

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2698806

**ВОЛОКНО ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СПОСОБ
ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью
"Фрязинские Магнитные Технологии" (RU)*

Автор: *Тишин Александр Метталинович (RU)*

Заявка № 2018107609

Приоритет изобретения 01 марта 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 30 августа 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 01 марта 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 32/174 (2018.08); D01F 9/12 (2018.08); B82B 3/0038 (2018.08); B82Y 40/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018107609, 01.03.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.03.2018

Дата регистрации:
30.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.03.2018

(45) Опубликовано: 30.08.2019 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

190000, г. Санкт-Петербург, БОКС-1125

(72) Автор(ы):

Тишин Александр Метталинович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Фрязинские Магнитные Технологии" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2504604 C2, 20.01.2014. RU 2465198 C2, 20.01.2014. RU 2621102 C2, 31.05.2017. EP 1186572 A1, 13.03.2002. DANIEL T. COLBERT et al., Electric defects in nanotube growth, Carbon nanotubes, Pergamon, 1996, p. 12. АХМЕТОВ Н.С., Неорганическая химия, Москва, Высшая школа, 1975, с. 56, 106. WO 99/48810 A1, 30.09.1999. US 2001/0031900 A1, 18.10.2001. (см. прод.)

(54) ВОЛОКНО ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретения относятся к нанотехнологии и могут быть использованы при изготовлении легковесных и хорошо проводящих материалов. Углеродные нанотрубки диспергируют в растворителе при температуре 80-140 °С. На полученный раствор накладывают электрическое, магнитное, электромагнитное поле или их комбинацию. Затем раствор экструдуют со скоростью сдвига по меньшей мере 10 с^{-1} через по меньшей мере одно отверстие диаметром 5-1000 мкм с получением заготовки волокна, из которой после удаления растворителя получают волокно. На указанных стадиях нанотрубки подвергают воздействию, приводящему к образованию связей между смежными нанотрубками, например, посредством нагревания, ионизирующего, инфракрасного, оптического или ультрафиолетового излучения, введения катализатора полимеризации.

Углеродные нанотрубки имеют чистоту по меньшей мере 90 масс. %, среднюю длину от 0,2 мкм до 10 мм, средний диаметр 0,5-100 нм, среднее отношение длины к диаметру по меньшей мере 5000. Концы по меньшей мере части углеродных нанотрубок функционализированы активными группами, способными образовывать химическую связь, связь Ван дер Ваальсового типа или их комбинацию. Полученные волокна, содержащие упорядоченные нанотрубки, можно дополнительно скрутить и/или растянуть, промыть и просушить, а также нанести на них покрытие из металла, например меди, серебра, никеля или их смеси, толщиной от 0,1-15 нм. Волокно имеет электропроводность 0,3-10 МСм/м, теплопроводность 100-2500 Вт/м*К, модуль упругости 10-350 ГПа, прочность на разрыв 0,2-5 ГПа. Изделия, содержащие указанные волокна, способны работать при температурах волокна выше 100 °С. 4 н. и 72 з.п. ф-лы, 18 пр.

(56) (продолжение):

US 2012/0118868 A1, 17.05.2012. RU 2612716 C2, 13.03.2017. RU 2239673 C1, 10.11.2004. RU 2324523 C2, 20.05.2008.
UA 18150 A, 31.10.1997. СОВРЕМЕННАЯ ИЛЛЮСТРИРОВАННАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ, ТЕХНИКА,
под ред. Горкина А.П., Москва, Росмэн, 2006, с. 172. RU 2560362 C1, 20.08.2015.

RU 2698806 C1

RU 2698806 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 32/174 (2017.01)*B82B 3/00* (2006.01)*D01F 9/12* (2006.01)*B82Y 40/00* (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 32/174 (2018.08); D01F 9/12 (2018.08); B82B 3/0038 (2018.08); B82Y 40/00 (2018.08)(21)(22) Application: **2018107609, 01.03.2018**(24) Effective date for property rights:
01.03.2018Registration date:
30.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **01.03.2018**(45) Date of publication: **30.08.2019 Bull. № 25**

Mail address:

190000, g. Sankt-Peterburg, BOKS-1125

(72) Inventor(s):

Tishin Aleksandr Mettalinovich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Fryazinskie Magnitnye Tekhnologii" (RU)**(54) **CARBON NANOTUBE FIBRE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology and can be used in making lightweight and well conducting materials. Carbon nanotubes are dispersed in a solvent at temperature 80–140 °C. Electric, magnetic, electromagnetic field or a combination thereof is applied on the obtained solution. Then, solution extruding with shear rate of at least 10 s^{-1} through at least one hole with diameter of 5–1000 μm to obtain fibre workpieces, from which after removing solvent obtaining fibre. At said stages, nanotubes are exposed to formation of bonds between adjacent nanotubes, for example, by heating, ionizing, infrared, optical or ultraviolet radiation, introducing a polymerisation catalyst. Carbon nanotubes have purity of at least 90

wt. %, average length from 0.2 μm to 10 mm, average diameter 0.5–100 nm, average length-to-diameter ratio of at least 5000. Ends of at least a portion of the carbon nanotubes are functionalised by active groups capable of forming a chemical bond, a van der Waals type bond or a combination thereof. Obtained fibres containing ordered nanotubes can be additionally twisted and/or stretched, washed and dried, as well as coating them with metal, for example copper, silver, nickel or mixture thereof, thickness from 0.1–15 nm. Fiber has electric conductivity 0.3–10 $\text{M}\Omega/\text{m}$, heat conductivity 100–2500 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$, modulus of elasticity 10–350 GPa, tensile strength 0.2–5 GPa.

EFFECT: articles containing said fibres are capable of operate at fibre temperatures higher than 100 °C.

76 cl, 18 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к электропроводящим волокнам из углеродных нанотрубок. Настоящее изобретение также относится к способу получения указанного волокна из углеродных нанотрубок, а также к изделиям полученных из указанных волокон из углеродных нанотрубок.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Углеродные нанотрубки обладают свойствами, которые делают их предпочтительными для применения в создании легковесных и хорошо проводящих материалов. В частности, углеродные нанотрубки обладают улучшенными механическими (модуль Юнга вплоть до 1,4 ТПа, прочность на разрыв более 100 ГПа), электрическими и термическими свойствами, по сравнению со сталью, медью и алмазом, но при гораздо меньшей плотности. Так, например, теплопроводность углеродных нанотрубок составляет от 1000 до 6600 Вт/м*К, что на 1-2 порядка выше, чем теплопроводность металлов, а также теплопроводность природного алмаза (2000 Вт/м*К). Электропроводность металлических нанотрубок теоретически может достигать 4×10^9 А/см², что более чем в 1000 раз больше чем электропроводность таких металлов как медь. Однако из-за наличия дефектов в материалах на основе нанотрубок, как теплопроводность, так и электропроводность таких материалов может уменьшаться.

Несмотря на то, что известны многие варианты применения углеродных нанотрубок, трудности, связанные с их обработкой, препятствуют попыткам перевести эти объекты из наномасштаба в макромасштаб. Макромасштабные объекты, содержащие углеродные нанотрубки, могут быть получены из чистых углеродных нанотрубок или из углеродных нанотрубок, диспергированных в подходящей матрице, таких как полимерные композиты на основе углеродных нанотрубок. Макромасштабные объекты, сформированные из чистых углеродных нанотрубок, могут принимать такие формы, как волокна, ленты, пленки и листы.

Основными способами получения углеродных нанотрубок являются электродуговой, лазерной абляции, электролизный и каталитический. В промышленности как правило используют метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD) или метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), которые позволяют применять сравнительно простое оборудование, организовать непрерывный режим синтеза, получать углеродные нанотрубки с высоким выходом.

Два основных способа обработки материалов включают способы прядения в жидком и твердом состоянии. Прядение в твердом состоянии обычно выполняют с использованием природных материалов, где отдельные волокна прядут с образованием такого материала, как пряжа. Напротив, большинство синтетически хволокон, таких как волокна, получаемые из полимеров, формируют из концентрированной, вязкой текучей среды. Вязкая текучая среда может представлять собой расплав или раствор волоконного материала, поток которого обрабатывают путем экструзии и преобразуют в волокно путем его охлаждения или удаления растворителя. Эти два способа были приспособлены для прядения углеродных нанотрубок в волокна, с учетом свойств, присущих углеродным нанотрубкам. В частности, прядению углеродных нанотрубок в жидком состоянии препятствовали высокие температуры плавления углеродных нанотрубок и отсутствие растворимости в обычных органических растворителях. К настоящему моменту волокна из чистых углеродных нанотрубок с наилучшими свойствами получают как правило прядением в твердом состоянии, хотя волокна не проявляют коалесценции и уплотнения, так чтобы наиболее благоприятно использовать преимущества свойств углеродных нанотрубок. Прядение в жидком состоянии является

перспективным в плане получения гораздо более плотного волокна из углеродных нанотрубок.

Для повышения растворимости углеродных нанотрубок для обработки в жидком состоянии были испробованы многочисленные способы, в том числе функционализация углеродных нанотрубок введением органических групп, повышающих растворимость, и диспергирование углеродных нанотрубок в присутствии поверхностно-активного вещества. Эти способы улучшают обрабатываемость углеродных нанотрубок, но их применимость ограничена.

