

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 556**

51 Int. Cl.:

B32B 37/14 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013 PCT/US2013/062390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14052883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013 E 13840999 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 2900473**

54 Título: **Materiales compuestos formados por mezcla de cizallamiento de nanoestructuras de carbono y métodos afines**

30 Prioridad:

28.09.2012 US 201261707738 P

02.11.2012 US 201261722085 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.04.2021

73 Titular/es:

**APPLIED NANOSTRUCTURED SOLUTIONS, LLC
(100.0%)**

**Two Seaport Lane, Ste. 1300
Boston, MA 02210, US**

72 Inventor/es:

**SHAH, TUSHAR, K.;
ALBERDING, MARK, R.;
BASANTKUMAR, RAJNEETA, R. y
FLEISCHER, COREY, A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 820 556 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos formados por mezcla de cizallamiento de nanoestructuras de carbono y métodos afines

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere en general a nanoestructuras de carbono y, más particularmente, a compuestos poliméricos formados utilizando nanoestructuras de carbono.

10 Antecedentes

Se han propuesto nanotubos de carbono (CNT) para su uso en una serie de aplicaciones que pueden aprovechar su combinación única de propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y térmicas. En muchos casos, estas propiedades se pueden adaptar a los requisitos de una aplicación particular ajustando cualquier combinación de longitud, diámetro, quiralidad, funcionalidad y características estructurales similares de los nanotubos de carbono. Se han reconocido ampliamente varias dificultades en muchas aplicaciones cuando se trabaja con nanotubos de carbono individuales. Estas dificultades pueden incluir, pero no se limitan a, escasa solubilidad en disolvente, dispersabilidad limitada en matrices compuestas, pureza inadecuada y similares. Sin estar ligado a ninguna teoría o mecanismo, se cree que muchos de estos problemas pueden surgir debido a las fuertes fuerzas de van der Waals que se producen entre los nanotubos de carbono individuales, provocando así que se agrupen en haces o cuerdas, como se conoce en la técnica. La relación de aspecto extrema de los nanotubos de carbono también puede conducir a un entrelazamiento físico que puede contribuir aún más a estas dificultades. Los problemas anteriores y otros a menudo pueden dar como resultado mejoras de propiedades inferiores a las anticipadas y/o rendimiento inconsistente cuando se emplean nanotubos de carbono individuales en una aplicación elegida. Aunque existen varias técnicas disponibles para desagrupar cuerdas, haces o aglomerados de nanotubos de carbono en miembros individuales bien separados, muchas de estas técnicas pueden afectar negativamente las mejoras deseables de las propiedades que los nanotubos de carbono prístinos pueden proporcionar. Además, se han planteado preocupaciones generalizadas con respecto al perfil de seguridad y salud ambiental de los nanotubos de carbono individuales debido a su pequeño tamaño. Además, el costo de producir nanotubos de carbono individuales puede ser prohibitivo para la viabilidad comercial de estas entidades en muchos casos.

El documento WO 2009/063008 A1 divulga un proceso para la preparación de un polímero reforzado con nanotubos de carbono, que comprende una etapa de dividir finamente una pluralidad de nanotubos de carbono originalmente agrupados por medio de sonicación o mezcla de alto cizallamiento.

En vista de lo anterior, serían muy deseables en el arte técnicas para producir nanotubos de carbono individuales bien separados mientras se abordan al menos algunas de las otras dificultades anteriores. La presente divulgación satisface las necesidades anteriores y también proporciona ventajas relacionadas.

40 Resumen

Un método para formar un material compuesto polimérico de acuerdo con la presente invención es como se define en la reivindicación 1, y comprende combinar una pluralidad de nanoestructuras de carbono y una matriz polimérica, y dispersar las nanoestructuras de carbono en la matriz polimérica bajo cizallamiento aplicado. Cada una de las nanoestructuras de carbono está libre de un sustrato de crecimiento adherido y contiene una pluralidad de nanotubos de carbono que están ramificados, entrecruzados y comparten paredes comunes entre sí. El cizallamiento aplicado rompe los enlaces cruzados entre los nanotubos de carbono para formar una pluralidad de nanotubos de carbono fracturados que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica. La pluralidad de nanotubos de carbono fracturados contiene nanotubos de carbono que están ramificados y comparten paredes comunes entre sí.

Además, un compuesto polimérico de acuerdo con la presente invención es como se define en la reivindicación 10, y comprende una matriz polimérica y una pluralidad de nanotubos de carbono fracturados que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica. La pluralidad de nanotubos de carbono fracturados incluye nanotubos de carbono que están ramificados y comparten paredes comunes entre sí.

Lo anterior ha resumido de manera bastante amplia las características de la presente divulgación para que la descripción detallada que sigue se pueda entender mejor. A continuación se describirán características y ventajas adicionales de la divulgación, que forman el objetivo de las reivindicaciones.

60 Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la presente divulgación y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a las siguientes descripciones que se tomarán junto con los dibujos acompañantes que describen realizaciones específicas de la divulgación, en las que:

Las Figuras 1A-1C muestran representaciones ilustrativas de nanotubos de carbono que están ramificados,

entrecruzados y comparten paredes comunes, respectivamente;

La Figura 2 muestra un gráfico de resistividad volumétrica comparativa para un material compuesto de nanoestructuras de carbono y un material compuesto de nanotubos de carbono de paredes múltiples;

La Figura 3 muestra una imagen de SEM de un compuesto polimérico ilustrativo que contiene nanoestructuras de carbono intactas encapsuladas en una matriz polimérica;

La Figura 4 muestra una representación ilustrativa de un material en forma de escamas de nanoestructuras de carbono después del aislamiento de las nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento;

La Figura 5 muestra una imagen de SEM de una nanoestructura de carbono ilustrativa obtenida como un material en forma de escamas;

La Figura 6 muestra un diagrama de flujo de un proceso ilustrativo de crecimiento de nanoestructuras de carbono que emplea un ejemplo de un sustrato de crecimiento de vidrio o cerámico;

La Figura 7 muestra un esquema ilustrativo de una nanopartícula de metal de transición recubierta con una capa antiadhesiva;

La Figura 8 muestra un diagrama de flujo de un proceso ilustrativo para aislar nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento;

La Figura 9 muestra un esquema ilustrativo que desarrolla más el proceso mostrado en la Figura 8;

La Figura 10 muestra un esquema ilustrativo que demuestra cómo se puede usar el cizallamiento mecánico para eliminar nanoestructuras de carbono y un catalizador de nanopartículas de metal de transición de un sustrato de crecimiento; y

La Figura 11 muestra un esquema ilustrativo que demuestra un proceso de eliminación de nanoestructuras de carbono en el que se pueden aislar nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento sin un catalizador de nanopartículas de metal de transición.

Descripción detallada

La presente divulgación está dirigida, en parte, a materiales compuestos formados a partir de nanoestructuras de carbono, particularmente compuestos poliméricos. La presente divulgación también se dirige, en parte, a métodos para formar materiales compuestos a partir de nanoestructuras de carbono, particularmente compuestos poliméricos.

Como se discutió anteriormente, a veces se pueden encontrar varias dificultades en la producción y uso de nanotubos de carbono individuales en muchas aplicaciones. La formación de materiales compuestos que contienen nanotubos de carbono, especialmente compuestos poliméricos, representa un caso en el que al menos algunas de las dificultades anteriores pueden ser particularmente frecuentes. Específicamente, cuando se forman materiales compuestos, a menudo puede ser difícil desagrupar eficazmente los cables de nanotubos de carbono para lograr una dispersión adecuada de nanotubos de carbono en una matriz compuesta. Además, los tensioactivos utilizados junto con las cuerdas de nanotubos de carbono de desunidas pueden incorporarse a veces en una matriz compuesta y degradar las propiedades del compuesto resultante sobre las que de otro modo se podrían haber obtenido.

Para proporcionar nanotubos de carbono en una forma de fácil manejo que aborde muchos de los problemas anteriores, al menos algunos de los presentes inventores desarrollaron previamente técnicas para preparar nanoestructuras de carbono infundidas en diversos materiales de fibra mediante el crecimiento directo de las nanoestructuras de carbono sobre ellos. Como se usa en este documento, el término "nanoestructura de carbono" se refiere a una pluralidad de nanotubos de carbono que pueden existir como una estructura polimérica al estar interdigitados, ramificados, entrecruzados y compartiendo paredes comunes entre sí. Se puede considerar que las nanoestructuras de carbono tienen nanotubos de carbono como unidad de monómero base de su estructura polimérica. Al cultivar nanoestructuras de carbono en un sustrato (por ejemplo, un material de fibra) en condiciones de crecimiento de nanoestructuras de carbono, al menos una parte de los nanotubos de carbono en las nanoestructuras de carbono se pueden alinear sustancialmente en paralelo entre sí, de forma muy similar a la alineación paralela de nanotubos de carbono que se observa en bosques convencionales de nanotubos de carbono. Los materiales de fibra infundidos en nanoestructuras de carbono pueden proporcionar nanotubos de carbono en una forma que se manipula mucho más fácilmente que los nanotubos de carbono sin soporte. Los nanotubos de carbono infundidos en forma de nanoestructuras de carbono también pueden representar un problema de salud y seguridad ambiental mucho menor que los nanotubos de carbono libres, que pueden formar partículas submicrométricas con posibles efectos de toxicidad por inhalación. Además, la infusión de nanoestructuras de carbono a un material de fibra todavía puede permitir que las propiedades beneficiosas de los nanotubos de carbono (es decir, cualquier combinación de propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y térmicas) se transmitan al material de fibra y/o a un material de matriz en el que se dispone el

material de fibra infundido en la nanoestructura de carbono.

