭示。例如，在基材上組合經併列之碳奈米管或組合彼等呈獨立型(*free-standing form*)的方法係於例如國際專利申請案公開案WO 2007/15710中揭示，且該碳奈米管和該奈米纖維片之奈米纖維可同樣地被製備。除了其他特徵之外，所揭示之方法能在不破壞併列下成功地轉移碳奈米管，而能控制該碳奈米管組態之密度且提供光學調控的機會。進一步地，奈米纖維片可成功地自這些經併列的碳奈米管拉伸。

【0066】如本文中所述的，“奈米纖維片”、“奈米管片”、或簡稱之“片”是指透過拉伸製程(如在PCT公開案WO 2007/015710中描述的，且其整體藉由引用併入本文中)併列之奈米纖維片，以致該片之奈米纖維的長軸係平行於該片之主要表面，而非垂直於該片之主要表面(亦即呈該片之沉積型，常稱為“叢”)且其中該奈米纖維係在平面上被首尾併列。這分別在圖6和7中描繪且顯示。

【0067】實例奈米纖維片之描繪係在具有各維標示之圖6中顯示。在一些具體例中，該片之長度及／或寬度比該片之厚度大超過100倍。在一些具體例中，該長度、寬度或二者比該片之平均厚度大超過 10^3 、 10^6 或 10^9 倍。奈米纖維片可以具有例如在約5 nm與30 μm 之間的厚度及適合所需應用之任何長度和寬度。在一些具體例中，奈米纖維片可具有在1 cm與10公尺之間的長度和在1 cm與1公尺之間的寬度。這些長度僅供說明之用。奈米纖維片之長度和寬度受限於該製造設備之組態且不受限於該奈米管、叢、或奈米纖維片之任一者的物理或化學性質。例如，連續製程可製造任何長度之片。這些片可隨著彼等被製造被纏繞在滾筒上。

【0068】對於本文中描述之奈米纖維片層之奈米纖維片，該奈米纖維(諸如碳奈米管)之各維在一些具體例中可根據例如所用之製造方法大幅地改變。在一些特定具體例中，該奈米纖維之平均直徑可以在0.4-100 nm之間，且該奈米纖維之平均長度範圍可為10 μm 至大於55.5 cm。該奈米纖維之平均厚度也可改變，且在一些具體例中，該奈米纖維片包含具有少於約100 nm之平均厚度和約500 nm之最大厚度的奈米纖維。該奈米纖維也能具有極高之縱橫比(長度對直徑比)，而一些是高達132,000,000:1。假設廣範圍之維度可能性，碳奈米管之性質是高度可調節或可調控的。

【0069】諸如在併列呈叢時，在形成該奈米纖維片之

前，該奈米纖維也可被預處理。以此方式，可以選擇該叢之奈米纖維的性質以物理地或化學地改質該奈米管纖維的表面，如呈如氧化型、還原型或以官能基團之取代型，諸如藉由(1)共價結合分子型、聚合型、或離子型物質與該奈米管；(2)形成非共價結合，諸如呈凡得瓦爾和電荷轉移結合；(3)能氫鍵結之共價或非共價結合物質；及／或(4)以聚合物、金屬或金屬合金、陶瓷或其他材料物理地塗覆。不管鍵結為何，可以選擇至少部分包膠、包封或塗覆個別奈米管或奈米等級之成束奈米管的作用劑。

【0070】雖然已經確認碳奈米管之很多奇妙性質，在實際應用中管理碳奈米管之性質係需要能維持或強化該碳奈米管之特徵的可擴充且可控制之製造方法。

【0071】可以使用多種方法以製造奈米纖維前趨體叢，其後續可拉伸成奈米纖維片。例如，在一些具體例中，奈米纖維可在高溫爐中成長。在一些具體例中，觸媒可被沉積在基材上，放置在反應器中，然後可曝於經供應至該反應器之燃料化合物。基材可耐受高於800°C或甚至1000°C之溫度且可以是惰性材料。該基材可包含在下方之矽(Si)晶圓上所設置的不銹鋼或鋁，雖然可以使用其他陶瓷基材(例如氧化鋁、二氧化鋯、SiO₂、玻璃陶瓷)以代替該Si晶圓。在其中之該前趨體叢之奈米纖維為碳奈米管的實例中，可以使用以碳為底質之化合物諸如乙炔作為燃料化合物。在被導至該反應器之後，該燃料化合物然後可開始累積在該觸媒上且可藉由從該基材向上成長以形成奈米

纖維叢而組合。該反應器也可包括氣體入口(其中燃料化合物和載體氣體可被供應至該反應器)及氣體出口(其中經膨脹之燃料氣體和載體氣體可自該反應器釋出)。載體氣體之實例包括氫、氫及氦。這些氣體(尤其是氫)也可被導至該反應器以促進該奈米纖維叢之成長。此外，待併於該奈米纖維中之摻雜劑可被添加至該氣流。

【0072】 在用於製造多層奈米纖維叢之製程中，一奈米纖維叢形成在基材上，接著使與該第一奈米纖維叢接觸之第二奈米纖維叢成長。多層奈米纖維叢可藉由很多適合方法形成，諸如藉由在該基材上形成第一奈米纖維叢，在該第一奈米纖維叢上沉積觸媒，然後額外燃料化合物被導至該反應器以促進從定位於該第一奈米纖維叢上的觸媒成長第二奈米纖維叢。根據所應用之成長方法、觸媒類型及該觸媒位置，該第二奈米纖維層可在該第一奈米纖維層上成長或在再生該觸媒之後，例如以氫氣再生該觸媒之後，直接在該基材上成長，因而在該第一奈米纖維層下方成長。無論如何，雖然在該第一與第二叢之間有容易檢測之介面，該第二奈米纖維叢可與該第一奈米纖維叢約首尾併列。多層奈米纖維叢可包括任何數目之叢。例如，多層前趨體叢可包括二、三、四、五或更多叢。