Функционализация по всей поверхности углеродных нанотрубок изменяет их структуру так, что их привлекательные механические, электрические и термические свойства ухудшаются. Поверхностно-активные вещества позволяют получить растворы индивидуальных углеродных нанотрубок, но достигнутые концентрации довольно низки, и поверхностно-активное вещество нужно удалять во время переработки углеродных нанотрубок в макромасштабные объекты. Таким образом, для перевода углеродных нанотрубок в жидкое состояние и их обработки предпочтительно использовать суперкислоты.

В документе RU 2504604 (WO 2009/058855) описан способ получения волокна из углеродных нанотрубок, путем экструдирования раствора углеродных нанотрубок в суперкислотном растворителе, который находится в жидкокристаллическом состоянии. Волокно согласно данному документу характеризуется удельным электрическим сопротивлением $2,1 \text{ мОм} \cdot \text{м}$, модулем упругости $16,7 \text{ ГПа}$ и пределом прочности на растяжение 40 МПа .

В документе RU 2621102 описано получение углеродных нанотрубчатых волокон с низким удельным сопротивлением, составляющим менее $120 \text{ мОм} \cdot \text{см}$, и высоким модулем упругости. Волокно получают способом мокрого прядения, включающего растворение углеродных нанотрубок в хлорсульфоновой кислоте, экструдирование полученного раствора, коагулирование спряденных волокон и его вытягивание.

В работе Natnael Behabtu et al. «Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultra high conductivity» Science, 339, 182 (2013), описано получение волокон из углеродных нанотрубок длиной примерно 5 мкм методом мокрого спиннингования. Данным способом было получено волокно, характеризующееся прочностью на разрыв $1,3 \text{ ГПа}$, модулем упругости примерно 200 ГПа , высокой электропроводимостью, составляющей $2,9 \text{ МСм/м}$ (электрическое сопротивление $35 \text{ мОм} \cdot \text{см}$) и теплопроводностью $380 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. При этом допированное йодом волокно из углеродных нанотрубок характеризовалось теплопроводностью $635 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$.

Несмотря на полученные свойства волокон из углеродных нанотрубок, они все еще на порядок ниже, чем свойства индивидуальных нанотрубок. Это связано с плохой упаковкой углеродных нанотрубок в волокне и их ориентации, наличия дефектов за счет мест соединений углеродных нанотрубок, присутствия катализатора и пустот.

Было признано, что углеродные нанотрубки анизотропны по своей форме, поэтому полагают, что строго ориентированные вдоль одного направления нанотрубки в волокне приводили бы к более высоким показаниям электропроводности, теплопроводности, прочности на разрыв, волокна из углеродных нанотрубок. Следовательно, при изготовлении волокна из углеродных нанотрубок необходимо контролировать ориентацию углеродных нанотрубок.

В свете вышеизложенного, существует необходимость в разработке способов получения волокон из строго ориентированных углеродных нанотрубок с минимальным количеством дефектов, которые обладали бы более высокой электропроводностью. В

частности, преимущественными были бы способы обработки чистых углеродных нанотрубок с использованием способов обработки в жидком состоянии для получения волокон и лент. Также, не менее полезным является применение указанного способа для получения изделий, содержащих ориентированные углеродные нанотрубки.

Волокна из углеродных нанотрубок, имеющие низкое удельное сопротивление, высокую электропроводность и теплопроводность, высокую прочность на разрыв и модуль Юнга, могут использоваться во многих отраслях и во многих применениях, таких как, например, легковесные кабели для передачи электроэнергии и для передачи информации.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Одной из задач настоящего изобретения является обеспечение волокна из углеродных нанотрубок с улучшенной электропроводностью, теплопроводностью, прочностью, или их комбинацией, а также изделий из указанного волокна.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение способа получения волокна из углеродных нанотрубок.

Задача настоящего изобретения также заключается в обеспечении альтернативного волокна из углеродных нанотрубок, в частности, обладающего структурой, в которой углеродные нанотрубки обладают высокой степенью упорядоченности, ориентированы вдоль оси волокна и обладают малым количеством дефектов на стыках между

нанотрубками.

В первом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения волокна из углеродных нанотрубок, включающий стадии:

- (a) обеспечения углеродных нанотрубок;
- (b) диспергирования углеродных нанотрубок в растворителе с получением раствора;
- (c) экструдирования раствора, полученного на стадии (b) через по меньшей мере одно отверстие с получением заготовки волокна; и
- (d) удаления растворителя из заготовки волокна с получением волокна из углеродных нанотрубок.

Одним из технических результатов, достигаемых в настоящем изобретении является повышение электропроводности, теплопроводности, и прочности полученного волокна.

В одном из вариантов реализации углеродные нанотрубки имеют чистоту по меньшей мере 90 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 97 масс. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99 масс. %.

Использование углеродных нанотрубок с чистотой, указанной выше, приводит к получению волокна, которое по существу состоит из углеродных нанотрубок. Поскольку наличие примесей может отрицательно влиять на свойства и качества волокна, предпочтительно, чтобы углеродные нанотрубки имели чистоту по меньшей мере 99,5 масс. %. Примесями могут быть, например, аморфный углерод или остатки катализатора.

В частном варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой одностенные, двухстенные, многостенные углеродные нанотрубки или их смесь.

В частном варианте реализации средняя длина углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,2 мкм до 10 мм, более предпочтительно в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 20 мкм до 0,5 мм.

В частном варианте реализации средний диаметр углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,5 до 100 нм, более предпочтительно в диапазоне от 1 до 70 нм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1 до 30 нм.

В частном варианте реализации среднее отношение длины углеродных нанотрубок к диаметру углеродных нанотрубок составляет по меньшей мере 5000, более

предпочтительно по меньшей мере 10000, наиболее предпочтительно по меньшей мере 100 000. Увеличение длины углеродных нанотрубок к диаметру приводит к повышению электропроводности, теплопроводности, и прочности полученного волокна.

В другом варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой смесь коротких нанотрубок со средней длиной от 0,2 до 5 мкм и длинных углеродных нанотрубок со средней длиной в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, при этом содержание коротких нанотрубок в смеси нанотрубок находится в диапазоне от 0,01 до 20 масс. %, более предпочтительно от 1 до 10 масс. %, наиболее предпочтительно от 3 до 8 масс. % относительно массы смеси нанотрубок.

Применение смеси коротких и длинных нанотрубок приводит к повышению электропроводности, теплопроводности, и прочности полученного волокна. Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что такой эффект достигается за счет того, что короткие нанотрубки выступают в качестве «мостиков» между длинными углеродными нанотрубками, что приводит к уменьшению числа дефектов на стыке нанотрубок.

В другом варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с открытым концом, углеродные нанотрубки с закрытым концом или их смесь. У углеродных нанотрубок с закрытым концом торцы замкнуты полусферическими углеродными шапками, например, половинками фуллурена.

В другом варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с ровными краями, углеродные нанотрубки с неровными краями или их смесь.

В другом варианте реализации углеродные концы по меньшей мере части углеродных нанотрубок функционализированы активными группами, причем активные группы способны к взаимодействию друг с другом с образованием связей.

Применение нанотрубок с концами, функционализированными активными группами, приводит к повышению электропроводности, теплопроводности, и прочности полученного волокна.

В частном варианте реализации по меньшей мере 50% углеродных нанотрубок имеют на торцах функциональные группы.

В частном варианте реализации активные группы на концах нанотрубок при взаимодействии друг с другом способны образовывать связи, выбранные из группы, включающей связь Ван дер Ваальсового типа, химическую связь, в частности, ковалентную связь, водородную связь или их комбинацию. Предпочтительно активные группы образуют ковалентную связь. В случае образования ковалентной связи происходит повышение прочности полученного волокна.

В частном варианте реализации активные группы выбраны из группы, включающей: -COOH, -OH, аминогруппы, C(O)NH-NH₂, группы, содержащие по меньшей мере одну ненасыщенную связь, причем функциональные группы на концах нанотрубок могут быть разными или одинаковыми, предпочтительно активные группы представляют собой -CH-CH=CH₂.

В другом варианте реализации на любой из стадий (b)-(d) которого нанотрубки подвергают воздействию, которое приводит к взаимодействию друг с другом активных групп на концах смежных нанотрубок с образованием связей.

В частном варианте реализации воздействие, которое приводит к взаимодействию друг с другом активных групп, представляет собой нагревание, воздействие ионизирующим излучением, воздействие инфракрасным, оптическим или ультрафиолетовым излучением, введение катализатора полимеризации, замены

растворителя, добавления дополнительного реагента или их комбинации.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что «мостики», образованные посредством взаимодействия функциональных групп на соседних нанотрубках способствуют увеличению прочности волокна, а также увеличению электропроводности, поскольку благодаря взаимодействию указанных функциональных групп углеродные нанотрубки близко подходят друг к другу концами, что способствует более беспрепятственному прохождению электронов из одной трубки в другую. Таким образом, уменьшается сопротивление для прохождения электронов. При этом функциональные группы не мешают прохождению электронов из трубки в трубку. Некоторые функциональные группы, например, проводящие полимеры, или группы $-COOH$ и $-C(O)NH-NH_2$, которые при взаимодействии образуют цикл 1,3,4-оксадиазола, не только не мешают беспрепятственному прохождению электронов из трубки в трубку, но также и способствуют этому, т.к. обладают проводящими свойствами.

В одном из вариантов реализации концентрация углеродных нанотрубок в растворе находится в диапазоне от 0,2 до 25 масс. %, предпочтительно от 0,5 до 20 масс. %, более предпочтительно от 4 до 10 масс. % относительно массы раствора.