Los procesos de crecimiento de nanotubos de carbono convencionales se han centrado más a menudo en la producción de nanotubos de carbono de alta pureza que contienen un número mínimo de defectos. Si bien dichos procesos de crecimiento de nanotubos de carbono convencionales suelen tardar varios minutos o más en producir nanotubos de carbono que tienen longitudes a escala de micrómetros, los procesos de crecimiento de nanoestructuras de carbono descritos en este documento emplean una tasa de crecimiento de nanotubos de carbono nominal del orden de varias micrómetros por segundo, en un proceso continuo de crecimiento *in situ* sobre un sustrato de crecimiento. Como resultado, los nanotubos de carbono dentro de las nanoestructuras de carbono son más defectuosos en comparación con un bosque de nanotubos de carbono convencional o nanotubos de carbono sin soporte. Es decir, las nanoestructuras de carbono resultantes contienen nanotubos de carbono que están muy entrelazados, ramificados, entrecruzados y comparten paredes comunes, formando así una macroestructura que se define por más que solo las características estructurales de los propios nanotubos de carbono. Además, la capacidad de hacer crecer nanoestructuras de carbono de forma continua en un sustrato de crecimiento en condiciones de crecimiento tan rápido puede proporcionar acceso a cantidades mucho mayores de nanoestructuras de carbono que los procesos de crecimiento de nanotubos de carbono relacionados, mejorando así la economía del proceso. En la mayoría de los casos, las preparaciones anteriores de materiales de fibra infundidos en una nanoestructura de carbono han dado como resultado una adherencia muy robusta de las nanoestructuras de carbono al material de fibra, de modo que las nanoestructuras de carbono no se eliminan fácilmente del material de fibra, al menos sin dañar significativamente los nanotubos de carbono mismos.

Aunque los materiales de fibra infundidos en una nanoestructura de carbono se pueden usar satisfactoriamente como un reemplazo para los nanotubos de carbono individuales en muchas aplicaciones, al menos algunos de los presentes inventores reconocieron que en algunos casos podría ser más deseable utilizar nanoestructuras de carbono que estén libres del material de fibra sobre el que se cultivan (es decir, nanoestructuras de carbono "libres"), al tiempo que retienen los atributos de manipulación de nanotubos de carbono listos proporcionados al tener las nanoestructuras de carbono infundidas en el material de fibra. Las técnicas para afectar la eliminación de nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento se establecen a continuación y se describen con más detalle en la solicitud de patente de los Estados Unidos de propiedad común 14/35.856 titulada "Carbon Nanostructures and Methods for Making the Same" presentada el 24 de septiembre de 2013.

Con respecto a lo anterior, las nanoestructuras de carbono se pueden eliminar de su sustrato de crecimiento como una escama de nanoestructura de carbono de baja densidad o material particulado similar. Las características de ramificación, entrecruzamiento y compartición de paredes comunes entre los nanotubos de carbono se pueden conservar cuando las nanoestructuras de carbono se eliminan de un sustrato de crecimiento, de modo que los nanotubos de carbono se encuentran en un estado preexfoliado (es decir, al menos parcialmente separados). La combinación de estas características puede hacer que las nanoestructuras de carbono se dispersen fácilmente en un medio fluido sin la necesidad de dispersar inicialmente los nanotubos de carbono en entidades individuales mediante el uso de un tensioactivo. El estado preexfoliado de los nanotubos de carbono en las nanoestructuras de carbono también puede hacerlos más fácilmente dispersables en una matriz compuesta, como se analiza con más detalle a continuación.

Otra ventaja de las nanoestructuras de carbono sobre los nanotubos de carbono individuales es que se cree que incluso las nanoestructuras de carbono "libres" proporcionan un mejor perfil de seguridad y salud ambiental en comparación con los nanotubos de carbono individuales. Debido a que las nanoestructuras de carbono son de tamaño macroscópico en relación con un nanotubo de carbono individual, se cree que incluso las nanoestructuras de carbono "libres" pueden presentar menos problemas de toxicidad y rivalizar con el perfil de seguridad y salud ambiental de los nanotubos de carbono infundidos. Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que la mejora del perfil de seguridad y salud ambiental puede resultar, al menos en parte, del tamaño y la integridad estructural relativa de las propias nanoestructuras de carbono. Es decir, las interacciones de enlace entre los nanotubos de carbono en las nanoestructuras de carbono pueden proporcionar un material robusto que no se separa fácilmente en partículas de tamaño inferior a los micrómetros dañinas, tales como las asociadas con la toxicidad respiratoria.

Como una ventaja adicional de las nanoestructuras de carbono en relación con los nanotubos de carbono individuales, se cree que las nanoestructuras de carbono se pueden producir de forma más rápida y económica y con un porcentaje de conversión de materia prima de carbono más alto que las técnicas de producción de nanotubos de carbono relacionadas. Algunos de los procesos de crecimiento de nanotubos de carbono con mejor rendimiento hasta la fecha han mostrado una eficiencia de conversión de carbono de como máximo alrededor del 60%. Por el contrario, las nanoestructuras de carbono se pueden producir en un material de fibra con eficiencias de conversión de carbono superiores a aproximadamente el 85%. Por lo tanto, las nanoestructuras de carbono proporcionan un uso más eficiente de la materia prima de carbono y los costos de producción más bajos asociados.

Además, debido a sus propiedades diferentes y algunas veces superiores en comparación con los nanotubos de carbono, en algunas aplicaciones se pueden usar cantidades menores de nanoestructuras de carbono "libres" para lograr un efecto comparable que solo se observa con cantidades mayores de nanotubos de carbono individuales. Sin estar ligado a ninguna teoría o mecanismo, se cree que la dispersión mejorada de las nanoestructuras de carbono y

la expresión de propiedades resultantes en varias matrices pueden proporcionar el rendimiento superior de las nanoestructuras de carbono sobre los nanotubos de carbono. Sin estar ligado a ninguna teoría o mecanismo, se cree que la dispersión mejorada de las nanoestructuras de carbono resulta de su baja densidad en relación con los nanotubos de carbono individuales.

En gran parte de la descripción que sigue a continuación, se hace referencia a compuestos poliméricos. Sin embargo, debe reconocerse que en realizaciones alternativas, otros tipos de materiales compuestos tales como, por ejemplo, compuestos de matriz cerámica, se pueden formar de una manera similar.

Una aplicación en la que las nanoestructuras de carbono "libres" pueden proporcionar beneficios particulares es la de formar compuestos poliméricos u otros tipos de materiales compuestos. Aunque los materiales de fibra infundidos en nanoestructuras de carbono pueden emplearse ventajosamente a este respecto, el material de fibra a menudo simplemente representa un portador para facilitar la manipulación y el despliegue de las nanoestructuras de carbono en la matriz polimérica. Sin embargo, el material de fibra también puede proporcionar un refuerzo mecánico, incluso cuando está recubierto con nanoestructuras de carbono infundidas. Cuando la contribución de refuerzo del material de fibra no es necesaria en un compuesto polimérico (por ejemplo, las propiedades transportadas de los nanotubos de carbono son en cambio de interés primario), el material de fibra puede representar una contribución de peso no deseada al compuesto polimérico. Particularmente en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, la contribución de peso del material de fibra puede ser significativa, especialmente si sus efectos de refuerzo no son necesarios en una ubicación determinada de un compuesto polimérico.

Además, la fabricación de ciertos tipos de piezas a partir de compuestos poliméricos que contienen fibras puede ser bastante problemática. Por ejemplo, los filamentos extrudidos y las piezas moldeadas por inyección pueden ser difíciles de fabricar a partir de matrices poliméricas que contienen un material de fibra. Por el contrario, estas dificultades se reducen significativamente cuando el material de fibra está ausente y solo están presentes los nanomateriales.

En algunas realizaciones, un material de fibra sin modificar (es decir, un material de fibra comercial, con o sin un encolado recubierto sobre el mismo, que no está infundido con nanoestructuras de carbono, nanotubos de carbono u otros nanomateriales) se puede incorporar en los compuestos descritos en este documento. Por ejemplo, cuando se desea una mejora localizada de las propiedades en un compuesto polimérico, un material de fibra (ya sea un material de fibra sin modificar o un material de fibra infundido con nanoestructura de carbono, por ejemplo) se puede incluir solo en las regiones del compuesto polimérico en el que la resistencia mecánica es necesaria, y las nanoestructuras de carbono o un producto formado a partir de ellas se pueden incluir solo en las regiones del compuesto polimérico en el que se necesita una mejora de nanomateriales, permitiendo así la adaptación de las propiedades del compuesto. Por lo tanto, los efectos de mejora proporcionados por el material de fibra y las nanoestructuras de carbono pueden separarse eficazmente en el compuesto polimérico. Además, debido a que las nanoestructuras de carbono "libres" y un material de fibra se pueden introducir por separado en una matriz polimérica, se pueden utilizar diferentes proporciones de estos componentes que si solo se usaran materiales de fibra infundidos en nanoestructuras de carbono, lo que permite que tenga lugar una mayor adaptación de las propiedades del compuesto.