【0073】 正如奈米纖維叢，在奈米纖維片中之奈米纖維可藉由添加化學基團或元素至該片之奈米纖維表面而被處理劑官能化且提供與該奈米纖維本身不同的化學活性。可對預先官能化之奈米纖維片或可對未預先官能化之奈米

纖維進行奈米纖維片之官能化。可使用本文所述之技術(包括但不限於CVD)之任一者和不同之摻雜技術進行官能化。

進一步的具體例

【0074】因此，在一些具體例中，本揭示內容係關於一種形成多層複合物之方法。該方法包含結合至少一熱收縮性聚合物層和至少一奈米纖維複合物。上述之任一組件可被用於此方法中，且如經討論的，可分別被製備。例如，在一具體例中，該奈米纖維片層係重疊在該熱收縮性聚合物層上，以致該熱收縮性聚合物層具有與奈米纖維片層接觸之表面。在另一具體例中，該奈米纖維片層包含至少一奈米纖維片，其是配置在平面上首尾併列的奈米纖維。該奈米纖維片可藉由包含下列步驟之方法製備：製造包含奈米纖維之奈米纖維叢，該奈米纖維叢具有側壁；連接一附加件於該奈米纖維叢之側壁或鄰近該側壁；及藉由利用該附加件拉伸以自該奈米纖維叢拉伸該奈米纖維片。在一特定具體例中，該奈米纖維片被緻密化且可例如藉由包含下列步驟之方法製備：使液體滲透該奈米纖維片以形成經滲透之奈米纖維片；及蒸發該滲透之奈米纖維片之該液體以形成緻密化奈米纖維片。該液體進一步包含聚合物。假定本揭示內容之利益，該方法之其他變化型將被此技藝的技術人員所認可。

【0075】特定實施例係在以下被描述。然而，此技藝

之技術人員應明瞭：這些本質上僅是說明性的而非限制性的，僅係藉由實施例來呈現。很多改良型及其他具體例是在此技藝之一般技術之一者的範圍內且被認為在本揭示內容之範圍內。此外，此技藝之技術人員應理解：特定條件和組態是例示的且真實條件和組態將根據特定系統而定。此技藝之技術人員也能在不使用常規以外的實驗下認可且確認所顯示之特定元件的等效型。

[實施例]

實施例 1

【0076】 在實施例 1 中，包含碳奈米管之奈米纖維片被包裹在熱收縮之管周圍以決定該碳奈米管片是否能以電加熱至引起該管收縮的程度。該熱收縮管是具有 250°F 之熱收縮溫度、2:1 之收縮比、1 吋外徑、及 0.04 吋壁厚度之聚烯烴塑膠管 (McMaster-Carr)。該管以共 30 層之由叢所拉伸之純碳奈米管所形成的片連續地包裹。施加該片以致在該片中該奈米管之併列與該管之軸呈 45 度之偏角。10% 之聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)的丙酮溶液然後被噴灑在以 CMT 片塗覆之管表面上。然後在室溫下乾燥該產物以移除所有或幾乎所有的該丙酮溶劑。使用藉由壓敏性膠帶 (PSA 膠帶) 固定在該碳奈米管片上的可撓銅電極，在該經塗覆之管上每隔 8 吋施加電接點。24V 之電壓被施加 5 秒，使該聚烯烴管在那時收縮超過 50%。

實施例 2

【0077】在實施例 2 中，熱收縮膜以包含碳奈米管之金屬化奈米纖維片塗覆。該膜是在 285°F 之溫度下具有 2:1 之收縮比的 0.00075 吋厚的熱收縮聚氯乙烯 (PVC) 膜 (McMaster Carr)。該膜以 5 層包含自 CNT 叢所拉伸之碳奈米管的奈米纖維片塗覆。在此實施例中，該奈米纖維片尚未緻密化且不含聚合物。然後該奈米纖維膜藉由電子束沉積以 10 nm 鈦 (Ti) 和 100 nm 銀 (Ag) 塗覆。該沉積係利用能在 CNT 上層進行半共形沉積金屬的行星式系統完成。在該金屬化之後，該經金屬化 CNT 多層複合物利用 10% PMMA 之丙酮溶液緻密化。藉由噴灑施加該溶液至該 CNT 片。然後藉由在室溫乾燥以移除該丙酮溶劑。該 PMMA 可幫助黏附下方 CNT 片至具有低表面能量之下方基材諸如 PVC 基材。然而，後續之片可不使用任何黏合劑下彼此良好地黏附。以金屬化 CNT 片塗覆之 PVC 膜然後螺旋地 (45°) 包裹在具有約 1 吋直徑的剛性 PVC 圓柱體周圍。使用藉由 PSA 膠帶固定之可撓銅電極，約每隔 12 吋施加電接點至以金屬化 CNT 片包裹之該圓柱的末端。12V 之電壓供應唯一的能源且係對該以金屬化 CNT/PVC 熱收縮片包裹之圓柱體的 1 呎段施加 2 秒。這使該膜被加熱至 285°F，而足以造成約 50% 的收縮。該金屬化 CNT 膜是可撓且易曲折的，而使彼等能在不偏斜該管形狀下容易地包裹在該 PVC 管周圍。該片展現甚少的記憶且當包裹在該管周圍時顯出甚少或不顯出解纏傾向。

【0078】已經呈現先前之較佳具體例的描述以供說明和描述之目的。彼無意鉅細靡遺的或限制本揭示內容於所顯示之精確型式。改良型和變化型鑒於以上教導是可能的，或可藉由實施所述之具體例獲得。選擇這些具體例以說明原則及彼之實際應用以使此技藝之技術人員能利用該等不同具體例且在不同之改良下適合所設想之特別用途。本揭示內容之範圍意欲被所附之申請專利範圍及彼等之等效型所限定。