В одном из вариантов реализации раствор дополнительно содержит дисперсию наночастиц, обладающих электрической и/или тепловой проводимостью, с размерами в диапазоне от 1 нм до 100 нм, более предпочтительно от 10 до 50 нм, наиболее предпочтительно от 20 до 30 нм с концентраций в диапазоне от 0,001 до 5 масс. %, предпочтительно от 0,01 до 10 масс. %, более предпочтительно от 0,1 до 5 масс. % относительно массы раствора.

Применение смеси нанотрубок с наночастицами, обладающими электрической и/или тепловой проводимостью приводит к повышению электропроводности, теплопроводности, и прочности полученного волокна.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что использование смеси с наночастицами способствует повышению электропроводности, теплопроводности, и прочности волокна за счет того, что наночастицы формируют электро- и теплопроводящие мостики на стыке нанотрубок.

В частном варианте реализации наночастицы содержат элемент, выбранный из группы, содержащей медь, алюминий, никель, серебро и йод или любую их смесь. Использование наночастиц из материалов с высокой тепло- и электропроводностью позволяет повысить электропроводность и теплопроводность получаемого волокна.

В одном из вариантов реализации растворитель выбран из воды, водного раствора по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, кислоты или смеси кислот, водного раствора по меньшей мере одной кислоты или любой их смеси.

В частном варианте реализации растворитель выбран из хлорсульфоновой кислоты, хлорной кислоты, фторсульфоновой кислоты, трифторметансульфоновой кислоты и высшей перфторалкансульфоновой кислоты, смеси полифосфорной кислоты и олеума, смеси тетра(гидросульфато)борной кислоты и серной кислоты, смесь фторсульфоновой кислоты и пентафторида сурьмы («магическая кислота»), смеси фторсульфоновой кислоты и SO_3 , смеси фторсульфоновой кислоты и пентафторида мышьяка, смеси фторсульфоновой кислоты, фтороводорода и пентафторида сурьмы, смеси фторсульфоновой кислоты, пентафторида сурьмы и триоксида серы, фторсурьмяной кислоты и тетрафторборной кислоты или любой их смеси. Предпочтительно растворитель представляет собой хлорсульфоновую кислоту.

Суперкислоты, которые имеют исключительно высокую протонирующую

способность, обратимо протонируют индивидуальные углеродные нанотрубки. Возникшее электростатическое отталкивание побуждает нанотрубки к высвобождению из пучков, отделяя углеродные нанотрубки друг от друга. Конкуренция между электростатическим отталкиванием и притяжением под действием сил Ван-дер-Ваальса заставляя углеродные нанотрубки вести себя как диспергированные Броуновские стержни в суперкислотных растворах.

В одном из вариантов реализации температура раствора на стадии (b) находится в диапазоне от 80 до 140°C, более предпочтительно в диапазоне от 90 до 130°C, наиболее предпочтительно в диапазоне от 100 до 130°C.

В одном из вариантов реализации диспергирование углеродных нанотрубок в растворителе происходит за счет перемешивания, воздействия ультразвука, взаимодействия с растворителем или их комбинации. Перемешивание можно осуществлять, например, с помощью магнитной мешалки.

В одном из вариантов реализации по меньшей мере одно отверстие через которое экструдируют раствор имеет диаметр от 5 мкм до 1000 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 7 мкм до 500 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 10 до 200 мкм. В частном варианте реализации раствор экструдируют через фильеру, содержащую от 1 до 20 отверстий, предпочтительно от 1 до 5 отверстий, более предпочтительно одно отверстие.

В другом варианте реализации по меньшей мере одно отверстие представляет собой выходное отверстие трубки, характеризующейся длиной от 0,5 до 10 см и диаметром от 5 мкм до 1 см.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что при применении трубки для экструзии, во время экструзии углеродные нанотрубки ориентируются вдоль стенок трубки, т.е. вдоль одной оси, что способствует получению волокна, в котором углеродные нанотрубки строго ориентированы вдоль одной оси.

В одном из вариантов реализации раствор экструдируют с обеспечением скорости сдвига по меньшей мере 10 с^{-1} , предпочтительно по меньшей мере 1000 с^{-1} , более предпочтительно по меньшей мере 10000 с^{-1} .

Сдвиговая нагрузка стимулирует ориентирование углеродных нанотрубок в заготовке или волокне.

В одном из вариантов реализации удаление растворителя осуществляют путем сушки, промывки вторым растворителем, воздействием коагулирующей среды.

В одном из вариантов реализации коагулирующая среда выбрана из группы, состоящей из гексана, ацетона, ПЭГ-200, диэтилового простого эфира, полиэтиленгликоля, диметилсульфоксида, поливинилового спирта, метанола, этанола, пропанола, воды, серной кислоты, дихлорметана, хлороформа, тетрахлорэтана, тетрахлорметана, Тритона-Х, сульфолана, N-метилпирролидона и их комбинаций.

В случае использования кислоты в качестве растворителя нанотрубок, в качестве коагулирующей среды можно использовать воду.

В частном варианте реализации коагулирующая среда выбрана из группы, состоящей из воды, водного раствора серной кислоты, дихлорметана, хлороформа, диэтилового простого эфира и их комбинаций.

В другом варианте реализации коагулирующая среда включает ПАВ или полимер, растворимый в органических растворителях.

При удалении растворителя коагулирующей средой, коагуляционная среда может протекать в одинаковом направлении с движением экструдированной заготовки из углеродных нанотрубок.

Для создания наилучшей морфологии волокна предпочтительно медленное коагулирование.

В одном из вариантов реализации способ согласно изобретению после стадии (d) дополнительно включает скручивание и/или растягивание волокна из углеродных нанотрубок, полученного на стадии (d).

Скручивание и/или растягивание волокна приводит к получению более плотного волокна с высокой прочностью на разрыв и высоким модулем упругости.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что скручивание и/или растягивание волокна позволяет уменьшить количество пор/зазоров между нанотрубками, тем самым уплотняя его.

В частном варианте реализации растягивание волокна осуществляют путем наматывания волокна на катушку со скоростью, превышающей, скорость экструзии в результате чего на волокно действует усилие растяжения.

В одном из вариантов реализации скорость наматывания волокна составляет по меньшей мере 1 м/мин, предпочтительно по меньшей мере 10 м/мин, более предпочтительно по меньшей мере 100 м/мин.

В частном варианте реализации степень вытяжки находится в диапазоне от 1 до 2, более предпочтительно в диапазоне от 1,3 до 1,8, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1,4 до 1,6.

В другом варианте реализации в процессе вытяжки волокно растягивают путем приложения прерывистого усилия растяжения.

Применение прерывистого усилия растяжения приводит к повышению электропроводности, теплопроводности, и прочности полученного волокна.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что прерывистое усилие увеличивает степень упорядоченности нанотрубок в волокне.

В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает промывку полученного волокна с последующей сушкой.

Дополнительная промывка волокна обеспечивает получение более плотного волокна, с высокой прочностью на разрыв и высоким модулем упругости. Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что дополнительная промывка с последующей сушкой готового волокна из углеродных нанотрубок обеспечивает получение более чистого волокна из углеродных нанотрубок, по существу не содержащего растворителя и/или коагулирующего агента.

В частном варианте реализации промывку волокна выполняют агентом, выбранным из воды, ацетона, этанола, азотной кислоты и их смеси.

В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает наложение на раствор или волокно электрического поля, магнитного поля, электромагнитного поля или их комбинации.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что наложение на раствор или волокно электрического поля, магнитного поля, электромагнитного поля или их комбинации способствует упорядочиванию углеродных нанотрубок. В частности, авторы полагают, что при указанных выше воздействиях, углеродные нанотрубки ориентируются в пространстве вдоль заданной оси, что позволяет получить волокно с увеличенной степенью упорядоченности углеродных нанотрубок. Волокно, в котором углеродные нанотрубки строго параллельны друг другу имеет более высокую электропроводность, поскольку в таком волокне меньше дефектов и электронам проще протекать из одной нанотрубки в другую. Такая структура также обеспечивает получение более плотного волокна, с высокой прочностью на

разрыв и высоким модулем упругости, поскольку углеродные нанотрубки плотно прилегают друг к другу и, следовательно, сильнее связаны друг с другом.

В частном варианте реализации силовые линии электрического поля или магнитного поля по существу параллельны направлению, в котором осуществляют экструзию, в частности, образуют угол не более приблизительно 45° , более предпочтительно не более приблизительно 30° , наиболее предпочтительно не более приблизительно 15° .

В частном варианте реализации напряженность электрического поля находится в диапазоне от 100 до 10000 В/см, более предпочтительно в диапазоне от 150 до 1000 В/см, наиболее предпочтительно в диапазоне от 300 до 600 В/см, а напряженность магнитного поля находится в диапазоне от 10 Э до 20 кЭ, более предпочтительно в диапазоне от 100 Э до 10 кЭ, наиболее предпочтительно в диапазоне от 500 Э до 5 кЭ.

В другом варианте реализации дополнительно предложенный способ включает наложение разности потенциалов между раствором и заготовкой волокна, в результате чего через раствор и заготовку проходит электрический ток.

В частном варианте реализации плотность электрического тока, проходящего через раствор и заготовку, в расчете на площадь поперечного сечения готового волокна находится в диапазоне от 0,1 до 100000 А/см², более предпочтительно в диапазоне 1 до 1000 А/см², наиболее предпочтительно в диапазоне 10 до 500 А/см².

Пропускание электрического тока приводит к повышению электропроводности, теплопроводности и прочности полученного волокна. Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения что такой эффект связан с взаимодействием между нанотрубками при прохождении через них электрического тока.