Dados los beneficios anteriores, los presentes inventores investigaron la preparación de compuestos poliméricos a partir de nanoestructuras de carbono separadas del sustrato de crecimiento sobre el que se formaron (por ejemplo, un material de fibra). En algunos casos, las propiedades mejoradas de los compuestos podrían realizarse en compuestos poliméricos que contienen nanoestructuras de carbono en relación con compuestos poliméricos comparables que contienen un peso igual de nanotubos de carbono (por ejemplo, véase la Figura 2). Para obtener nanoestructuras de carbono bien dispersas, los inventores emplearon una mezcla de alto cizallamiento de las nanoestructuras de carbono y la matriz polimérica en algunas realizaciones. Sorprendentemente, los inventores encontraron que la mezcla de alto cizallamiento daba como resultado la alteración de la morfología inicial de la nanoestructura de carbono. Específicamente, los inventores encontraron que la mezcla de alto cizallamiento daba como resultado la ruptura de los enlaces cruzados entre los nanotubos de carbono dentro de las nanoestructuras de carbono para producir nanotubos de carbono dispersos como entidades individuales en la matriz polimérica. Las características estructurales de la ramificación de nanotubos de carbono y las paredes compartidas se mantuvieron predominantemente, incluso después de que los entrecruzamientos se eliminaron bajo una mezcla de alto cizallamiento. Por lo tanto, las características estructurales predominantes de los nanotubos de carbono fracturados formados a partir de nanoestructuras de carbono difieren de las de los compuestos poliméricos de nanotubos de carbono convencionales preparados mediante otras técnicas. Como se usa en este documento, el término "nanotubos de carbono fracturados" se referirá a nanotubos de carbono preparados a partir de nanoestructuras de carbono bajo cizallamiento, en los que las características estructurales de la ramificación de nanotubos de carbono y las paredes compartidas se conservan predominantemente. Dichos nanotubos de carbono fracturados se pueden diferenciar fácilmente de los nanotubos de carbono ordinarios mediante técnicas analíticas estándar de nanotubos de carbono, tales como SEM, por ejemplo.

Además de la estructura compuesta producida bajo mezcla de cizallamiento de nanoestructuras de carbono, los inventores reconocieron que la utilización de nanoestructuras de carbono para producir nanotubos de carbono individuales en un compuesto polimérico también presentaba ventajas adicionales sobre las técnicas de formación de

compuestos convencionales a partir de haces o cuerdas de nanotubos de carbono. En primer lugar, el estado preexfoliado de las nanoestructuras de carbono puede permitir que se produzcan nanotubos de carbono individuales sin utilizar un tensioactivo para desagrupar los nanotubos de carbono entre sí, mejorando así potencialmente las propiedades del compuesto. Además, dado que los nanotubos de carbono individuales se producen *in situ* dentro de la matriz polimérica y permanecen atrapados en ella, se pueden reducir los posibles efectos de toxicidad por inhalación. Además, debido a su mayor solubilidad que las cuerdas de nanotubos de carbono, las nanoestructuras de carbono pueden permitir el acceso a mayores cantidades de nanotubos de carbono individualizados en una matriz polimérica que los nanocompuestos producidos por otras técnicas, mejorando potencialmente así la resistencia, rigidez, conductividad térmica y/o conductividad eléctrica a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono. Finalmente, las técnicas descritas en este documento son compatibles con materiales de alta gama tales como, por ejemplo, polietileno de peso molecular ultra alto y polímeros de aramida, simplificando así la formación de compuestos poliméricos a partir de estos materiales. Sin embargo, debe reconocerse que las ventajas anteriores también se pueden realizar en matrices compuestas más tradicionales, en forma de menores costes de producción y tiempos de fabricación más cortos.

El método para formar compuestos poliméricos de acuerdo con la presente invención comprende combinar una pluralidad de nanoestructuras de carbono y una matriz polimérica. Cada una de las nanoestructuras de carbono incluye una pluralidad de nanotubos de carbono en los que los nanotubos de carbono están ramificados, entrecruzados y comparten paredes comunes entre sí. Debe reconocerse que cada nanotubo de carbono de la pluralidad de nanotubos de carbono no tiene necesariamente las características estructurales anteriores de ramificación, entrecruzamiento y compartición de paredes comunes. Más bien, la pluralidad de nanotubos de carbono en su conjunto posee estas características estructurales. Es decir, en algunas realizaciones, al menos una parte de los nanotubos de carbono están ramificados, y al menos una parte de los nanotubos de carbono están entrecruzados y al menos una parte de los nanotubos de carbono comparten paredes comunes. Las Figuras 1A-1C muestran representaciones ilustrativas de nanotubos de carbono 1-3 que están ramificados, entrecruzados y comparten paredes comunes, respectivamente. Los nanotubos de carbono en las nanoestructuras de carbono se pueden formar ramificándose, entrecruzándose y compartiendo paredes comunes entre sí durante la formación de las nanoestructuras de carbono en un sustrato de crecimiento. Además, durante la formación de las nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de crecimiento, los nanotubos de carbono pueden formarse de manera que sean sustancialmente paralelos entre sí en las nanoestructuras de carbono. Se puede considerar que las nanoestructuras de carbono son un polímero que tiene un nanotubo de carbono como unidad de monómero base que está en alineación paralela con al menos algunos otros nanotubos de carbono. Debe entenderse además que cada nanotubo de carbono en las nanoestructuras de carbono no necesita estar ramificado, reticulado o compartir paredes comunes con otros nanotubos de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos una parte de los nanotubos de carbono en las nanoestructuras de carbono pueden interdigitarse entre sí y/o con nanotubos de carbono ramificados, entrecruzados o de pared común en el resto de la nanoestructura de carbono.

En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono pueden tener una morfología similar a una red que da como resultado que las nanoestructuras de carbono tengan una densidad aparente inicial baja. Las nanoestructuras de carbono producidas pueden tener una densidad aparente inicial que varía entre aproximadamente $0,003 \text{ g/cm}^3$ y aproximadamente $0,015 \text{ g/cm}^3$. La consolidación y el recubrimiento adicionales para producir una escama de nanoestructura de carbono o material similar pueden elevar la densidad aparente inicial a un intervalo entre aproximadamente $0,1 \text{ g/cm}^3$ y aproximadamente $0,15 \text{ g/cm}^3$. En algunas realizaciones, se puede realizar una modificación adicional opcional de las nanoestructuras de carbono para alterar más la densidad aparente y/u otra propiedad de las nanoestructuras de carbono. En algunas realizaciones, la densidad aparente inicial de las nanoestructuras de carbono se puede alterar adicionalmente formando un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono y/o infiltrando el interior de las nanoestructuras de carbono con varios materiales. El recubrimiento de los nanotubos de carbono y/o la infiltración en el interior de las nanoestructuras de carbono también se puede utilizar para adaptar aún más las propiedades de las nanoestructuras de carbono para su uso en diversas aplicaciones. Además, en algunas realizaciones, la formación de un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono puede facilitar deseablemente la manipulación de las nanoestructuras de carbono. Una compactación adicional puede elevar la densidad aparente hasta un límite superior de aproximadamente 1 g/cm^3 , con modificaciones químicas de la nanoestructura de carbono que elevan la densidad aparente hasta un límite superior de aproximadamente $1,2 \text{ g/cm}^3$.

En aspectos de la presente divulgación, los compuestos poliméricos descritos en el presente documento pueden contener nanoestructuras de carbono intactas, o al menos una parte de las nanoestructuras de carbono puede romperse bajo cizallamiento aplicado para formar nanotubos de carbono fracturados, como se describió generalmente anteriormente. Aunque se cree que los compuestos poliméricos que contienen nanotubos de carbono fracturados presentan ventajas particulares, incluidas las indicadas anteriormente, la presente descripción también contempla los compuestos poliméricos que contienen nanoestructuras de carbono intactas. En general, tales compuestos poliméricos pueden incluir una matriz polimérica y una pluralidad de nanoestructuras de carbono dispersas en una matriz polimérica. Por ejemplo, si las nanoestructuras de carbono se dispersan en una matriz polimérica sin aplicar suficiente cizallamiento para romper significativamente las nanoestructuras de carbono, se puede obtener un compuesto polimérico de nanoestructura de carbono. Como se describió anteriormente, dichos compuestos poliméricos pueden mostrar propiedades superiores a los compuestos poliméricos similares que contienen nanotubos

de carbono de un peso comparable. Por ejemplo, la Figura 2 muestra un gráfico de resistividad volumétrica comparativa para un material compuesto de nanoestructura de carbono y un material compuesto de nanotubos de carbono de paredes múltiples. Como se muestra en la Figura 2, se pueden obtener resistividades volumétricas comparables en el material compuesto con un porcentaje tan bajo como 1/4 a 1/5 del porcentaje en peso de nanoestructuras de carbono en relación con los nanotubos de carbono de paredes múltiples. No se cree que los diferentes materiales de la matriz en las muestras compuestas ensayadas tengan un impacto apreciable en sus resistividades volumétricas medidas. En diversas realizaciones, no se cree que el tipo de material de matriz empleado en los compuestos poliméricos descritos en este documento esté particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, matrices termoplásticas, termoendurecibles o elastoméricas, ejemplos ilustrativos de cada una de las cuales se proporcionan a continuación. La Figura 3 muestra una imagen de SEM de un compuesto polimérico ilustrativo que contiene nanoestructuras de carbono intactas encapsuladas en una matriz polimérica.