【符號說明】

【0079】

- 100、200：多層複合物
- 110、210：奈米纖維片層
- 120、220：熱收縮性聚合物層
- 130：上表面
- 300：多層複合片
- 310、312、314：物體
- 320：定向方向
- 330：單一複合物
- 400：多層碳奈米管/聚合物複合管
- 410：絕緣體
- 420：導體

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種包含至少一碳奈米纖維片層和一熱收縮性聚合物層之多層複合物，該至少一碳奈米纖維片層包含在該奈米纖維片層之平面上於定向方向經首尾併列的多個奈米纖維，該熱收縮性聚合物層具有與該碳奈米纖維片層之表面接觸的表面，且該熱收縮性聚合物層具有與該奈米纖維片層之定向方向併列的定向方向，其中該碳奈米纖維片層和該熱收縮性聚合物層係經配置以為反映對該熱收縮性聚合物施加熱於該併列的定向方向減小尺寸至少 10%。

【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該熱收縮性聚合物層具有與該碳奈米纖維片層之表面接觸的表面。

【第 3 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片層被包埋於該熱收縮性聚合物層。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該多層複合物呈管狀且於長度、厚度、周長或彼等之組合可被減小。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片層包含至少一碳奈米纖維片，該碳奈米纖維片包含配置在平面上首尾併列的奈米纖維。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 5 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片之平均奈米纖維直徑小於約 30 nm。

【第 7 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片包含多個選自單一管壁型碳奈米管、雙管壁型碳奈米管及三管壁型碳奈米管之一或多者的碳奈米管。

【第 8 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片層包含具有與該收縮性聚合物層相同且與接鄰之第二碳奈米纖維片不同之纖維併列的第一碳奈米纖維片。

【第 9 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片層包含至少一緻密化碳奈米纖維片。

【第 10 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片層進一步包含至少一種聚合物。

【第 11 項】

如申請專利範圍第 10 項之多層複合物，其中該聚合物滲透該碳奈米纖維片。

【第 12 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其包含在該碳奈米纖維片之至少一表面上的金屬層。

【第 13 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該碳奈米纖維片層包含選自由下列構成之群組的添加劑：金屬粒子、金屬塗料、金屬奈米粒子、金屬薄片、金屬線、金屬奈米線、陶瓷粒子、陶瓷奈米粒子、陶瓷薄片、陶瓷線、陶瓷奈米線、顏料及彼等之混合物。

【第 14 項】

如申請專利範圍第 13 項之多層複合物，其中該添加劑是二硼化鎂、二氧化鈦或磷酸鋰。

【第 15 項】

如申請專利範圍第 1 項之多層複合物，其中該至少一碳奈米纖維片層包含碳奈米纖維片和在該碳奈米纖維片上之至少一石墨烯層。

【第 16 項】

一種形成多層複合物之方法，其包含結合至少一熱收縮性聚合物層和至少一碳奈米纖維片層，該至少一碳奈米纖維片層包含在該奈米纖維片層之平面上於定向方向經首尾併列的多個奈米纖維，其中該熱收縮性聚合物層具有與該碳奈米纖維片層之表面接觸的表面；且為反映對該熱收縮性聚合物施加熱，係經配置以減小至少一維之尺寸至少 10%，該熱收縮性聚合物層具有與該奈米纖維片層之定向方向併列的定向方向。

【第 17 項】

如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該碳奈米纖維片層覆蓋在該熱收縮性聚合物層上。

【第 18 項】

如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該碳奈米纖維片層包含至少一碳奈米纖維片，其中該碳奈米纖維片係藉由包含下列步驟之方法製備：

- i) 製造包含碳奈米纖維之碳奈米纖維叢，該碳奈米纖維叢具有側壁；
- ii) 連接一附加件於該碳奈米纖維叢之側壁或鄰近該側壁；及
- iii) 藉由拉出該附加件以自該碳奈米纖維叢拉引該碳奈米纖維片。

【第 19 項】

如申請專利範圍第 18 項之方法，其進一步包含藉由下列步驟使該奈米纖維片緻密化：

- i) 使液體滲透該碳奈米纖維片以形成經滲透之碳奈米纖維片；及
- ii) 蒸發該滲透之碳奈米纖維片的該液體以形成緻密化碳奈米纖維片，

其中該緻密化碳奈米纖維片具有比該奈米纖維片高至少 100% 的密度。

【第 20 項】

如申請專利範圍第 18 項之方法，其進一步包含施加聚合物至該碳奈米纖維片層，該施加包含：

- i) 使包含聚合物之液體滲透該碳奈米纖維片以形成經聚合物滲透之碳奈米纖維片；及

- ii) 蒸發該經聚合物滲透之碳奈米纖維片的該液體以形成該碳奈米纖維片層。

【第 21 項】

如申請專利範圍第 19 項之方法，其進一步包含施加金屬層和聚合物至該碳奈米纖維片層，該施加包含：

- i) 沉積金屬層在該碳奈米纖維片之至少一部分上；
- ii) 使包含聚合物之液體滲透該碳奈米纖維片以形成經聚合物滲透之碳奈米纖維片；
- iii) 覆蓋該經聚合物滲透之碳奈米纖維片在該熱收縮性聚合物層上；及
- iv) 蒸發該經聚合物滲透之碳奈米纖維片的該液體以形成該奈米纖維片層。