В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает воздействие на заготовку последовательностью электромагнитных полей, при этом угол между силовыми линиями электромагнитного поля и осью заготовки различный для каждого из полей последовательности и меняется от 90° до 0° , при этом угол 90° соответствует полю максимально приближенному к отверстию, через которое выполняется экструзия, а угол 90° соответствует, полю максимально удаленному от отверстия, через которое выполняется экструзия, при этом частота поля находится в диапазоне от 0 до 10 ГГц, а амплитуда от 1 кЭ до 1 Э.

Не желая органичиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что обработка заготовки электромагнитными полями с последовательным уменьшением угла приводит к получению волокна, в котором углеродные нанотрубки по существу строго ориентированы вдоль одной оси, т.е. параллельны друг другу, что обеспечивает получение более плотного волокна, с высокой прочностью на разрыв, высоким модулем упругости. Кроме того, такая структура волокна обеспечивает высокую электропроводность, благодаря меньшему количеству дефектов и по существу беспрепятственному прохождению электронов.

В одном из вариантов реализации способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает воздействие на раствор или волокно электромагнитного излучения, ультразвукового излучения, механических колебаний, ультрафиолетового излучения, термомагнитного воздействия или их комбинации.

В частном варианте реализации амплитуда электромагнитного излучения находится в диапазоне от 10 Э до 1 кЭ, более предпочтительно в диапазоне от 50 Э до 800 Э, наиболее предпочтительно в диапазоне от 100 до 500 Э, а частота электромагнитного излучения находится в диапазоне от 0 до 10 ГГц, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 700 МГц, наиболее предпочтительно в диапазоне от 200 до 500 МГц.

В частном варианте реализации произведение частоты электромагнитного излучения, ультразвукового излучения, механических колебаний или их комбинации на время релаксации углеродных нанотрубок в волокне составляет $1 \pm 0,5$, более предпочтительно $1 \pm 0,2$, наиболее предпочтительно $1 \pm 0,1$.

5 В частном варианте реализации частота механических колебаний находится в диапазоне от 1 Гц до 1 МГц, более предпочтительно в диапазоне от 10 Гц до 100 кГц, наиболее предпочтительно в диапазоне от 100 Гц до 10 кГц.

В одном из вариантов реализации способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает обработку готового волокна, выбранную из группы, состоящей из нагревания (заковки), нагревания в вакууме, нагревания на воздухе и нагревания в водороде, азоте, инертном газе, в частности, аргоне или гелии.

10 Обработка готового волокна способствует удалению остатков растворителя из волокна и с поверхности волокна из углеродных нанотрубок, и, таким образом, способствует получению более плотного волокна, с высокой прочностью на разрыв и высоким значением модуля упругости.

В одном из вариантов реализации способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает обеспечение длительного остывания и необязательно обработку ультразвуком готового волокна после заковки.

В одном из вариантов реализации способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает пропускание через готовое волокно электрического тока.

В частном варианте реализации плотность тока находится в диапазоне от 10 до 10^9 А/см², более предпочтительно в диапазоне от 10^4 до 10^8 А/см², наиболее предпочтительно в диапазоне от 10^5 до 10^7 А/см², а частота находится в диапазоне от 0 до 1 ГГц, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 700 МГц, наиболее предпочтительно в диапазоне от 200 до 500 МГц.

В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает наложение на готовое волокно отрицательного потенциала и пропускание готового волокна через раствор или расплав соли металла.

30 При наложении на готовое волокно отрицательного потенциала и пропускании готового волокна через раствор или расплав соли металла получают волоно, легированное металлом соответствующей соли. Такое волоно обладает более высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, легирование волокна обеспечивает получение волокна с высокой прочностью на разрыв.

35 В частном варианте реализации соль металла представляет собой соль меди, соль серебра, соль никеля или их смесь.

В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает прокатку готового волокна.

40 Прокатка готового волокна обеспечивает получение плотного волокна с повышенной прочностью.

Во втором аспекте настоящего изобретения предложено волокно из углеродных нанотрубок, полученное по способу по любому из предшествующих пунктов.

В третьем аспекте в настоящем изобретении обеспечено волокно из углеродных нанотрубок, содержащее упорядоченные нанотрубки.

45 В частном варианте реализации углеродные нанотрубки имеют чистоту по меньшей мере 90 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 97 масс. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99 масс. %. Предпочтительно, углеродные нанотрубки имеют чистоту по меньшей мере 99,5 масс. %.

Ввиду использования по существу чистых углеродных нанотрубок, получают волокно, по существу состоящее из углеродных нанотрубок, т.е. волокно, которое практически не содержит примесей.

В одном из вариантов реализации параметр порядка S_R , характеризующий степень упорядоченности нанотрубок и определенный методом резонансного комбинационного рассеяния света, находится в диапазоне от 0,7 до 0,98, более предпочтительно в диапазоне от 0,8 до 0,98, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,9 до 0,98.

Не желая ограничиваться какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что ввиду высокого значения параметра порядка, S_R , характеризующего степень упорядоченности нанотрубок, волокно согласно настоящему изобретению состоит из строго ориентированных вдоль одной оси нанотрубок, что обеспечивает повышенную электропроводность, теплопроводность, прочность на разрыв и высокий модуль упругости.

В частном варианте реализации средняя длина углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,2 мкм до 10 мм, более предпочтительно в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 20 мкм до 0,5 мм.

Чем больше средняя длина углеродных нанотрубок, тем меньше будет стыков в волокне, т.е. дефектов.

В частном варианте реализации средний диаметр углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,5 до 100 нм, более предпочтительно в диапазоне 1 до 70 нм, наиболее предпочтительно в диапазоне 1 до 30 нм.

В частном варианте реализации среднее отношение длины углеродных нанотрубок к диаметру углеродных нанотрубок составляет по меньшей мере 5000, более предпочтительно по меньшей мере 10000, наиболее предпочтительно по меньшей мере 100000.

В другом варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой смесь коротких нанотрубок со средней длиной от 0,2 до 5 мкм и длинных углеродных нанотрубок со средней длиной в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, при этом содержание коротких нанотрубок в смеси нанотрубок находится в диапазоне от 0,01 до 20 масс. %, более предпочтительно от 1 до 10 масс. %, наиболее предпочтительно от 3 до 8 масс. % относительно массы смеси нанотрубок.

В другом варианте реализации короткие углеродные нанотрубки выступают в качестве мостиков между длинными углеродными нанотрубками.

В другом варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с открытым концом, углеродные нанотрубки с закрытым концом или их смесь.

В другом варианте реализации углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с ровными краями, углеродные нанотрубки с неровными краями или их смесь.

В другом варианте реализации концы по меньшей мере части смежных углеродных нанотрубок сшиты друг с другом посредством связей между активными группами, расположенными на концах по меньшей мере части углеродных нанотрубок.

Не желая ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что волокно, в котором по меньшей мере часть смежных углеродных нанотрубок сшиты друг с другом посредством связей между активными группами, расположенными на концах по меньшей мере части углеродных нанотрубок, обладает более высокой электропроводностью за счет того, что торцы нанотрубок находятся близко друг к другу благодаря образованию связей между активными группами. При этом, указанные

активные группы после взаимодействия не только не мешают протеканию электронов, но также могут способствовать протеканию электронов из одной нанотрубки в другую. Кроме того, наличие «мостиков» из активных групп между нанотрубками обеспечивает волокна с более высокой прочностью на разрыв и высоким модулем Юнга.

В частном варианте реализации активные группы на концах нанотрубок связаны посредством связи ван дер Ваальсового типа, химической связи, в частности, ковалентной связи, водородной связи или их комбинацией.

В частном варианте реализации активные группы выбраны из группы, включающей: -COOH, -OH, аминогруппы, C(O)NH-NH₂, группы, содержащие по меньшей мере одну ненасыщенную связь, причем активные группы на концах нанотрубок могут быть разными или одинаковыми, предпочтительно активные группы представляют собой -CH-CH=CH₂.

В одном из вариантов реализации содержание нанотрубок находится в диапазоне от 0,7 до 99,99 масс. %, предпочтительно от 0,9 до 99,99 масс. %, более предпочтительно от 0,95 до 99,99 масс. % относительно массы волокна.

Волокно, содержащее от 0,95 до 99,99 масс. % нанотрубок относительно массы волокна, т.е. по существу состоящее из углеродных нанотрубок является предпочтительным. Такое волокно обладает более высокой тепло- и электропроводностью, благодаря отсутствию примесей, которые часто отрицательно влияют на указанные характеристики.

В частном варианте реализации на стыке между нанотрубками расположены наночастицы, обладающие электрической и/или тепловой проводимостью, с размерами в диапазоне от 1 нм до 100 нм, более предпочтительно от 10 до 50 нм, наиболее предпочтительно от 20 до 30 нм с концентраций в диапазоне от 0,0001 до 10 масс. %, предпочтительно от 0,001 до 5 масс. %, более предпочтительно от 0,01 до 3 масс. % относительно массы волокна.

Наличие наночастиц между нанотрубками в волокне обеспечивает более высокую тепло- и электропроводность такого волокна.

В частном варианте реализации наночастицы содержат элемент, выбранный из группы, содержащей медь, алюминий, серебро и йод или любую их смесь.

В одном из вариантов реализации волокно представляет собой скрученное волокно.

В одном из вариантов реализации волокно имеет покрытие, выполненное из металла.