En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono pueden estar en forma de material en forma de escamas después de ser eliminadas del sustrato de crecimiento sobre el cual se forman inicialmente las nanoestructuras de carbono. Como se usa en este documento, el término "material en forma de escamas" se refiere a una partícula discreta que tiene dimensiones finitas. La Figura 4 muestra una representación ilustrativa de un material en forma de escamas de nanoestructura de carbono después del aislamiento de la nanoestructura de carbono de un sustrato de crecimiento. La estructura 100 en formas de escamas puede tener una primera dimensión 110 que está en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 35 μm de espesor, particularmente de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm de espesor, incluyendo cualquier valor intermedio y cualquier fracción del mismo. La estructura 100 en forma de escamas puede tener una segunda dimensión 120 que está en un intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 750 micrómetros de altura, incluyendo cualquier valor intermedio y cualquier fracción del mismo. La estructura 100 en forma de escamas puede tener una tercera dimensión 130 que solo tiene un tamaño limitado en función de la longitud del sustrato de crecimiento sobre el que se forman inicialmente las nanoestructuras de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el proceso para hacer crecer nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de crecimiento puede tener lugar en una estopa o una mecha de un material a base de fibras de dimensiones que se pueden enrollar. El proceso de crecimiento de la nanoestructura de carbono puede ser continuo y las nanoestructuras de carbono pueden extenderse por toda la longitud de un carrete de fibra. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la tercera dimensión 130 puede estar en un intervalo de aproximadamente 1 m a aproximadamente 10.000 m de ancho. De nuevo, la tercera dimensión 130 puede ser muy larga porque representa la dimensión que corre a lo largo del eje del sustrato de crecimiento sobre el que se forman las nanoestructuras de carbono. La tercera dimensión 130 también se puede reducir a cualquier longitud deseada inferior a 1 m. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la tercera dimensión 130 puede ser del orden de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros, o de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, o de aproximadamente 100 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, o de aproximadamente 500 micrómetros a aproximadamente 1 cm, o de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 100 cm, o de aproximadamente 100 cm a aproximadamente 500 cm, hasta cualquier longitud deseada, incluida cualquier cantidad entre los intervalos enumerados y cualquier fracción de los mismos. Dado que el sustrato de crecimiento sobre el que se forman las nanoestructuras de carbono puede ser bastante grande, se pueden producir nanoestructuras de carbono de peso molecular excepcionalmente alto formando la morfología de tipo polímero de las nanoestructuras de carbono como una capa continua sobre un sustrato de crecimiento adecuado.

Haciendo referencia aún a la Figura 4, la estructura 100 en forma de escamas puede incluir una red de nanotubos de carbono en forma de un polímero de nanotubos de carbono (es decir, un "nanopolímero de carbono") que tiene un peso molecular en un intervalo de aproximadamente 15.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, incluidos todos los valores intermedios y cualquier fracción de los mismos. En algunas realizaciones, el extremo superior del intervalo de peso molecular puede ser incluso mayor, incluyendo aproximadamente 200.000 g/mol, aproximadamente 500.000 g/mol o aproximadamente 1.000.000 g/mol. Los pesos moleculares más altos se pueden asociar con nanoestructuras de carbono que son dimensionalmente largas. En varias realizaciones, el peso molecular también puede ser una función del diámetro predominante de nanotubos de carbono y del número de paredes de nanotubos de carbono presentes dentro de las nanoestructuras de carbono. En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono pueden tener una densidad de entrecruzamiento que varía entre aproximadamente 2 mol/cm³ y aproximadamente 80 mol/cm³. La densidad de entrecruzamiento puede ser una función de la densidad de crecimiento de la nanoestructura de carbono en la superficie del sustrato de crecimiento, así como de las condiciones de crecimiento de la nanoestructura de carbono.

La Figura 5 muestra una imagen de SEM de una nanoestructura de carbono ilustrativa obtenida como un material en forma de escamas. La nanoestructura de carbono mostrada en la Figura 5 existe como una microestructura tridimensional debido al entrelazamiento y entrecruzamiento de sus nanotubos de carbono altamente alineados. La morfología alineada refleja la formación de los nanotubos de carbono en un sustrato de crecimiento en condiciones de crecimiento rápido de nanotubos de carbono (por ejemplo, varios micrómetros por segundo, tal como aproximadamente 2 micrómetros por segundo a aproximadamente 10 micrómetros por segundo), induciendo así un crecimiento de nanotubos de carbono sustancialmente perpendicular al sustrato de crecimiento. Sin estar ligado a ninguna teoría o mecanismo, se cree que la rápida tasa de crecimiento de nanotubos de carbono sobre el sustrato de crecimiento puede contribuir, al menos en parte, a la compleja morfología estructural de la nanoestructura de carbono. Además, la densidad aparente de la nanoestructura de carbono puede modularse hasta cierto punto ajustando las

condiciones de crecimiento de la nanoestructura de carbono, incluyendo, por ejemplo, el cambio de la concentración de partículas de catalizador de nanopartículas de metales de transición que están dispuestas en el sustrato de crecimiento para iniciar el crecimiento del nanotubo de carbono. Los catalizadores de nanopartículas de metales de transición adecuados y las condiciones de crecimiento de la nanoestructura de carbono se divulgan con más detalle a continuación.

Como se discutió anteriormente, se cree que los compuestos poliméricos formados a partir de nanoestructuras de carbono bajo condiciones de cizallamiento aplicadas pueden presentar ventajas particulares para dispersar nanotubos de carbono individualizados en la matriz polimérica. Por lo tanto, los compuestos poliméricos de acuerdo con la presente invención comprenden una matriz polimérica y una pluralidad de nanotubos de carbono fracturados que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica, en la que la pluralidad de nanotubos de carbono fracturados incluye nanotubos de carbono que están ramificados y comparten paredes comunes entre sí. De nuevo, debe reconocerse que cada nanotubo de carbono en la pluralidad de nanotubos de carbono fracturados no necesita necesariamente estar ramificado y compartir paredes comunes, sino que la pluralidad de nanotubos de carbono fracturados en su conjunto posee estas características. Las nanoestructuras de carbono utilizadas para formar los compuestos poliméricos pueden estar en cualquier forma de nanoestructura de carbono descrita en este documento, tal como un material en forma de escamas de nanoestructura de carbono, por ejemplo.

No se cree que la forma de los compuestos poliméricos que contienen los nanotubos de carbono fracturados esté particularmente limitada. En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos pueden tener la forma de una lámina compuesta polimérica. En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos pueden tener la forma de un recubrimiento compuesto sobre un artículo. En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos pueden estar en forma de un filamento compuesto o una pluralidad de filamentos, particularmente filamentos extrudidos. En algunas realizaciones, se pueden producir filamentos compuestos extruyendo una masa fundida de la matriz polimérica y las nanoestructuras de carbono fracturadas después de la aplicación de una fuerza de cizallamiento a las mismas. En algunas realizaciones, se puede producir una pluralidad de filamentos en una estructura bidimensional o tridimensional, tal como una estructura de tejido preimpregnado. En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos pueden estar en forma de un artículo sólido, tal como los producidos mediante tecnologías de moldeo, extrusión o pultrusión.

En algunas realizaciones, una matriz polimérica, tal como un polímero termoplástico ablandado, se puede mezclar con nanoestructuras de carbono bajo cizallamiento aplicado para producir nanotubos de carbono fracturados dispersos por todo el polímero termoplástico. A continuación, en algunas realizaciones, el polímero termoplástico se puede cortar en gránulos y los gránulos se pueden moldear para formar un artículo. En algunas realizaciones, el moldeo de los gránulos para formar un artículo puede tener lugar mediante moldeo por inyección o moldeo por presión. En algunas realizaciones, los gránulos de polímero termoplástico se pueden mezclar con gránulos de polímero que carecen de nanoestructuras de carbono fracturadas antes de someterse al moldeo. Por tanto, la cantidad de nanoestructuras de carbono fracturadas en los compuestos se puede regular fácilmente. La mezcla por cizallamiento de nanoestructuras de carbono con un elastómero o una resina termoendurecible puede tener lugar de manera similar. En cada realización, después de la dispersión de los nanotubos de carbono fracturados en la matriz polimérica, la matriz polimérica puede endurecerse, por ejemplo, después de formar un artículo deseado.

En diversas realizaciones, al menos una parte de los nanotubos de carbono fracturados se puede funcionalizar. Las reacciones adecuadas para funcionalizar nanotubos de carbono resultarán familiares para los expertos en la técnica. Los nanotubos de carbono fracturados pueden funcionalizarse después de su formación a partir de nanoestructuras de carbono bajo cizallamiento aplicado, o las nanoestructuras de carbono pueden funcionalizarse antes de colocarse bajo cizallamiento aplicado, y la funcionalidad introducida se traslada a los nanotubos de carbono fracturados. Los procesos adecuados para funcionalizar los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono suelen ser similares a los que se pueden usar para funcionalizar los nanotubos de carbono individuales y resultarán familiares para una persona con conocimientos ordinarios en la técnica. En diversas realizaciones, las técnicas adecuadas para funcionalizar los nanotubos de carbono de nanoestructuras de carbono pueden incluir, por ejemplo, hacer reaccionar las nanoestructuras de carbono con un oxidante, tal como KMnO_4 , H_2O_2 , HNO_3 o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, al menos una parte de los nanotubos de carbono fracturados se puede unir covalentemente a la matriz polimérica. Tal enlace covalente puede tener lugar a través de grupos funcionales instalados en los nanotubos de carbono fracturados, como se describió anteriormente, o un componente de la matriz polimérica puede reaccionar directamente con los nanotubos de carbono fracturados para formar un enlace covalente con los mismos. La unión covalente entre los nanotubos de carbono fracturados y la matriz polimérica puede resultar en una transmisión más eficaz de sus propiedades beneficiosas al compuesto polimérico.

En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos descritos en el presente documento también pueden incluir un material de fibra incorporado en la matriz polimérica, en el que el material de fibra no está adherido a los nanotubos de carbono fracturados. En algunas realizaciones, el material de fibra puede ser un material de fibra que no esté modificado con nanoestructuras de carbono o nanotubos de carbono. Es decir, en algunas realizaciones, se puede incluir una fibra comercial de vidrio, carbono, cerámica, metal u orgánica (por ejemplo, una fibra de aramida) en los compuestos poliméricos, si se desea. Tales fibras comerciales pueden estar encoladas o no. Por ejemplo, en algunas

realizaciones, puede ser deseable introducir una fibra comercial encolada en un compuesto polimérico que contiene nanotubos de carbono fracturados, si se necesita un refuerzo mecánico u otras mejoras de propiedades de un tipo particular de fibra. Asimismo, en algunas realizaciones, se puede incorporar un material de fibra en porciones de un compuesto polimérico en el que no están presentes nanotubos de carbono fracturados, o se pueden incorporar diferentes concentraciones de un material de fibra en porciones de un compuesto polimérico en el que están presentes nanotubos de carbono fracturados frente a los que no están presentes. En algunas realizaciones, el material de fibra puede ser un material de fibra infundido con nanotubos de carbono.