【第 22 項】

如申請專利範圍第 18 項之方法，其進一步包含施加至少一石墨烯片至該碳奈米纖維片。

【發明圖式】



圖 1

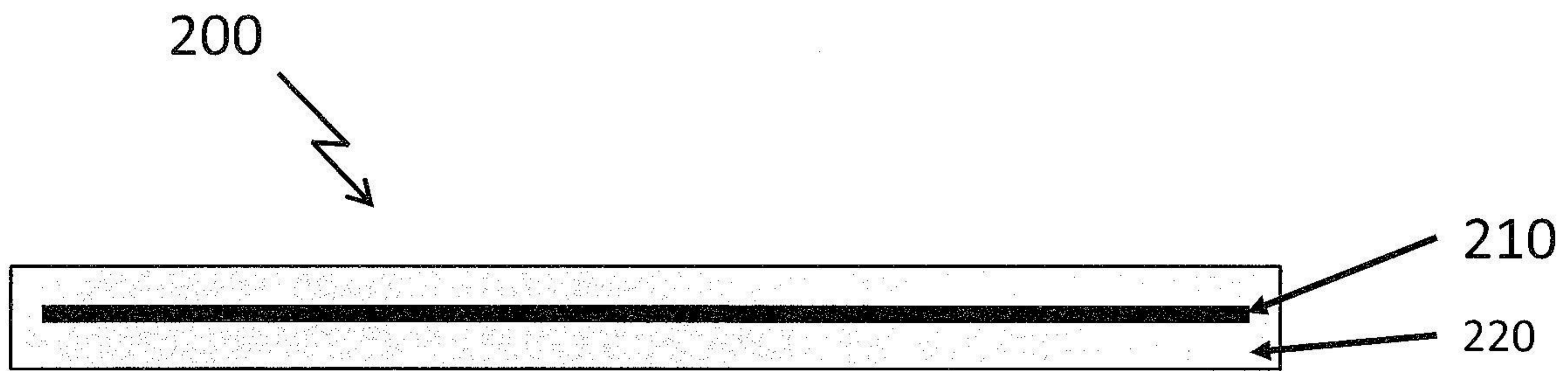
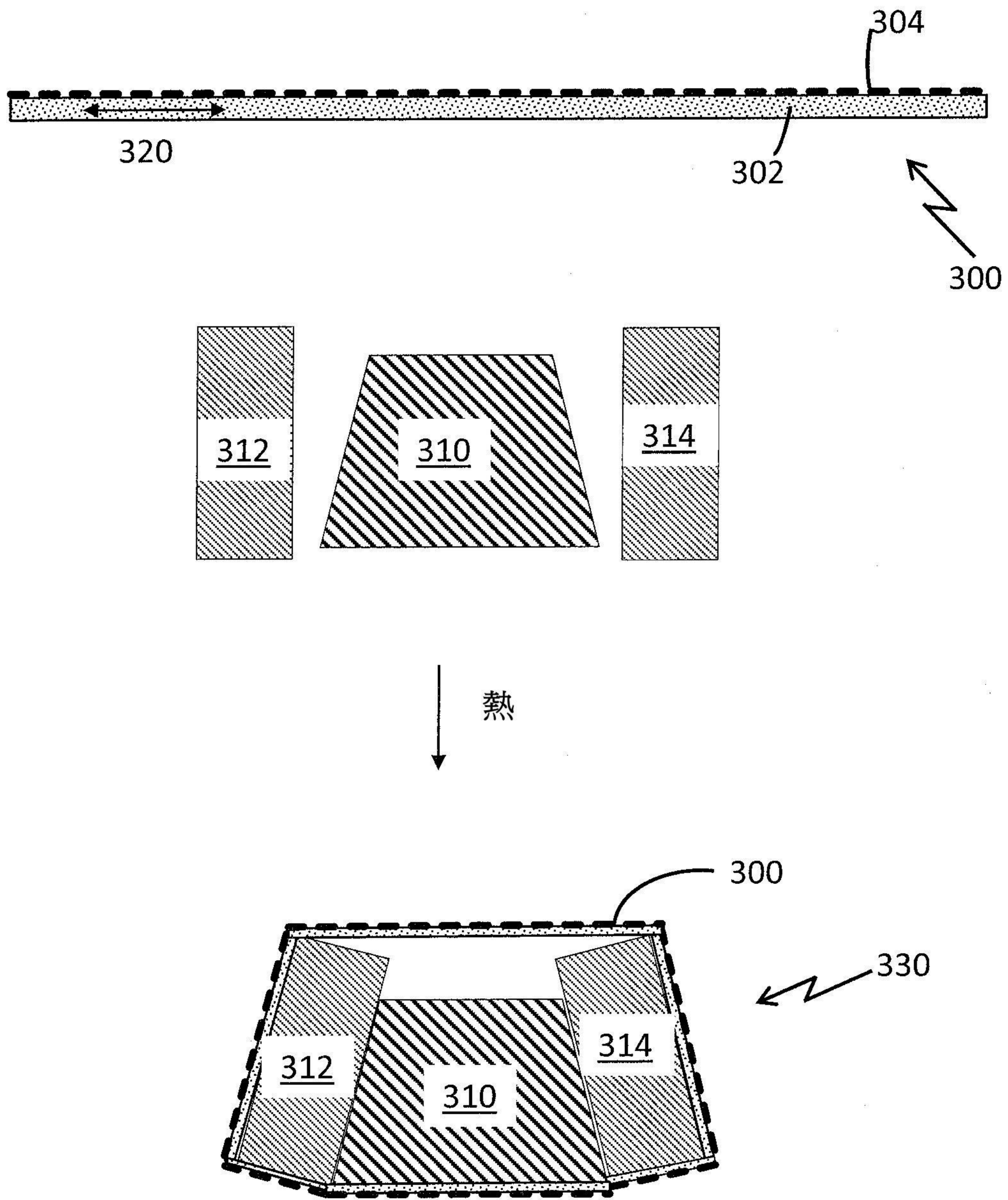