В частном варианте реализации металл представляет собой медь, серебро, никель или их смесь.

В частном варианте реализации толщина покрытия находится в диапазоне от 0,1 нм до 15 нм, предпочтительно от 0,1 до 5 нм, более предпочтительно от 0,5 до 1 нм.

Авторы полагают, что наличие покрытия из металла небольшой толщины на волокне обеспечивает получение волокна с более высокой тепло- и электропроводностью.

В одном из вариантов реализации волокно имеет электропроводность в диапазоне от 0,3 до 10 МСм/м, предпочтительно от 0,5 до 5 МСм/м, более предпочтительно от 0,6 до 4 МСм/м.

В одном из вариантов реализации волокно имеет теплопроводность в диапазоне от 100 до 2500 Вт/м*К, предпочтительно от 400 до 1500 Вт/м*К, более предпочтительно от 600 до 1000 Вт/м*К.

В одном из вариантов реализации волокно имеет модуль упругости в диапазоне от 10 до 350 ГПа, предпочтительно от 80 до 260 ГПа, более предпочтительно от 160 до 230 ГПа.

В одном из вариантов реализации волокно имеет прочность на разрыв в диапазоне

от 0,2 до 5 ГПа, предпочтительно от 0,6 до 4 ГПа, более предпочтительно от 1,5 до 3 ГПа.

В четвертом аспекте настоящего изобретения предложено изделие, содержащее волокно из углеродных нанотрубок по любому из предшествующих пунктов.

5 В одном из вариантов реализации изделие работает при температурах волокна выше 100°C, предпочтительно выше 300°C, наиболее предпочтительно выше 500°C.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В нижеследующем описании приведены средства и методы, с помощью которых может быть осуществлено настоящее изобретение, а также приведены примеры его
10 реализации.

Нанотрубки для использования в настоящем изобретении могут быть получены известными способами, например, методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод), электродуговым методом, в пламени, методом лазерного испарения и т.д. (см. Mehran Tehrani et al, Carbon nanotubes: "Synthesis, characterization and applications",
15 Advances in Nanomaterials, 2018) и могут быть в различных формах, таких как индивидуальные углеродные нанотрубки, неочищенные углеродные нанотрубки и очищенные углеродные нанотрубки. В некоторых вариантах реализации углеродные нанотрубки не содержат дефектов. Углеродные нанотрубки могут иметь любое число концентрических стенок, включая, но не ограничиваясь следующими,
20 одностенные углеродные нанотрубки, двухстенные углеродные нанотрубки и многостенные углеродные нанотрубки.

Углеродные нанотрубки также могут представлять собой короткие углеродные нанотрубки. Короткие углеродные нанотрубки могут быть получены путем окислительного расщепления углеродных нанотрубок с полной длиной.

25 Неограничивающий пример способа получения коротких углеродных нанотрубок включает окисление углеродных нанотрубок в смеси азотной кислоты и дымящей серной кислоты (олеума).

Углеродные нанотрубки согласно настоящему изобретению выбирают из группы, состоящей из одностенных углеродных нанотрубок, двухстенных углеродных
30 нанотрубок, многостенных углеродных нанотрубок и коротких одностенных углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки согласно настоящему изобретению по существу не содержат дефектов. Относительная доля дефектных центров углеродных нанотрубок может быть отслежена с использованием отношения полосы G к полосе D, получаемого по данным
35 Рамановской спектроскопии.

Согласно другому варианту реализации в настоящем изобретении используют углеродные нанотрубки с привитыми терминальными функциональными группами.

Углеродные нанотрубки согласно настоящему изобретению функционализируют известными способами, например, см., например, Xin Su et al, "Functionalization of Multi-
40 Walled Carbon Nanotubes with Thermo-Responsive Azide-Terminated Poly(N-isopropylacrylamide) via Click Reactions", Molecules, 2013, v. 18, p. 4599-4612; Yi Lin et al, Functionalized carbon nanotubes for polymeric nanocomposites", J. Mater. Chem., 2007, v. 17, p. 1143-1148; Kannan Balasubramanian et al, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", Small, 2005, v. 2, 180-192; Javad Heidarian, "OH-functionalized carbon nanotube filled
45 fluoroelastomers aging test in oil based drilling fluids", Journal of Petroleum Science and Engineering, V. 158, 2017, P. 11-28; Elzbieta Chelmecka, "OH-functionalized open-ended armchair single-wall carbon nanotubes (SWCNT) studied by density functional theory", Journal of Molecular Modeling, 2012, Volume 18, Issue 4, pp 1463-1472; Kyung Min Lee, "Asymmetric

End-Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes", JACS, 2005, 127, p.4122-4123; Maytal Piran et al, "End-selective functionalization of carbon nanotubes. Use of DOE for the optimization of a DNA probe attachment and hybridization using an enzymatic amplifying system", J. of Materials Chemistry, 2009, 19, 631-638; или получают от компании Cheap Tubes Inc., США.

Терминальные функциональные группы согласно настоящему изобретению выбраны, но не ограничиваются следующими, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C(O)NH-NH}_2$, аминогруппа, группа, содержащая по меньшей мере одну ненасыщенную связь, акриловой кислоты, проводящих полимеров. В одном варианте реализации, группа, содержащая по меньшей мере одну ненасыщенную связь представляет собой группу, содержащую по меньшей мере одну двойную связь, тройную связь, или их комбинацию. В одном варианте реализации, группа, содержащая по меньшей мере одну ненасыщенную связь представляет собой этиленовую, пропиленовую, и т.д. В одном варианте реализации проводящие полимеры выбраны из полипиррола, полипарадиэтилбензола, полиацетилена, политиофена, полианилина, поли-*p*-фенилена, полифениленвинилидена, полифениленсульфида, полифторцианина, полистирола, поливинилхлорида и т.д.

В одном варианте реализации, углеродные нанотрубки могут содержать на торцах одинаковые или разные функциональные группы.

В одном конкретном варианте реализации терминальные функциональные группы выбраны из $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$. В частности, углеродные нанотрубки согласно настоящему изобретению содержат с одной стороны терминальную группу $-\text{OH}$, а с другого конца нанотрубки терминальную группу $-\text{COOH}$. В данном случае при смешивании указанных функционализированных нанотрубок и подкислении их раствора будет протекать реакция этерификации, т.е. группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ будут взаимодействовать с образованием сложноэфирных связей между концами нанотрубок. Таким образом, ввиду образования таких связей углеродные нанотрубки будут располагаться в ряд.

В другом конкретном варианте реализации терминальные функциональные группы выбраны из $-\text{COOH}$ и $-\text{C(O)NH-NH}_2$, при этом на одном торце углеродной нанотрубки присутствует $-\text{COOH}$, а на другом $-\text{C(O)NH-NH}_2$. В данном случае при добавлении ДЦК и нагревании между группами $-\text{COOH}$ и $-\text{C(O)NH-NH}_2$ будет протекать реакция с образованием $-\text{C(O)NH-NHC(O)-}$ связи между углеродными нанотрубками. Далее в раствор добавляют POCl_3 и дополнительно нагревают для замыкания образованной группы $-\text{C(O)NH-NHC(O)-}$ в цикл 1,3,4-оксадиазола между углеродными нанотрубками. Наличие 1,3,4-оксадиазола между нанотрубками является предпочтительным, т.к. он помогает прохождению электронов из одной нанотрубки в другую.

В другом конкретном варианте реализации терминальные функциональные группы выбраны из групп, способных к полимеризации. В частности, к торцам углеродной нанотрубки могут быть привиты одинаковые или различные группы, между которыми возможна реакция (со)полимеризации. В другом конкретном варианте реализации терминальные функциональные группы выбраны из пропиленовых групп. В данном случае, реакция полимеризации будет протекать в присутствии катализатора Циглера-Натта или металлоценового катализатора, температуре $70-100^\circ\text{C}$ и давлении $0,1-4$ МПа в растворителе, таком как бензол, гептан, пропан.

Авторы настоящего изобретения считают, что осуществление специфических взаимодействий между терминальными функциональными группами помогает ориентировать нанотрубки в растворе. Кроме того, выстроенные в ряд углеродные нанотрубки будут обладать лучшей электронной проводимостью. При использовании

1,3,4-оксадиазола и проводящих полимеров в качестве связующий «мостиков» между нанотрубками, по мнению авторов настоящего изобретения, будет дополнительно способствовать увеличению электропроводности. Авторы считают, что указанные «мостики» преодолевают недостаток наличия дефектов в волокнах, таких как стыки

Углеродные нанотрубки могут быть функционализированы магнитными наночастицами, например, способом, описанным в Rakesh P. Sahu et al., "Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes Functionalized with Magnetic Nanoparticles", Advances in Nanomaterials, 2018.

Ультрафиолетовое излучение согласно настоящему изобретению обеспечивают с помощью источника ультрафиолетового излучения.

Для обработки ультразвуком согласно настоящему изобретению используют генератор ультразвука. Ультразвуковая обработка может производиться газо- и гидроструйными излучателями (например, генератором Гартмана), сиренами и электроакустическими преобразователями (в основном, магнито-стрикционными преобразователями).

Электрическое поле согласно настоящему изобретению обеспечивают с помощью электродов и источника постоянного напряжения.

Электромагнитное поле согласно настоящему изобретению обеспечивают с помощью генератора электромагнитного поля.

Магнитное поле согласно настоящему изобретению обеспечивают, например, с помощью катушки Тесла, антенны Тесла, электромагнитов, соленоидов, постоянных магнитов и т.д.