En algunas realizaciones, se puede introducir un material de fibra en los compuestos poliméricos de forma no intencionada, particularmente como efecto residual de eliminar nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento. Como se describe a continuación, durante la eliminación de nanoestructuras de carbono de un material de fibra, los fragmentos del material de fibra pueden liberarse de la fibra a granel y mezclarse con las nanoestructuras de carbono "libres". Aunque a continuación se describen varios métodos para separar nanoestructuras de carbono de fragmentos de un material de fibra no adherido, los fragmentos residuales del material de fibra también pueden incorporarse en los compuestos poliméricos descritos en este documento, particularmente si no se llevan a cabo operaciones para separar los fragmentos de material de fibra de las nanoestructuras de carbono.

En general, no se cree que la concentración de nanotubos de carbono fracturados en los compuestos poliméricos descritos en este documento sea particularmente limitada, aparte de estar limitada por la cantidad de nanoestructuras de carbono que pueden cortarse eficazmente en una cantidad dada de matriz polimérica. En algunas realizaciones, puede tener lugar un cizallamiento eficaz cuando el compuesto polimérico contiene hasta aproximadamente un 60% en peso de nanoestructuras de carbono. Por consiguiente, en algunas realizaciones, los compuestos poliméricos pueden contener hasta aproximadamente un 60% en peso de nanotubos de carbono fracturados. En realizaciones más particulares, los compuestos poliméricos pueden contener entre aproximadamente un 0,1% y aproximadamente un 15% en peso de nanotubos de carbono fracturados. Dentro del intervalo anterior, se pueden transmitir varias propiedades tales como una conductividad eléctrica mejorada y resistencia mecánica a los compuestos poliméricos a través de los nanotubos de carbono fracturados. En realizaciones aún más particulares, una concentración de nanotubos de carbono fracturados en los compuestos poliméricos puede oscilar entre aproximadamente el 3% y aproximadamente el 6% del compuesto polimérico en peso, o entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 5% del compuesto polimérico en peso, o entre aproximadamente el 2% y aproximadamente el 6% del compuesto polimérico en peso, o entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 10% del compuesto polimérico en peso, o entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 15% del compuesto polimérico en peso.

En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos formados a partir de nanoestructuras de carbono pueden incorporar diferentes cantidades de nanoestructuras de carbono o nanotubos de carbono fracturados en determinadas partes de la matriz polimérica. Es decir, en algunas realizaciones, una concentración de nanoestructuras de carbono o nanotubos de carbono fracturados puede variar en todo el compuesto polimérico en forma de un gradiente. Una concentración de gradiente puede variar a lo largo del compuesto polimérico en un gradiente continuo, de modo que haya un aumento o disminución constante de la concentración en todo el compuesto en una dirección particular, o el gradiente se puede escalonar, de modo que la concentración aumente o disminuya en una forma no continua. En algunas realizaciones, ciertas porciones de los compuestos poliméricos pueden carecer por completo de nanoestructuras de carbono fracturadas. En otras realizaciones, una concentración de nanoestructuras de carbono o nanotubos de carbono fracturados en todo el compuesto polimérico puede ser uniforme.

También se pueden encontrar varios aditivos en o sobre las nanoestructuras de carbono a partir de las cuales se forman los compuestos poliméricos. Los aditivos que pueden estar presentes incluyen, pero no se limitan a, un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono, un material de relleno en el espacio intersticial de las nanoestructuras de carbono, nanopartículas de metales de transición y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, ciertos aditivos se pueden unir covalentemente a al menos una porción de los nanotubos de carbono en al menos algunas de las nanoestructuras de carbono.

En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos descritos en este documento pueden incluir un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono fracturados. El recubrimiento puede diferir en composición de la matriz polimérica del compuesto polimérico. Se pueden aplicar recubrimientos a los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono antes o después de la eliminación de las nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento. La aplicación de un recubrimiento antes de la eliminación de las nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento puede, por ejemplo, proteger los nanotubos de carbono durante el proceso de eliminación o facilitar el proceso de eliminación. En otras realizaciones, se puede aplicar un recubrimiento a los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono después de la eliminación de las nanoestructuras de carbono de sus sustratos de crecimiento. Independientemente de cuándo se aplique el recubrimiento a los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono, el recubrimiento puede continuar y permanecer en los nanotubos de carbono fracturados después de la aplicación de cizallamiento. En algunas realizaciones, el recubrimiento de los nanotubos de carbono fracturados puede incluir, por ejemplo, un recubrimiento metálico o un recubrimiento cerámico. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede unirse covalentemente a los nanotubos de carbono fracturados mediante las técnicas de funcionalización de nanotubos de carbono discutidas anteriormente.

En algunas u otras realizaciones, puede haber un relleno u otro material aditivo presente en al menos el espacio intersticial entre los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono (es decir, en el interior de las nanoestructuras de carbono). El material aditivo puede estar presente solo o en combinación con un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono de las nanoestructuras de carbono. Cuando se utiliza en combinación con un recubrimiento, el material aditivo también puede ubicarse en el exterior de las nanoestructuras de carbono dentro del recubrimiento, además de ubicarse dentro del espacio intersticial de las nanoestructuras de carbono. La introducción de un material aditivo dentro del espacio intersticial de las nanoestructuras de carbono o en cualquier otro lugar dentro de las nanoestructuras de carbono puede dar como resultado una modificación adicional de las propiedades de las nanoestructuras de carbono. Sin limitación, la inclusión de un material aditivo dentro de las nanoestructuras de carbono puede resultar en la modificación de la densidad de la nanoestructura de carbono, las propiedades térmicas, las propiedades espectroscópicas, la resistencia mecánica y similares. No se cree que los nanotubos de carbono individuales o agrupados sean capaces de transportar un material aditivo de una manera similar, ya que carecen de un espacio intersticial permanente en el exterior del nanotubo para contener el material aditivo. Aunque hay un espacio vacío en el interior del nanotubo de carbono, se cree que es muy difícil o imposible colocar un material aditivo en esa ubicación.

En varias realizaciones, un aditivo asociado con las nanoestructuras de carbono puede dispersarse en una matriz polimérica bajo cizallamiento aplicado. Es decir, a medida que las nanoestructuras de carbono se someten a cizallamiento, el aditivo puede liberarse en la matriz polimérica y sufrir dispersión. Sin embargo, en algunas realizaciones, ciertos aditivos pueden permanecer asociados con los nanotubos de carbono fracturados sin ser liberados. Por ejemplo, algunos recubrimientos de los nanotubos de carbono pueden no liberarse y dispersarse en la matriz polimérica, mientras que otros tipos de recubrimientos pueden liberarse. De manera similar, es posible que los aditivos unidos covalentemente no se liberen fácilmente en la matriz polimérica tras el cizallamiento.

En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono pueden contener una pluralidad de nanopartículas de metales de transición, en las que las nanopartículas de metales de transición pueden representar un catalizador que se usó para sintetizar las nanoestructuras de carbono. En algunas realizaciones, las nanopartículas de metales de transición se pueden recubrir con un recubrimiento antiadhesivo que limita su adherencia a un sustrato de crecimiento o la nanoestructura de carbono a un sustrato de crecimiento, como se muestra en la Figura 7. Los recubrimientos antiadhesivos adecuados se discuten con más detalle a continuación. En varias realizaciones, el recubrimiento antiadhesivo se puede realizar junto con las nanopartículas de metales de transición a medida que las nanoestructuras de carbono y las nanopartículas de metales de transición se eliminan de un sustrato de crecimiento. En otras realizaciones, el recubrimiento antiadhesivo se puede eliminar de las nanopartículas de metales de transición antes o después de que se incorporen a las nanoestructuras de carbono. En otras realizaciones más, las nanopartículas de metales de transición pueden incorporarse inicialmente en las nanoestructuras de carbono y luego eliminarse posteriormente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos una parte de las nanopartículas de metales de transición se puede eliminar de las nanoestructuras de carbono tratando las nanoestructuras de carbono con un ácido mineral.

En varias realizaciones, la matriz polimérica de los compuestos poliméricos descritos en este documento puede ser un polímero termoplástico. Los polímeros termoplásticos adecuados pueden incluir, por ejemplo, polipropilenos, polietilenos, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, polímeros de aramida, poliamida-imidas, poliimidas, polieterimidas, polietertercetonas y sulfuros de polifenileno. En algunas realizaciones, los compuestos poliméricos divulgados en este documento pueden emplear un polímero termoplástico tal como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, poliacrilonitrilo, polietilenimina y sus copolímeros. En algunas de tales realizaciones, el polímero termoplástico puede ser un termoplástico de gama baja tal como, por ejemplo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), un policarbonato, un nailon o cualquier combinación de los mismos. Las técnicas para mezclar el polímero termoplástico y las nanoestructuras de carbono pueden incluir, por ejemplo, impregnación por fusión, impregnación con disolvente, impregnación en polvo y similares.