圖 2

圖 3



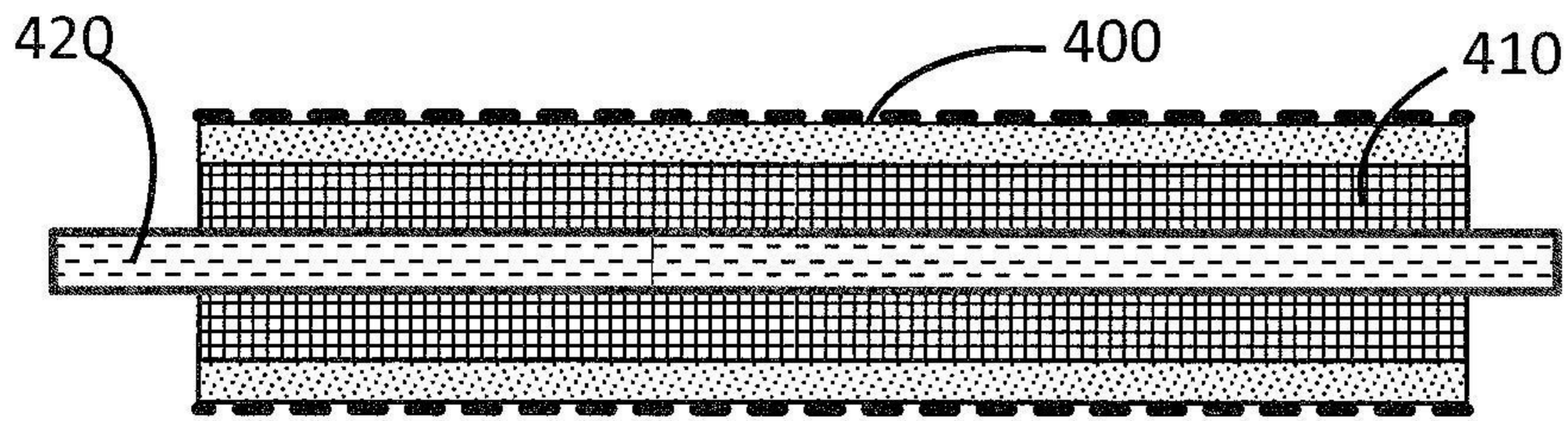


圖 4A

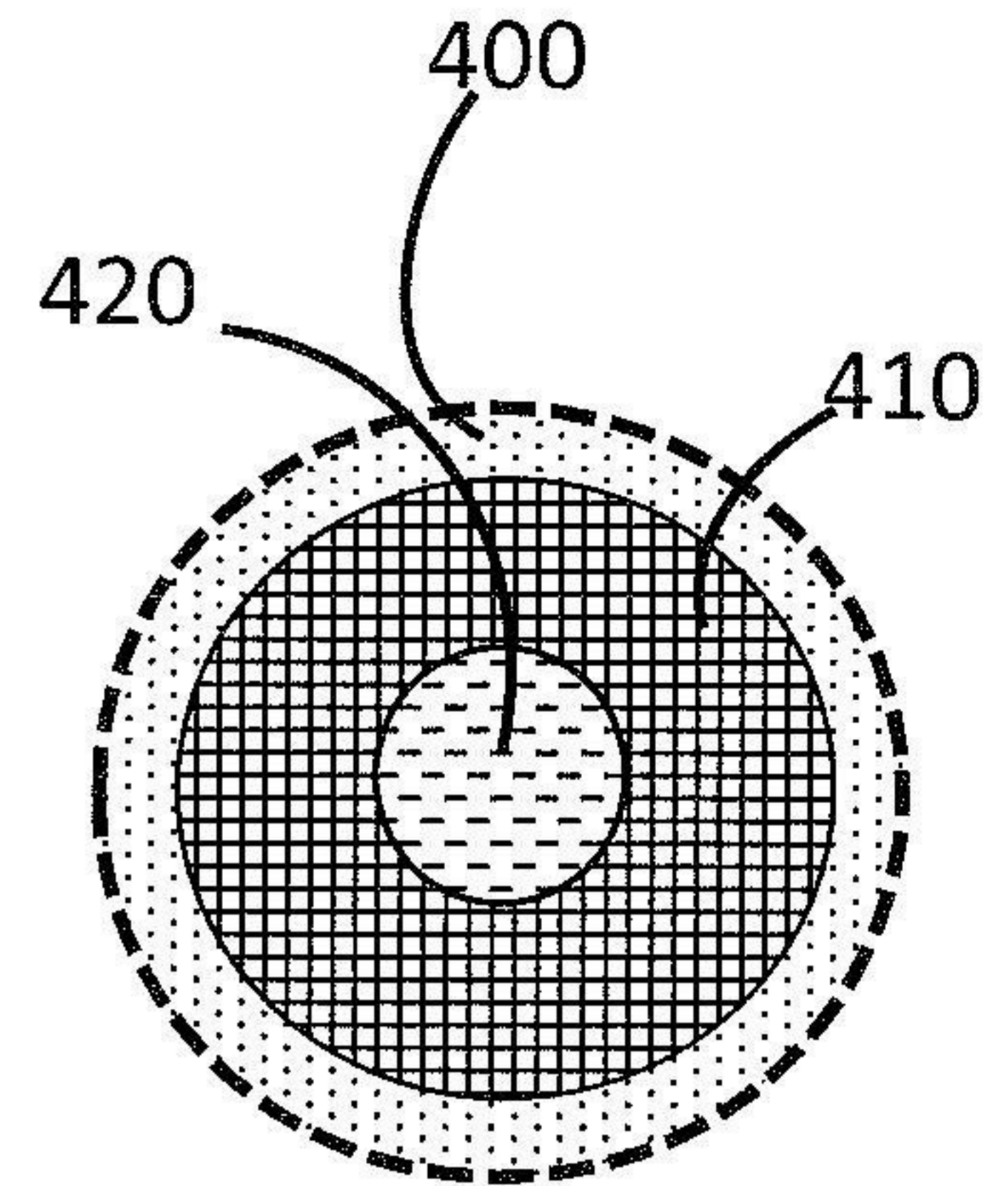