Один из параметров, характеризующих степень упорядоченности нанотрубок в волокне является параметр ориентационного порядка S_R . Этот параметр может быть измерен с помощью резонансного комбинационного рассеяния света.

Для резонансного комбинационного рассеяния света согласно настоящему изобретению можно использовать, например, конфокальную рамановскую микроспектроскопию с контактной измерительной головкой (Renishaw InVia Confocal Raman microscope) (633 или 532 нм).

Далее приведены примеры реализации настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

Углеродные нанотрубки получали стандартными методами, такими как метод каталитического химического осаждения из газовой фазы и в пламени. Перед применением, полученные нанотрубки дополнительно обрабатывали пероксидом водорода и соляной кислотой для удаления остатков катализатора после синтеза и аморфного углерода. Некоторые образцы трубок также обжигали в печи при температуре 400°C в течение 3-10 часов.

Пример 1

Волокно из углеродных нанотрубок получали при смешивании 0,6 г одностенных углеродных нанотрубок, имеющих среднюю длину 10 мкм и L/D-соотношение 7000, с 10 мл хлорсульфоновой кислоты с получением раствора, содержащего 3,4% масс, углеродных нанотрубок. Полученный раствор обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут. Затем на систему накладывали электрическое поле (напряженность 900 В/см) путем размещения ее между двумя проводниками, к которым была приложена разность потенциалов в направлении экструдирования. Затем раствор экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие, имеющее диаметр 50 мкм.

Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в коагуляционную

ванну, содержащую воду в качестве коагулянта. Волокно из углеродных нанотрубок собирали на намоточном устройстве при скорости намотки 10 м/мин и скорости экструдирования 7 м/мин с получением эффективной степени вытяжки 1,4. Далее волокно промывали водой и сушили в печи при 120°C в течение 3 часов.

5 Диаметр полученного волокна составил 40 мкм, плотность 1,5 г/см³, предел прочность на разрыв составляет 1,5 ГПа, электропроводность 7 МСм/м и модуль упругости составляет 165 ГПа.

Пример 2

10 Волокно из углеродных нанотрубок получали, как в примере 1, но скорость экструдирования составляла 8 м/мин с получением эффективной степени вытяжки 0,8. Готовое волокно промывали водой и обжигали в печи при 300°C в течение 30 минут.

Пример 3

15 Волокно из углеродных нанотрубок получали, как в примере 1, причем после сушки в печи волокно из углеродных нанотрубок оставляли медленно остывать. Затем остывшее волокно из углеродных нанотрубок скручивали, с получением до 10 витков на 1 см нити и вытягивали с получением степени вытяжки 1,5.

Пример 4

20 Волокно из углеродных нанотрубок получали, как в примере 1, однако после экструдирования вместо электрического поля на заготовку волокна из углеродных нанотрубок воздействовали последовательно электромагнитных полей. Вдоль выходящей из отверстия заготовки были последовательно расположены четыре генератора электромагнитного излучения. Первый генератор был расположен непосредственно у выхода экструзионного отверстия и генерировал электромагнитное поле, силовые линии которого были перпендикулярны оси заготовки. Расположенный 25 далее второй генератор генерировал электромагнитное поле, силовые линии которого образовывали угол с осью заготовки, равный 45°. Для третьего генератора этот угол составлял 30°, а для четвертого - 0°.

Пример 5

30 Волокно из углеродных нанотрубок получали, как в примере 1, однако один из проводников (электрод) помещали в раствор, а второй проводник подсоединяли к волокну, уже расположенному на намоточном устройстве, в результате чего после приложения к проводнику разности потенциалов через раствор, заготовку и волокно протекал электрический ток. Плотность силы тока составляла 9000 А/см².

35 Пример 6

Волокно из углеродных нанотрубок получали, как в примере 4, причем после сушки волокна из углеродных нанотрубок к нему подключали электроды и пропускали через готовую нить ток, причем плотность тока составляла 10000 А/см².

Пример 7

40 Волокно из углеродных нанотрубок получали при смешивании 0,1 г одностенных нанотрубок, имеющих среднюю длину 3 мкм и L/D-соотношение 3000, 1,9 г одностенных углеродных нанотрубок, имеющих среднюю длину 3 мкм и L/D-соотношение 7000, с 10 мл хлорсульфоновой кислоты, нагревании до 100°C и тщательном перемешивании с получением раствора, содержащего 11,4% масс, углеродных нанотрубок. К 45 полученному раствору прикладывали магнитное поле (напряженность 1 кЭ) в течение 30 минут вдоль направления экструдирования. Затем раствор экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие, имеющее диаметр 80 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в коагуляционную

ванну, содержащую воду в качестве коагулянта. Волокно из углеродных нанотрубок собирали на намоточном устройстве при скорости намотки 27 м/мин и скорости экструдирования 20 м/мин. Далее полученное волокно промывали водой и обжигали в печи при 300°C в течение 50 минут.

5 Пример 8

Волокно из примера 7 легировали медью с путем помещения волокна в раствор 10 масс. % сульфата меди и электроосаждения меди из раствора при плотности тока 5 мА/см² на поверхность волокна из углеродных нанотрубок. После окончания осаждения меди легированное медью волокно обжигали в печи в атмосфере водорода при
10 температуре 400°C в течение 5 часов. Через 5 ч волокно удаляли из печи, позволяли ему медленно охладиться. Полученное волокно содержало 10 масс. % Cu.

Пример 9

Волокно, было получено согласно примеру 7 однако в процессе вытяжки волокно растягивали путем приложения прерывистого усилия растяжения с частотой 20 Гц.

15 Пример 10

Волокно из углеродных нанотрубок получали при смешивании 1,5 г смеси двухстенных и одностенных углеродных нанотрубок, имеющих среднюю длину 15 мкм и L/D-соотношение 6500, с 10 мл и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут с получением раствора, содержащего 8,5% масс. углеродных нанотрубок. Затем к раствору
20 прикладывали электрическое поле (напряженность 300 В/см), и раствор экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие, имеющее диаметр 30 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в сушильную камеру, где волокно сушили при 125°C в течение 120 мин.

Пример 11

Волокно из углеродных нанотрубок получали при смешивании 2 г одностенных углеродных нанотрубок, имеющих среднюю длину 7 мкм и чистоту 98,5 масс. %, с 15 мл раствора додецилсульфата натрия и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минуте получением раствора, содержащего 13% масс. углеродных нанотрубок. Затем к
30 полученному раствору прикладывали магнитное поле (напряженность 2 кЭ) в течение еще 40 минут, причем силовые линии магнитного поля были параллельны направлению в котором осуществляли дальнейшую экструзию, после чего раствор экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие, имеющее диаметр 65 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в коагуляционную ванну, содержащую поливиниловый спирт в качестве коагулянта. Волокно из
35 углеродных нанотрубок собирали на намоточном устройстве при скорости намотки 30 м/мин и скорости экструдирования 25 м/мин. Далее полученное волокно промывали водой и обжигали в печи при 300°C в течение 40 минут.

Пример 12

Волокно из углеродных нанотрубок получали следующим образом: смешивали 1 г
40 одностенных углеродных нанотрубок, содержащих функциональные группы на концах, в частности, -COOH и -ОН группы на разных концах нанотрубок, и имеющих среднюю длину 20 мкм и L/D-соотношение 7000, с 15 мл воды и обрабатывали раствор ультразвуком в течение 40 минут, с получением раствора, содержащего 6,6% масс. углеродных нанотрубок. Раствор нагревали до 80°C в ультразвуковой ванне, и
45 подкисляли для осуществления реакции этерификации между терминальными функциональными группами. К полученному раствору прикладывали электромагнитное поле (частота 500 МГц, амплитуда 100 Э) и через 25 минут без прекращения подачи электромагнитного поля к раствору его экструдировали через фильеру, содержащую

единственное отверстие, имеющее диаметр 30 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в сушильную камеру, где волокно сушили при 120°C в течение 120 мин и полученное волокно обжигали в печи при 300°C в течение 30 минут.

Пример 13

5 Волокно из примера 12 скручивали, с получением 5 витков на см волокна и вытягивали, с получением степени вытяжки 1,8.

Пример 14

Волокно из углеродных нанотрубок получали при смешивании 1,5 г одностенных углеродных нанотрубок, с терминальными группами -COOH и -C(O)NH-NH₂, имеющих
10 среднюю длину 9 мкм, с 20 мл воды и обрабатывали ультразвуком в течение 25 минут с получением раствора, содержащего 7,5% масс. углеродных нанотрубок с чистотой 99,3 масс. %. В полученный раствор добавляли ДЦК (1,3-дициклогексилкарбодиимид) и нагревали до 70°C в течение 10 минут с одновременным воздействием ультразвуком и прикладыванием электрического поля (напряженность 300 В/см) с получением
15 углеродных нанотрубок, сшитых посредством функциональных групп с образованием -C(O)NH-NHC(O)- между нанотрубками. Затем, в полученный раствор добавляли POCl₃ и грели раствор при температуре 90°C в течение 20 минут с образованием цикла 1,3,4-оксадиазола между углеродными нанотрубками. Затем раствор, содержащий
20 ориентированные сшитые углеродные нанотрубки, экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие, имеющее диаметр 90 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в сушильную камеру, где волокно сушили при 120°C в течение 120 мин. Далее полученное волокно промывали водой и обжигали в печи при 300°C в течение 40 минут.