En varias realizaciones, la matriz polimérica de los compuestos poliméricos descritos en este documento puede ser un polímero termoendurecible, también conocido como polímero de resina termoendurecible o simplemente una resina termoendurecible. Las resinas termoendurecibles adecuadas pueden incluir, por ejemplo, poliésteres de tipo ftálico/maleico, polímeros de éster de vinilo, epóxicos, compuestos fenólicos, cianatos, siliconas, uretanos, bismaleimidas y poliimidas nálicas con extremo protegido (por ejemplo, PMR-15). Las nanoestructuras de carbono se pueden dispersar en una resina termoendurecible usando cualquier técnica adecuada, y la resina termoendurecible se puede curar posteriormente hasta un polímero endurecido. Las técnicas adecuadas de procesamiento de compuestos poliméricos para resinas termoendurecibles pueden incluir, por ejemplo, laminado de fibras, moldeo por transferencia de resina, devanado en húmedo, moldeo por transferencia de resina asistido por vacío y fabricación de impregnados previos.

En diversas realizaciones, los elastómeros adecuados para su uso en los compuestos poliméricos descritos en este documento pueden incluir, por ejemplo: (1) cauchos insaturados; (a) poliisopreno natural: (i) caucho natural de cis-1,4-poliisopreno y (ii) trans-1,4-poliisopreno; (b) poliisopreno sintético; (c) polibutadieno; (d) caucho de cloropreno, tal como policloropreno (incluyendo NEOPRENO, BAYPREN y similares); (e) caucho butílico (copolímero de isobutileno e

isopreno); (f) cauchos de butilo halogenados; (g) caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno y butadieno); (h) caucho de nitrilo (copolímero de butadieno y acrilonitrilo); e (i) cauchos de nitrilo hidrogenados (incluidos THERBAN y ZETPOL); y (2) cauchos saturados; (a) caucho de etileno propileno, un copolímero de etileno y propileno (EPM) y caucho de etileno propileno dieno, un terpolímero de etileno, propileno y un componente dieno (EPDM); (b) caucho de epiclorhidrina (ECO); (c) caucho poliacrílico; (d) caucho de silicona; (e) caucho de fluorosilicona; (f) fluoroelastómeros (incluidos VITON, TECNOFLON, FLUOREL y DAI-EL); (g) perfluoroelastómeros (incluidos TECNOFLON PFR, KALREZ, CHEMRAZ y PERLAST); (h) amidas del bloque de poliéter (PEBA); (i) polietileno clorosulfonado, tal como HYPALON; y (j) etileno-acetato de vinilo (EVA).

En diversas realizaciones, los compuestos poliméricos descritos en el presente documento se pueden preparar mediante métodos que incluyen combinar una pluralidad de nanoestructuras de carbono y una matriz polimérica, y dispersar las nanoestructuras de carbono en la matriz polimérica bajo cizallamiento aplicado. El cizallamiento aplicado rompe los enlaces cruzados entre los nanotubos de carbono para formar una pluralidad de nanotubos de carbono fracturados que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica. La pluralidad de nanotubos de carbono fracturados contiene nanotubos de carbono que están ramificados y comparten paredes comunes entre sí.

En algunas realizaciones, el cizallamiento aplicado puede romper completamente las nanoestructuras de carbono, de modo que los compuestos poliméricos resultantes contienen solo nanotubos de carbono fracturados. En otras realizaciones, la descomposición de las nanoestructuras de carbono puede ser incompleta, de modo que los compuestos poliméricos resultantes contienen una mezcla de nanotubos de carbono fracturados y nanoestructuras de carbono intactas.

En algunas realizaciones, los métodos descritos en el presente documento pueden incluir además el endurecimiento de la matriz polimérica después de dispersar los nanotubos de carbono fracturados como entidades individuales en la misma. Para una matriz termoplástica, el endurecimiento puede implicar enfriar la matriz termoplástica por debajo de su temperatura de transición vítrea. Para una resina termoendurecible, el endurecimiento puede implicar curar la resina termoendurecible para formar un polímero.

En algunas realizaciones, los métodos descritos en el presente documento pueden incluir además incorporar un material de fibra en la matriz polimérica. No se cree que el tipo de material de fibra esté particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, fibras de vidrio, cerámica, carbono, metal o aramida. En algunas realizaciones, el material de fibra puede ser un material de fibra comercial encolado o no encolado. En otras realizaciones, el material de fibra puede ser un material de fibra infundido con nanoestructura de carbono. Las técnicas adecuadas para incorporar un material de fibra en la matriz polimérica pueden incluir, por ejemplo, mezcla, apilamiento y similares.

Aunque las realizaciones anteriores se han descrito con referencia a compuestos poliméricos, se debe reconocer que la presente descripción también contempla otros tipos de materiales compuestos. En algunas realizaciones, como alternativa a las matrices poliméricas, los materiales compuestos descritos en este documento pueden contener una matriz cerámica, una matriz de carbono o una matriz metálica.

En algunas realizaciones, los métodos descritos en el presente documento pueden incluir además la formación de nanoestructuras de carbono en un sustrato de crecimiento y la eliminación de las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento antes de combinar las nanoestructuras de carbono con la matriz polimérica. La producción de nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de crecimiento y la posterior eliminación del mismo mediante diversas técnicas se describen ahora con más detalle a continuación.

En algunas realizaciones, los procesos descritos en el presente documento pueden incluir la preparación de nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de crecimiento con una o más disposiciones para la eliminación de las nanoestructuras de carbono una vez que se completa la síntesis de las nanoestructuras de carbono. La provisión o provisiones para eliminar las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento pueden incluir una o más técnicas seleccionadas del grupo que consiste en: (i) proporcionar un recubrimiento antiadhesivo sobre el sustrato de crecimiento, (ii) proporcionar un recubrimiento antiadhesivo en un catalizador de nanopartículas de metal de transición empleado en la síntesis de nanoestructuras de carbono, (iii) proporcionar un catalizador de nanopartículas de metal de transición con un contraíón que graba el sustrato de crecimiento, debilitando así la adherencia de las nanoestructuras de carbono al sustrato de crecimiento, y (iv) realizando una operación de grabado después de que se completa la síntesis de nanoestructuras de carbono para debilitar la adherencia de las nanoestructuras de carbono al sustrato de crecimiento. También se pueden utilizar combinaciones de estas técnicas. En combinación con estas técnicas, se pueden llevar a cabo diversas operaciones de cizallamiento con fluidos o cizallamiento mecánico para afectar la eliminación de la nanoestructura de carbono del sustrato de crecimiento.

En algunas realizaciones, los procesos divulgados en este documento pueden incluir la eliminación de nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento. En algunas realizaciones, la eliminación de nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento puede incluir el uso de un líquido o gas a alta presión para separar las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento, la separación de los contaminantes derivados del sustrato de crecimiento (por ejemplo, sustrato de crecimiento fragmentado) de las nanoestructuras de carbono, la recolección de las nanoestructuras de carbono con aire o de un medio líquido con la ayuda de un medio filtrante, y el aislamiento de las

nanoestructuras de carbono del medio filtrante. En diversas realizaciones, la separación de los contaminantes derivados del sustrato de crecimiento de las nanoestructuras de carbono puede tener lugar mediante una técnica seleccionada del grupo que consiste en filtrado ciclónico, separación por densidad, separación basada en tamaño y cualquier combinación de los mismos. Los procesos anteriores se describen con más detalle a continuación.

La Figura 6 muestra un diagrama de flujo de un proceso 400 ilustrativo de crecimiento de nanoestructuras de carbono, que emplea un ejemplo de sustrato 410 de crecimiento de vidrio o cerámico. Debe entenderse que la elección de un sustrato de crecimiento de vidrio o cerámico es solamente un ejemplo, y el sustrato también puede ser metal, un polímero orgánico (por ejemplo, aramida), fibra de basalto o carbono, por ejemplo. En algunas realizaciones, el sustrato de crecimiento puede ser un material de fibra de dimensiones enrolladas, lo que permite que la formación de las nanoestructuras de carbono tenga lugar de forma continua sobre el sustrato de crecimiento a medida que el sustrato de crecimiento se transporta desde una primera ubicación a una segunda ubicación. El proceso 400 de crecimiento de nanoestructura de carbono puede emplear sustratos de crecimiento en una variedad de formas tales como fibras, estopas, hilos, telas tejidas y no tejidas, láminas, cintas, correas y similares. Por conveniencia en síntesis continuas, las estopas e hilos son materiales de fibra particularmente convenientes.

Haciendo referencia aún a la Figura 6, tal material de fibra puede dosificarse desde una fileta de distribución en la operación 420 y entregarse a una estación de desencolado opcional en la operación 430. El desencolado se lleva a cabo normalmente cuando se preparan materiales de fibra infundidos en nanoestructuras de carbono con el fin de incrementar el grado de infusión de las nanoestructuras de carbono al material de fibra. Sin embargo, al preparar nanoestructuras de carbono aisladas, se puede omitir la operación 430 de desencolado, por ejemplo, si el encolado promueve un menor grado de adhesión del catalizador de nanopartículas de metal de transición y/o nanoestructuras de carbono al sustrato de crecimiento, facilitando así la eliminación de la nanoestructura de carbono. Numerosas composiciones de encolado asociadas con sustratos de fibra pueden contener aglutinantes y agentes de acoplamiento que principalmente proporcionan efectos antiabrasivos, pero típicamente no exhiben una adhesión excepcional a la superficie de la fibra. Por lo tanto, la formación de nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de crecimiento en presencia de un encolado puede promover realmente el aislamiento posterior de las nanoestructuras de carbono en algunas realizaciones. Por esta razón, puede ser beneficioso omitir la operación 430 de desencolado, en algunas realizaciones.