圖 4B

↓ 熱

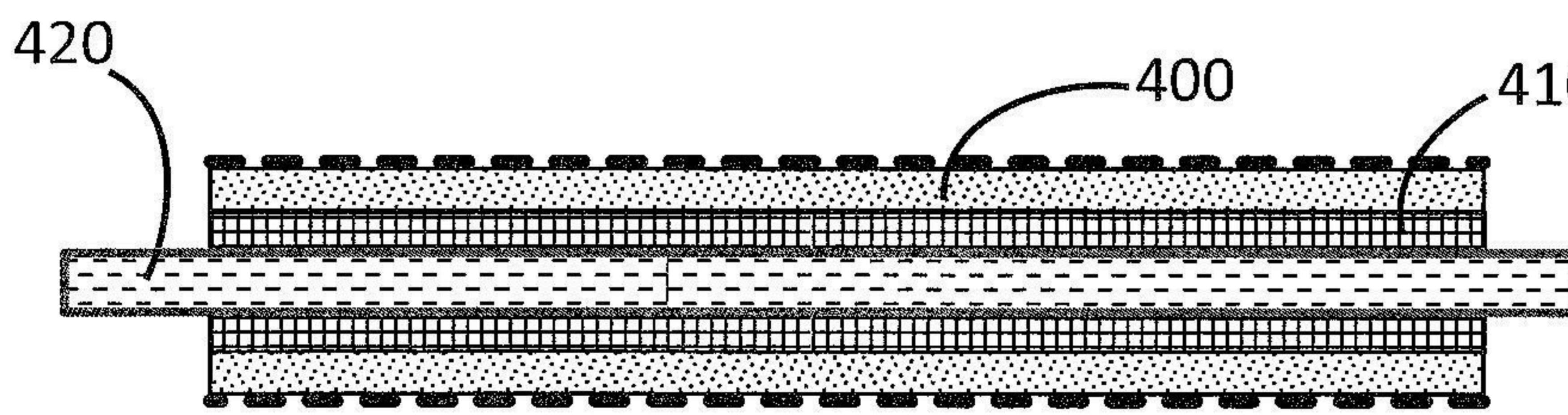


圖 5A

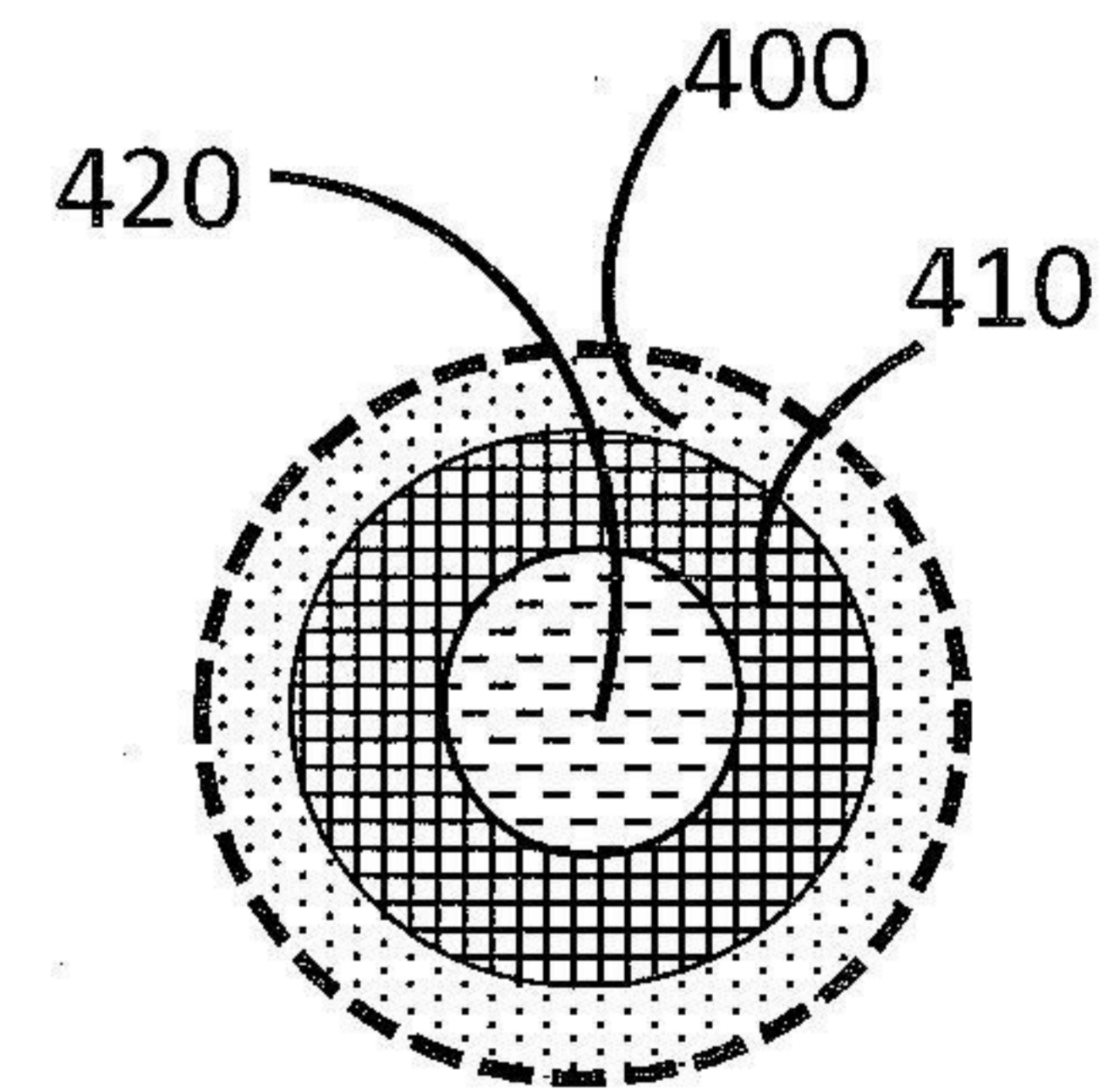