Пример 15

25 Волокно из углеродных нанотрубок получали при смешивании 1 г одностенных углеродных нанотрубок, с терминальными полипропиленовыми группами, имеющих среднюю длину 12 мкм, с 15 мл бензол с получением раствора. В полученный раствор добавляли катализатор Циглера-Натта и нагревали до 75°C в течение 30 минут с
30 одновременным воздействием ультразвуком и прикладыванием магнитного поля (напряженность 2 кЭ) с получением углеродных нанотрубок, сшитых посредством функциональных групп с образованием «мостика» из пропиленовых групп между нанотрубками. Затем, раствор, содержащий ориентированные сшитые углеродные нанотрубки, экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие,
35 имеющее диаметр 90 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок поступало в сушильную камеру, где волокно сушили при 250°C в течение 5 часов. Далее полученное волокно промывали водой и обжигали в печи при 300°C в течение 1 часа.

Пример 16

Волокно из углеродных нанотрубок, допированное медью получали следующим образом: смешивали 0,6 г одностенных углеродных нанотрубок, имеющих среднюю
40 длину 10 мкм и чистоту 99,2 масс. %, с наночастицами меди, размер которых 20 нм, в 10 мл воды и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут с получением раствора, содержащим 5 масс. % наночастиц меди. Затем к полученному раствору прикладывали электрическое поле (напряженность 600 В/см) в течение еще 40 минут, после чего, не
45 снимая электрическое поле раствор экструдировали через фильеру, содержащую единственное отверстие, имеющее диаметр 80 мкм. Экструдированное волокно из углеродных нанотрубок, допированных медью поступало в коагуляционную ванну, содержащую воду в качестве коагулянта. Волокно из углеродных нанотрубок собирали на намоточном устройстве при скорости намотки 20 м/мин и скорости экструдирования

17 м/мин с получением эффективной степени вытяжки 1,4. Далее волокно промывали водой и сушили в печи при 200°C в течение 4 часов.

Пример 17

Волокно из углеродных нанотрубок, допированное медью получали путем пропускания волокна, полученного согласно примеру 1 через раствор 36 масс. % сульфата меди со скоростью 3 см/мин, причем к волокну из углеродных нанотрубок прикладывали отрицательный потенциал. После окончания пропускания волокна через раствор соли меди, полученное волокно промывали водой и сушили в печи при 400°C в течение 3 часов.

Пример 18

Волокно, полученное в примере 17 дополнительно прокатывали между двумя валиками диаметром 5 см.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения волокна из углеродных нанотрубок, включающий стадии:
 - (a) обеспечения углеродных нанотрубок, причем концы по меньшей мере части углеродных нанотрубок функционализированы активными группами, которые способны к взаимодействию друг с другом с образованием связей;
 - (b) диспергирования углеродных нанотрубок в растворителе с получением раствора,
 - (c) наложения электрического поля, магнитного поля, электромагнитного поля или их комбинации на раствор, полученный на стадии (b);
 - (d) экструдирования раствора, полученного на стадии (c), через по меньшей мере одно отверстие с получением заготовки волокна; и
 - (e) удаления растворителя из заготовки волокна с получением волокна из углеродных нанотрубок,
 при этом на стадии (c)-(e) нанотрубки подвергают воздействию, которое приводит к взаимодействию друг с другом активных групп на концах смежных нанотрубок с образованием связей.
2. Способ по п. 1, в котором углеродные нанотрубки имеют чистоту по меньшей мере 90 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 97 масс. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99 масс. %.
3. Способ по п. 1, в котором углеродные нанотрубки представляют собой одностенные, двухстенные, многостенные углеродные нанотрубки или их смесь.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором средняя длина углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,2 мкм до 10 мм, более предпочтительно в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 20 мкм до 0,5 мм.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором средний диаметр углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,5 до 100 нм, более предпочтительно в диапазоне от 1 до 70 нм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1 до 30 нм.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором среднее отношение длины углеродных нанотрубок к диаметру углеродных нанотрубок составляет по меньшей мере 5000, более предпочтительно по меньшей мере 10000, наиболее предпочтительно по меньшей мере 100000.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором углеродные нанотрубки представляют собой смесь коротких нанотрубок со средней длиной от 0,2 до 5 мкм и длинных углеродных нанотрубок со средней длиной в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, при этом содержание коротких нанотрубок в смеси нанотрубок находится в диапазоне от

0,01 до 20 масс. %, более предпочтительно от 1 до 10 масс. %, наиболее предпочтительно от 3 до 8 масс. % относительно массы смеси нанотрубок.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с открытым концом, углеродные нанотрубки с закрытым концом или их смесь.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с ровными краями, углеродные нанотрубки с неровными краями или их смесь.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором активные группы на концах нанотрубок при взаимодействии друг с другом способны образовывать связи, выбранные из группы, включающей связь Ван дер Ваальсового типа, химическую связь, в частности ковалентную связь, водородную связь или их комбинацию.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором активные группы выбраны из группы, включающей: -COOH, -OH, аминогруппы, -C(O)NH-NH₂, группы, содержащие по меньшей мере одну ненасыщенную связь, причем функциональные группы на концах нанотрубок могут быть разными или одинаковыми, предпочтительно активные группы представляют собой -CH-CH=CH₂.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором воздействие, которое приводит к взаимодействию друг с другом активных групп, представляет собой нагревание, воздействие ионизирующим излучением, воздействие инфракрасным, оптическим или ультрафиолетовым излучением, введение катализатора полимеризации, замену растворителя, добавление дополнительного реагента или их комбинации.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором концентрация углеродных нанотрубок в растворе находится в диапазоне от 0,2 до 25 масс. %, предпочтительно от 0,5 до 20 масс. %, более предпочтительно от 4 до 10 масс. % относительно массы раствора.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор дополнительно содержит дисперсию наночастиц, обладающих электрической и/или тепловой проводимостью, с размерами в диапазоне от 1 до 100 нм, более предпочтительно от 10 до 50 нм, наиболее предпочтительно от 20 до 30 нм с концентраций в диапазоне от 0,001 до 5 масс. %, предпочтительно от 0,01 до 10 масс. %, более предпочтительно от 0,1 до 5 масс. % относительно массы раствора.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором наночастицы содержат элемент, выбранный из группы, содержащей медь, алюминий, серебро и йод или любую их смесь.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растворитель выбран из воды, водного раствора по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, кислоты или смеси кислот, водного раствора по меньшей мере одной кислоты или любой их смеси.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растворитель выбран из хлорсульфоновой кислоты, хлорной кислоты, фторсульфоновой кислоты, трифторметансульфоновой кислоты и высшей перфторалкансульфоновой кислоты, смеси полифосфорной кислоты и олеума, смеси тетра(гидросульфато)борной кислоты и серной кислоты, смеси фторсульфоновой кислоты и пентафторида сурьмы («магическая кислота»), смеси фторсульфоновой кислоты и SO₃, смеси фторсульфоновой кислоты и пентафторида мышьяка, смеси фторсульфоновой кислоты, фтороводорода и пентафторида сурьмы, смеси фторсульфоновой кислоты, пентафторида сурьмы и

триоксида серы, фторсурьмяной кислоты и тетрафторборной кислоты или любой их смеси, предпочтительно растворитель представляет собой хлорсульфоновую кислоту.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура раствора на стадии (b) находится в диапазоне от 80 до 140 °С, более предпочтительно в диапазоне от 90 до 130 °С, наиболее предпочтительно в диапазоне от 100 до 130 °С.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором диспергирование углеродных нанотрубок в растворителе происходит за счет воздействия ультразвука, взаимодействия с растворителем или их комбинации.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере одно отверстие, через которое экструдируют раствор, имеет диаметр от 5 до 1000 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 7 до 500 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 10 до 200 мкм.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере одно отверстие представляет собой выходное отверстие трубки, характеризующейся длиной от 0,5 до 10 см и диаметром от 5 мкм до 1 см.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор экструдируют с обеспечением скорости сдвига по меньшей мере 10 с^{-1} , предпочтительно по меньшей мере 1000 с^{-1} , более предпочтительно по меньшей мере 10000 с^{-1} .

23. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление растворителя осуществляют путем сушки, промывки вторым растворителем, воздействием коагулирующей среды.

24. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором коагулирующая среда выбрана из группы, состоящей из гексана, ацетона, ПЭГ-200, диэтилового простого эфира, полиэтиленгликоля, диметилсульфоксида, поливинилового спирта, метанола, этанола, пропанола, воды, серной кислоты, дихлорметана, хлороформа, тетрахлорэтана, тетрахлорметана, Тритона-Х, сульфолана, N-метилпирролидона и их комбинаций.

25. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором коагулирующая среда выбрана из группы, состоящей из воды, водного раствора серной кислоты, дихлорметана, хлороформа, диэтилового простого эфира и их комбинаций.

26. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором коагулирующая среда включает ПАВ или полимер, растворимый в органических растворителях.

27. Способ по любому из предшествующих пунктов, после стадии (d) дополнительно включающий скручивание и/или растягивание волокна из углеродных нанотрубок, полученного на стадии (d).

28. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растягивание волокна осуществляют путем наматывания волокна на катушку со скоростью, превышающей скорость экструзии, в результате чего на волокно действует усилие растяжения.

29. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором скорость наматывания волокна составляет по меньшей мере 1 м/мин, предпочтительно по меньшей мере 10 м/мин, более предпочтительно по меньшей мере 100 м/мин.

30. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором степень вытяжки находится в диапазоне от 1 до 2, более предпочтительно в диапазоне от 1,3 до 1,8, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1,4 до 1,6.

31. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором в процессе вытяжки волокно растягивают путем приложения прерывистого усилия растяжения.

32. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий промывку полученного волокна с последующей сушкой.

33. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором промывку волокна выполняют агентом, выбранным из воды, ацетона, этанола, азотной кислоты и их смеси.

34. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий наложение на волокно электрического поля, магнитного поля, электромагнитного поля или их комбинации.

35. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором силовые линии электрического поля или магнитного поля по существу параллельны направлению, в котором осуществляют экструзию, в частности образуют угол не более приблизительно 45°, более предпочтительно не более приблизительно 30°, наиболее предпочтительно не более приблизительно 15°.

36. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором напряженность электрического поля находится в диапазоне от 100 до 10000 В/см, более предпочтительно в диапазоне от 150 до 1000 В/см, наиболее предпочтительно в диапазоне от 300 до 600 В/см, а напряженность магнитного поля находится в диапазоне от 10 Э до 20 кЭ, более предпочтительно в диапазоне от 100 Э до 10 кЭ, наиболее предпочтительно в диапазоне от 500 Э до 5 кЭ.

37. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий наложение разности потенциалов между раствором и заготовкой волокна, в результате чего через раствор и заготовку проходит электрический ток.

38. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором плотность электрического тока, проходящего через раствор и заготовку, в расчете на площадь поперечного сечения готового волокна находится в диапазоне от 0,1 до 100000 А/см², более предпочтительно в диапазоне 1 до 1000 А/см², наиболее предпочтительно в диапазоне 10 до 500 А/см².

39. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий воздействие на заготовку последовательностью электромагнитных полей, при этом угол между силовыми линиями электромагнитного поля и осью заготовки различный для каждого из полей последовательности и меняется от 90° до 0°, при этом угол 90° соответствует полю, максимально приближенному к отверстию, через которое выполняется экструзия, а угол 90° соответствует полю, максимально удаленному от отверстия, через которое выполняется экструзия, при этом частота поля находится в диапазоне от 0 до 10 ГГц, а амплитуда от 1 кЭ до 1 Э.

40. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий воздействие на раствор или волокно электромагнитного излучения, ультразвукового излучения, механических колебаний, ультрафиолетового излучения, терромагнитного воздействия или их комбинации.

41. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором амплитуда электромагнитного излучения находится в диапазоне от 10 Э до 1 кЭ, более предпочтительно в диапазоне от 50 Э до 800 Э, наиболее предпочтительно в диапазоне от 100 до 500 Э, а частота электромагнитного излучения находится в диапазоне от 0 до 10 ГГц, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 700 МГц, наиболее предпочтительно в диапазоне от 200 до 500 МГц.

42. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором произведение частоты электромагнитного излучения, ультразвукового излучения, механических колебаний или их комбинации на время релаксации углеродных нанотрубок в волокне составляет 1±0,5, более предпочтительно 1±0,2, наиболее предпочтительно 1±0,1.

43. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором частота механических колебаний находится в диапазоне от 1 Гц до 1 МГц, более предпочтительно в диапазоне от 10 Гц до 100 кГц, наиболее предпочтительно в диапазоне от 100 Гц до 10 кГц.

44. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий
5 обработку готового волокна, выбранную из группы, состоящей из нагревания (закалки), нагревания в вакууме, нагревания на воздухе и нагревания в водороде, азоте, инертном газе, в частности аргоне или гелии.

45. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий необязательно обработку ультразвуком готового волокна после закалки.

10 46. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий пропускание через готовое волокно электрического тока.

47. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором плотность тока находится в диапазоне от 10 до 10^9 А/см², более предпочтительно в диапазоне от 10^4
15 до 10^8 А/см², наиболее предпочтительно в диапазоне от 10^5 до 10^7 А/см², а частота находится в диапазоне от 0 до 1 ГГц, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 700 МГц, наиболее предпочтительно в диапазоне от 200 до 500 МГц.

48. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий наложение на готовое волокно отрицательного потенциала и пропускание готового
20 волокна через раствор или расплав соли металла.

49. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соль металла представляет собой соль меди, соль серебра, соль никеля или их смесь.

50. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий прокатку готового волокна.

25 51. Волокно из углеродных нанотрубок, полученное по способу по любому из предшествующих пунктов.

52. Волокно из углеродных нанотрубок, содержащее упорядоченные нанотрубки, в котором концы по меньшей мере части смежных углеродных нанотрубок сшиты друг
30 с другом посредством связей между активными группами, расположенными на концах по меньшей мере части углеродных нанотрубок.

53. Волокно по п. 51 или 52, в котором углеродные нанотрубки имеют чистоту по меньшей мере 90 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 97 масс. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99 масс. %.

54. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором параметр порядка S_R , характеризующий степень упорядоченности нанотрубок и определенный методом
35 резонансного комбинационного рассеяния света, находится в диапазоне от 0,7 до 0,98, более предпочтительно в диапазоне от 0,8 до 0,98, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,9 до 0,98.

55. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором средняя длина
40 углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,2 мкм до 10 мм, более предпочтительно в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 20 мкм до 0,5 мм.

56. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором средний диаметр углеродных нанотрубок находится в диапазоне от 0,5 до 100 нм, более предпочтительно
45 в диапазоне 1 до 70 нм, наиболее предпочтительно в диапазоне 1 до 30 нм.

57. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором среднее отношение длины углеродных нанотрубок к диаметру углеродных нанотрубок составляет по
меньшей мере 5000, более предпочтительно по меньшей мере 10000, наиболее

предпочтительно по меньшей мере 100000.

58. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором углеродные нанотрубки представляют собой смесь коротких нанотрубок со средней длиной от 0,2 до 5 мкм и длинных углеродных нанотрубок со средней длиной в диапазоне от 5 мкм до 1 мм, при этом содержание коротких нанотрубок в смеси нанотрубок находится в диапазоне от 0,01 до 20 масс. %, более предпочтительно от 1 до 10 масс. %, наиболее предпочтительно от 3 до 8 масс. % относительно массы смеси нанотрубок.

59. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором короткие углеродные нанотрубки выступают в качестве мостиков между длинными углеродными нанотрубками.

60. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с открытым концом, углеродные нанотрубки с закрытым концом или их смесь.

61. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором углеродные нанотрубки представляют собой углеродные нанотрубки с ровными краями, углеродные нанотрубки с неровными краями или их смесь.

62. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором активные группы на концах нанотрубок связаны посредством связи Ван дер Ваальсового типа, химической связи, в частности ковалентной связи, водородной связи, или их комбинацией.

63. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором активные группы выбраны из группы, включающей: -COOH, -OH, аминокислоты, -C(O)NH-NH₂, группы, содержащие по меньшей мере одну ненасыщенную связь, причем активные группы на концах нанотрубок могут быть разными или одинаковыми, предпочтительно активные группы представляют собой -CH-CH=CH₂.

64. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором содержание нанотрубок находится в диапазоне от 0,7 до 99,99 масс. %, предпочтительно от 0,9 до 99,99 масс. %, более предпочтительно от 0,95 до 99,99 масс. % относительно массы волокна.

65. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором на стыке между нанотрубками расположены наночастицы, обладающие электрической и/или тепловой проводимостью, с размерами в диапазоне от 1 до 100 нм, более предпочтительно от 10 до 50 нм, наиболее предпочтительно от 20 до 30 нм с концентрацией в диапазоне от 0,0001 до 10 масс. %, предпочтительно от 0,001 до 5 масс. %, более предпочтительно от 0,01 до 3 масс. % относительно массы волокна.

66. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором наночастицы содержат элемент, выбранный из группы, содержащей медь, алюминий, серебро и йод или любую их смесь.

67. Волокно по любому из предшествующих пунктов, представляющее собой скрученное волокно.

68. Волокно по любому из предшествующих пунктов, которое имеет покрытие, выполненное из металла.

69. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором металл представляет собой медь, серебро, никель или их смесь.

70. Волокно по любому из предшествующих пунктов, в котором толщина покрытия находится в диапазоне от 0,1 до 15 нм, предпочтительно от 0,1 до 5 нм, более предпочтительно от 0,5 до 1 нм.

71. Волокно по любому из предшествующих пунктов, которое имеет электропроводность в диапазоне от 0,3 до 10 МСм/м, предпочтительно от 0,5 до 5

МСм/м, более предпочтительно от 0,6 до 4 МСм/м.

72. Волокно по любому из предшествующих пунктов, которое имеет теплопроводность в диапазоне от 100 до 2500 Вт/м*К, предпочтительно от 400 до 1500 Вт/м*К, более предпочтительно от 600 до 1000 Вт/м*К.

5 73. Волокно по любому из предшествующих пунктов, которое имеет модуль упругости в диапазоне от 10 до 350 ГПа, предпочтительно от 80 до 260 ГПа, более предпочтительно от 160 до 230 ГПа.

74. Волокно по любому из предшествующих пунктов, которое имеет прочность на разрыв в диапазоне от 0,2 до 5 ГПа, предпочтительно от 0,6 до 4 ГПа, более
10 предпочтительно от 1,5 до 3 ГПа.

75. Изделие, содержащее волокно из углеродных нанотрубок по любому из предшествующих пунктов.

76. Изделие по п. 75, работающее при температурах волокна выше 100 °С, предпочтительно выше 300 °С, наиболее предпочтительно выше 500 °С.

15

20

25

30

35

40

45