En algunas realizaciones, puede tener lugar una aplicación de recubrimiento adicional en la operación 440. Los recubrimientos adicionales que se pueden aplicar en la operación 440 incluyen, por ejemplo, cerámica coloidal, vidrio, silanos o siloxanos que pueden disminuir la adhesión del catalizador y/o de la nanoestructura de carbono al sustrato de crecimiento. En algunas realizaciones, la combinación de un encolado y el recubrimiento adicional puede proporcionar un recubrimiento antiadhesivo que puede promover la eliminación de las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento. En algunas realizaciones, el encolado solo puede proporcionar suficientes propiedades antiadhesivas para facilitar la eliminación de la nanoestructura de carbono del sustrato de crecimiento, como se discutió anteriormente. En algunas realizaciones, el recubrimiento adicional proporcionado en la operación 440 solo puede proporcionar suficientes propiedades antiadhesivas para facilitar la eliminación de la nanoestructura de carbono del sustrato de crecimiento. En otras realizaciones más, ni el encolado ni el recubrimiento adicional, ya sea solos o en combinación, proporcionan suficientes propiedades antiadhesivas para facilitar la eliminación de la nanoestructura de carbono. En tales realizaciones, se puede lograr una menor adhesión de las nanoestructuras de carbono al sustrato de crecimiento mediante una elección juiciosa de las nanopartículas de metales de transición utilizadas para promover el crecimiento de las nanoestructuras de carbono sobre el sustrato de crecimiento. Específicamente, en algunas de tales realizaciones, la operación 450 puede emplear un catalizador que se elige específicamente por sus malas características adhesivas.

Con referencia aún a la Figura 6, después de la operación 430 opcional de desencolado y la operación 440 opcional de recubrimiento, el catalizador se aplica al sustrato de crecimiento en la operación 450, y el crecimiento de la nanoestructura de carbono se ve afectado a través de un proceso CVD de cavidad pequeña en la operación 460. El sustrato de crecimiento infundido en la nanoestructura de carbono (es decir, un material de fibra infundido en la nanoestructura de carbono) se puede enrollar para su almacenamiento y posterior eliminación de la nanoestructura de carbono o se puede llevar inmediatamente a un proceso de aislamiento de nanoestructura de carbono empleando un recolector, tal como se indica en la operación 470.

En algunas realizaciones, el sustrato de crecimiento se puede modificar para promover la eliminación de nanoestructuras de carbono del mismo. En algunas realizaciones, el sustrato de crecimiento usado para producir nanoestructuras de carbono se puede modificar para incluir un recubrimiento antiadhesivo que limita la adherencia de las nanoestructuras de carbono al sustrato de crecimiento. El recubrimiento antiadhesivo puede incluir un encolado que se aplica comercialmente al sustrato de crecimiento, o el recubrimiento antiadhesivo se puede aplicar después de recibir el sustrato de crecimiento. En algunas realizaciones, se puede eliminar un encolado del sustrato de crecimiento antes de aplicar un recubrimiento antiadhesivo. En otras realizaciones, se puede aplicar un encolado a un sustrato de crecimiento en el que está presente un encolado.

En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono se pueden hacer crecer sobre el sustrato de crecimiento a partir de un catalizador que incluye una pluralidad de nanopartículas de metales de transición, como se describe

generalmente a continuación. En algunas realizaciones, un modo de aplicación del catalizador sobre el sustrato de crecimiento puede ser a través de la adsorción de partículas, tal como mediante la aplicación directa del catalizador usando una deposición basada en un precursor líquido o coloidal. Los catalizadores de nanopartículas de metal de transición adecuados pueden incluir cualquier metal de transición del bloque d o sal de metal de transición del bloque d. En algunas realizaciones, se puede aplicar una sal de metal de transición al sustrato de crecimiento sin tratamientos térmicos. En otras realizaciones, una sal de un metal de transición se puede convertir en un metal de transición de valencia cero sobre el sustrato de crecimiento mediante un tratamiento térmico.

En algunas realizaciones, las nanopartículas de metales de transición se pueden recubrir con un recubrimiento antiadhesivo que limita su adherencia al sustrato de crecimiento. Como se discutió anteriormente, recubrir las nanopartículas de metales de transición con un recubrimiento antiadhesivo también puede promover la eliminación de las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento después de la síntesis de las nanoestructuras de carbono. Los recubrimientos antiadhesivos adecuados para usar junto con el recubrimiento de las nanopartículas de metales de transición pueden incluir los mismos recubrimientos antiadhesivos usados para recubrir el sustrato de crecimiento. La Figura 7 muestra un esquema ilustrativo de una nanopartícula de metal de transición recubierta con una capa antiadhesiva. Como se muestra en la Figura 7, el catalizador 500 recubierto puede incluir la partícula 510 del catalizador central recubierta con una capa 520 antiadhesiva. En algunas realizaciones, se pueden usar soluciones de nanopartículas coloidales en las que una capa exterior alrededor de la nanopartícula promueve la adhesión del sustrato de crecimiento a la nanopartícula pero desalienta la adhesión de la nanoestructura de carbono a la nanopartícula, lo que limita la adherencia de las nanoestructuras de carbono al sustrato de crecimiento.

La Figura 8 muestra un diagrama de flujo de un proceso ilustrativo para aislar nanoestructuras de carbono de un sustrato de crecimiento. Como se muestra en la Figura 8, el proceso 600 comienza con una fibra infundida en una nanoestructura de carbono que se proporciona en la operación 610. Los sustratos de crecimiento no fibrosos sobre los que se ha hecho crecer una nanoestructura de carbono pueden usarse de una manera similar. El cizallamiento con fluido se puede realizar en la operación 620 usando un gas o un líquido para lograr la eliminación de las nanoestructuras de carbono del material de fibra. En algunos casos, el cizallamiento con fluido puede dar como resultado que al menos una parte del material de fibra se libere de la fibra a granel y se incorpore con la nanoestructura de carbono libre, sin que se adhiera a la misma. Si es necesario, en la operación 630, la nanoestructura de carbono liberada puede someterse a una filtración ciclónica/a través de un medio para eliminar los fragmentos de material de fibra no adheridos. También se pueden usar técnicas de separación basadas en densidad o basadas en tamaño para lograr la separación de las nanoestructuras de carbono del material de fibra no adherido. En el caso de cizallamiento con gas, la nanoestructura de carbono se puede recolectar en forma seca en un medio filtrante en la operación 645. El material en forma de escamas seco resultante recolectado en la operación 645 puede someterse a cualquier purificación química o térmica adicional opcional, como se describe más adelante en la Figura 8. En el caso de cizallamiento con líquido, el líquido se puede recoger en la operación 640, y la separación de la nanoestructura de carbono del líquido puede tener lugar en la operación 650, produciendo finalmente un material en forma de escamas seco en la operación 660. El material en forma de escamas de nanoestructura de carbono aislado en la operación 660 puede ser similar al producido en la operación 645. Después de aislar el material en forma de escamas de la nanoestructura de carbono en la operación 660, puede estar listo para el empaque y/o almacenamiento en la operación 695. En los procesos que emplean cizallamiento con gas para eliminar la nanoestructura de carbono, las nanoestructuras de carbono se pueden recoger en seco en un filtro en la operación 645. Antes del empaque y/o almacenamiento en la operación 695, el producto crudo formado por cualquiera de las técnicas de cizallamiento puede someterse a una purificación química y/o térmica opcional en la operación 670. Estos procesos de purificación pueden ser similares a los realizados al purificar nanotubos de carbono tradicionales. A modo de ejemplo, la purificación realizada en la operación 670 puede implicar la eliminación de un catalizador usado para afectar el crecimiento de la nanoestructura de carbono, tal como, por ejemplo, mediante el tratamiento con bromo líquido. Un experto en la materia puede imaginar otras técnicas de purificación.

Con referencia aún a la Figura 8, las nanoestructuras de carbono producidas por cualquiera de las técnicas de cizallamiento pueden someterse a un procesamiento adicional mediante corte o esponjamiento en la operación 680. Dicho corte y esponjado puede implicar molienda mecánica de bolas, trituración, mezcla, procesos químicos o cualquier combinación de los mismos. Además, opcionalmente, en la operación 690, las nanoestructuras de carbono se pueden funcionalizar adicionalmente usando cualquier técnica en la que los nanotubos de carbono se modifiquen o funcionalicen normalmente. Las técnicas de funcionalización adecuadas en la operación 690 pueden incluir, por ejemplo, procesamiento con plasma, grabado químico y similares. La funcionalización de las nanoestructuras de carbono de esta manera puede producir asas de grupos funcionales químicos que pueden usarse para modificaciones adicionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede emplear un grabado químico para formar grupos de ácido carboxílico en las nanoestructuras de carbono que se pueden usar para provocar la unión covalente a cualquier número de entidades adicionales que incluyen, por ejemplo, el material de matriz de un material compuesto. En este sentido, una nanoestructura de carbono funcionalizada puede proporcionar un material de refuerzo superior en una matriz compuesta, ya que puede proporcionar múltiples sitios para la unión covalente al material de la matriz del compuesto en todas las dimensiones, o proporcionar una fuente de nanotubos de carbono fracturados que también pueden hacer lo mismo.

Además de facilitar la unión covalente de nanoestructuras de carbono a la matriz de un material compuesto, la

funcionalización de nanoestructuras de carbono también puede permitir que otros grupos se unan covalentemente a las nanoestructuras de carbono. En algunas realizaciones, el acceso a otras entidades unidas covalentemente tales como sintéticos o biopolímeros se puede realizar mediante asas de grupos funcionales producidas en la funcionalización de la nanoestructura de carbono posterior al procesamiento. Por ejemplo, las nanoestructuras de carbono se pueden unir al polietilenglicol (por ejemplo, a través de enlaces éster formados a partir de grupos de ácido carboxílico en las nanoestructuras de carbono) para proporcionar nanoestructuras de carbono PEGilado, que pueden conferir una mejor solubilidad en agua a las nanoestructuras de carbono. En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono pueden proporcionar una plataforma para la unión covalente a biomoléculas para facilitar la fabricación de biosensores. En este sentido, las nanoestructuras de carbono pueden proporcionar vías de percolación eléctrica mejoradas para mejorar la sensibilidad de detección en relación con otros biosensores basados en nanotubos de carbono que emplean nanotubos de carbono individualizados o incluso bosques de nanotubos de carbono convencionales. Las biomoléculas de interés para el desarrollo de sensores pueden incluir, por ejemplo, péptidos, proteínas, enzimas, carbohidratos, glicoproteínas, ADN, ARN y similares.