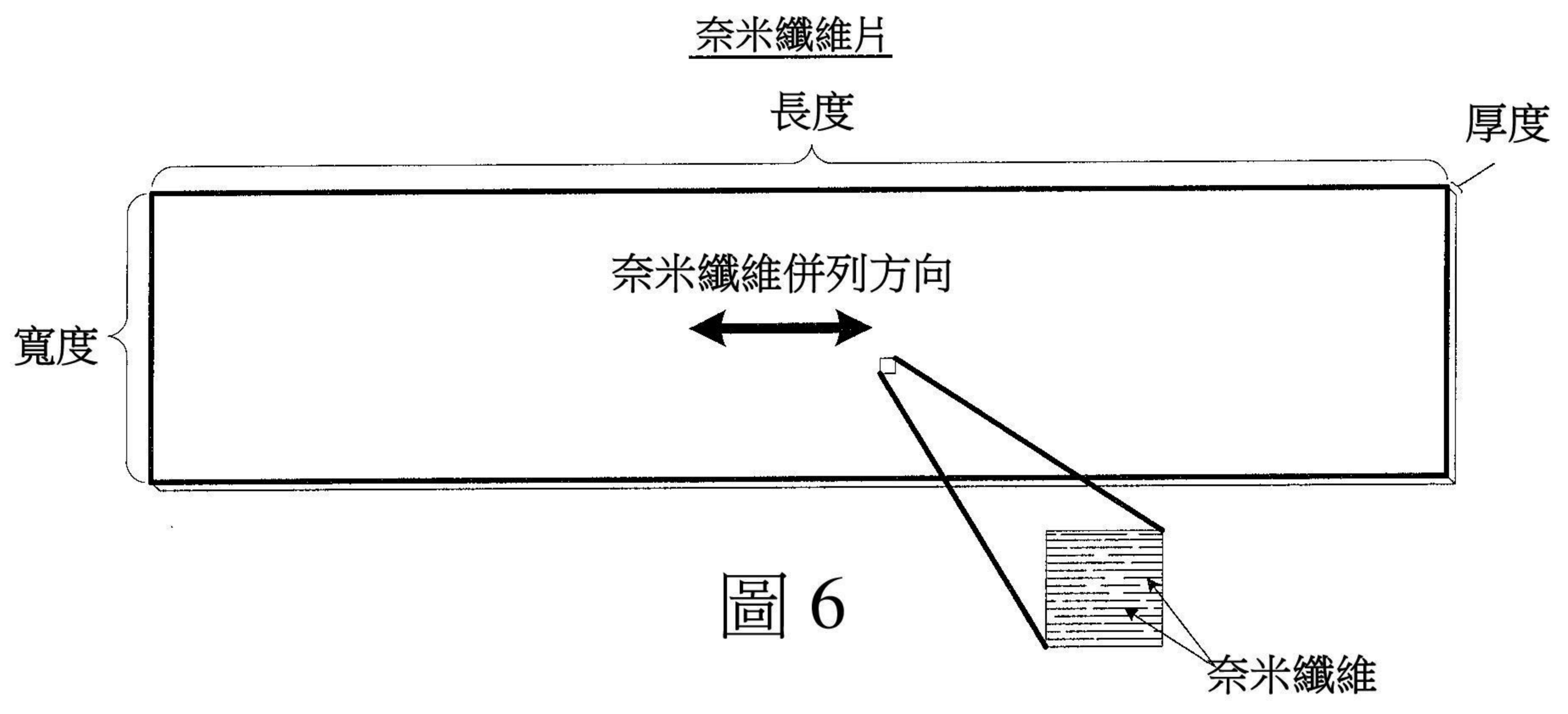
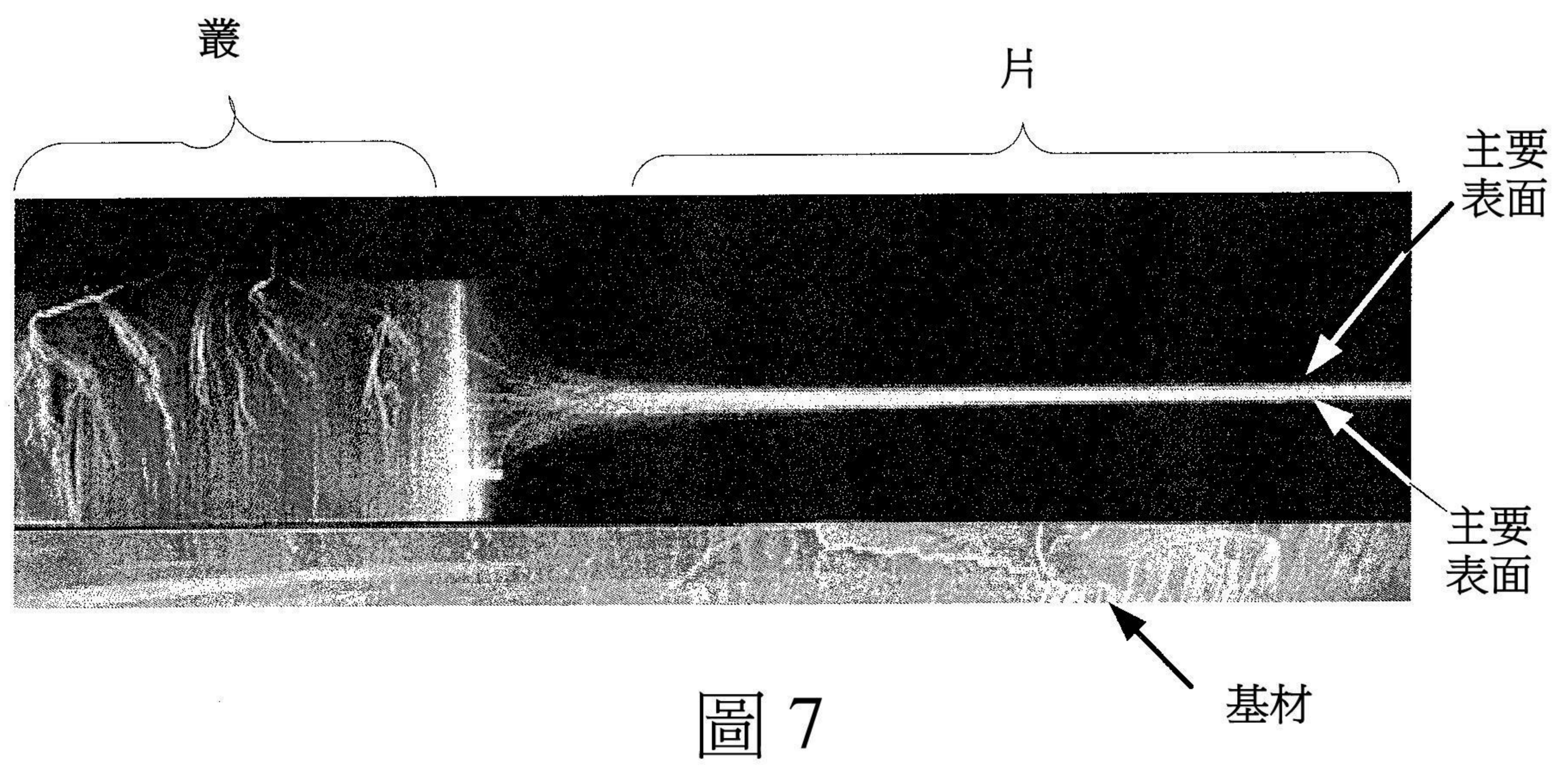


圖 5B



自奈米纖維叢拉伸奈米纖維片



奈米纖維叢

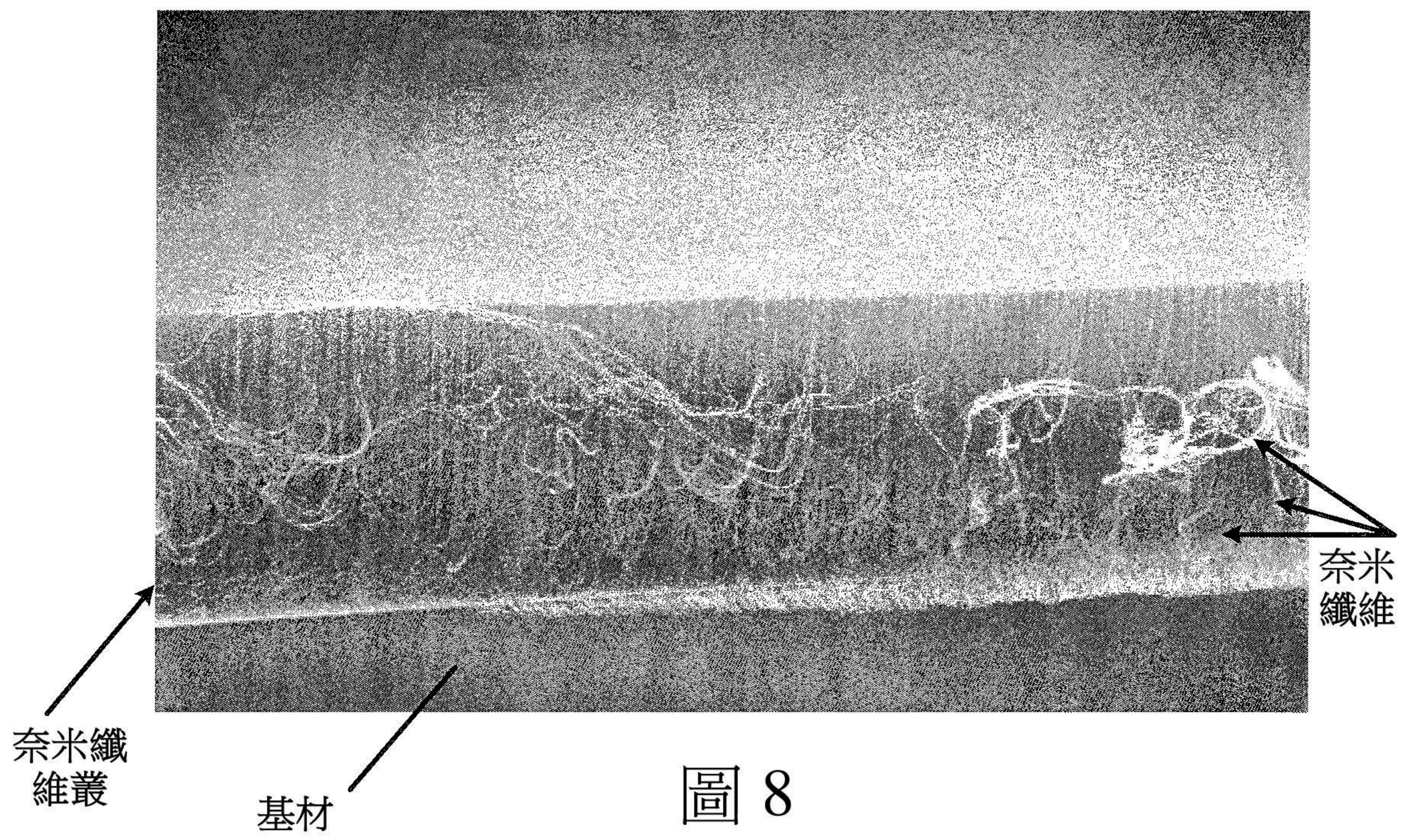


圖 8