La Figura 9 muestra un esquema ilustrativo que desarrolla más el proceso demostrado en la Figura 8. Como se ilustra en el proceso 700 de la Figura 9, un único carrete o varios carretes de un sustrato de tipo fibra cargado de nanoestructuras de carbono se alimenta en la operación 710 a la cámara 712 de eliminación usando un sistema de extracción y recogida. La eliminación de las nanoestructuras de carbono del sustrato tipo fibra puede verse afectada con una o varias herramientas 714 de fuente de aire presurizado, tales como una cuchilla de aire o una boquilla de aire en la operación 720. Tales herramientas de fuente de aire pueden colocarse generalmente perpendiculares al carrete o carretes, y el aire puede dirigirse luego sobre el sustrato de tipo fibra que porta las nanoestructuras de carbono. En algunas realizaciones, la herramienta de fuente de aire puede ser estacionaria, mientras que en otras realizaciones, la herramienta de fuente de aire puede moverse. En las formas de realización en las que la herramienta de fuente de aire es móvil, puede configurarse para oscilar con respecto a la superficie del sustrato de tipo fibra para mejorar la eficacia de eliminación. Tras el impacto del aire, pueden extenderse estopas de fibras y otros sustratos del tipo de fibras agrupadas, exponiendo así una superficie adicional sobre el sustrato y mejorando la eliminación de las nanoestructuras de carbono, evitando al mismo tiempo ventajosamente el contacto mecánico. En algunas realizaciones, la integridad del sustrato puede ser suficiente para reciclar el sustrato en un ciclo continuo de síntesis y eliminación de nanoestructuras de carbono. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el sustrato puede tener la forma de una correa o un bucle en el que las nanoestructuras de carbono se sintetizan en el sustrato, posteriormente se eliminan más adelante y luego se reciclan para el crecimiento adicional de nuevas nanoestructuras de carbono en el lugar en el que las nanoestructuras de carbono originales se eliminaron. En algunas realizaciones, la eliminación de las nanoestructuras de carbono originales puede resultar en la eliminación del tratamiento superficial que facilitó la eliminación de la nanoestructura de carbono. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el sustrato se puede modificar de nuevo después de la eliminación de las nanoestructuras de carbono originales para promover la eliminación de las nuevas nanoestructuras de carbono, como se realiza generalmente de acuerdo con las técnicas de modificación de superficie descritas en el presente documento. El tratamiento de superficie realizado en el sustrato después de que se eliminan las nanoestructuras de carbono originales puede ser el mismo o diferente que el tratamiento de superficie original.

En algunas realizaciones, la integridad del sustrato puede verse comprometida durante la eliminación de la nanoestructura de carbono, y al menos una parte del sustrato puede mezclarse con las nanoestructuras de carbono mientras ya no se adhiere a las mismas. Con referencia aún a la Figura 9, el sustrato fragmentado que se ha mezclado con las nanoestructuras de carbono aisladas puede eliminarse en la operación 730. En la Figura 9, la operación 730 se representa teniendo lugar por filtración ciclónica, pero puede usarse cualquier técnica de separación de sólidos adecuada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede realizar tamizado, sedimentación diferencial u otras separaciones basadas en el tamaño. En otras realizaciones, se pueden realizar separaciones basadas en densidad. En otras realizaciones más, puede usarse una reacción química, al menos en parte, para afectar la separación de las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento que no está adherido a las nanoestructuras de carbono. Aunque la Figura 9 ha representado una única filtración ciclónica, se pueden usar múltiples técnicas de filtración ciclónica y al vacío en serie, en paralelo o cualquier combinación de las mismas para eliminar el sustrato de crecimiento fragmentado residual de las nanoestructuras de carbono. Tales técnicas pueden emplear múltiples etapas de medios filtrantes y/o tasas de filtración para capturar selectivamente el sustrato de crecimiento fragmentado mientras permiten que las nanoestructuras de carbono pasen a un recipiente de recolección. Las nanoestructuras de carbono resultantes se pueden recoger en seco en la operación 740 o como lodo húmedo en la operación 750. En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono se pueden procesar directamente después de la eliminación del sustrato de crecimiento fragmentado en la operación 730 y empaquetarse en un recipiente de almacenamiento o contenedor para envío en la operación 760 de empaque. De lo contrario, el empaque puede seguir a la operación 740 de recolección en seco o la operación 750 de recolección húmeda.

En las realizaciones en las que se emplea el procesamiento húmedo, las nanoestructuras de carbono se pueden mezclar y capturar en una solución que contenga aproximadamente 1% a aproximadamente 40% de disolvente en agua y pasar a través de un filtro o mecanismo de separación similar para separar la nanoestructura de carbono de la solución de agua/disolvente. Las nanoestructuras de carbono separadas resultantes se pueden secar y empaquetar o almacenar "húmedas" como una dispersión en una fase fluida. Se ha observado que, a diferencia de las soluciones o dispersiones individualizadas de nanotubos de carbono, las nanoestructuras de carbono pueden formar

ventajosamente dispersiones estables. En algunas realizaciones, se pueden conseguir dispersiones estables en ausencia de tensioactivos estabilizantes, incluso con agua como disolvente. En algunas u otras realizaciones, se puede usar un disolvente en combinación con agua durante el procesamiento en húmedo. Los disolventes adecuados para su uso junto con el procesamiento húmedo pueden incluir, pero no se limitan a, isopropanol (IPA), etanol, metanol y agua.

En varias realizaciones, la CNS descrita en este documento puede eliminarse del sustrato de crecimiento en forma intacta mediante una acción de cizallamiento impartida en la CNS mediante un medio fluido dirigido y enfocado o contacto mecánico. Como alternativa al cizallamiento con fluidos, se puede utilizar cizallamiento mecánico para eliminar la nanoestructura de carbono del sustrato de crecimiento en algunas realizaciones. La Figura 10 muestra un esquema ilustrativo que demuestra cómo se puede usar el cizallamiento mecánico para eliminar una nanoestructura de carbono y un catalizador de nanopartículas de metal de transición de un sustrato de crecimiento. Como se muestra en la Figura 10, el proceso 800 de eliminación de nanoestructuras de carbono puede emplear la fuerza 810 de cizallamiento mecánico para eliminar tanto la nanoestructura de carbono como el catalizador de nanopartículas de metal de transición del sustrato 830 de crecimiento como entidad 820 monolítica. En algunas de tales realizaciones, el encolado y/o los recubrimientos antiadhesivos adicionales pueden emplearse para limitar la adhesión de nanoestructura de carbono y/o nanopartículas al sustrato de crecimiento, permitiendo así el cizallamiento mecánico u otro tipo de fuerza de cizallamiento para facilitar la eliminación de la nanoestructura de carbono del sustrato de crecimiento. En algunas realizaciones, se puede proporcionar cizallamiento mecánico triturando la fibra infundida con nanoestructuras de carbono con hielo seco.

Como otra alternativa al cizallamiento con fluidos, en algunas realizaciones, se puede utilizar la sonicación para eliminar las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento.

En algunas realizaciones, las nanoestructuras de carbono se pueden eliminar del sustrato de crecimiento sin eliminar sustancialmente el catalizador de nanopartículas de metal de transición. La Figura 11 muestra un esquema ilustrativo que demuestra el proceso 900 de eliminación de nanoestructura de carbono en el que se puede aislar una nanoestructura de carbono de un sustrato de crecimiento sin un catalizador de nanopartículas de metal de transición. Como se muestra en la Figura 11, la nanoestructura 940 de carbono puede cultivarse en el sustrato 920 de crecimiento usando un catalizador 910 de nanopartículas de metal de transición implantado. A continuación, la eliminación 930 por cizallamiento de la nanoestructura 940 de carbono deja al catalizador 910 de nanopartículas de metal de transición detrás del sustrato 920 de crecimiento. En algunas de tales realizaciones, un catalizador en capas puede promover la adhesión a la superficie del sustrato, al tiempo que disminuye la adhesión de la nanoestructura de carbono a la nanopartícula.

Aunque las Figuras 10 y 11 han representado que el crecimiento de la nanoestructura de carbono tiene lugar con el crecimiento basal del catalizador, el experto en la técnica reconocerá que son posibles otras formas mecanicistas de crecimiento de la nanoestructura de carbono. Por ejemplo, el crecimiento de la nanoestructura de carbono también puede tener lugar de manera que el catalizador se encuentre distal al sustrato de crecimiento en la superficie de la nanoestructura de carbono (es decir, el crecimiento de la punta) o en algún lugar entre el crecimiento de la punta y el crecimiento basal. En algunas realizaciones, se puede seleccionar un crecimiento predominantemente basal para ayudar en la eliminación de la nanoestructura de carbono del sustrato de crecimiento.

En realizaciones alternativas, la eliminación de las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento puede tener lugar mediante un proceso distinto al cizallamiento con fluidos o cizallamiento mecánico. En algunas realizaciones, el ataque químico se puede utilizar para eliminar las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento. En algunas realizaciones, el catalizador de nanopartículas de metal de transición usado para promover el crecimiento de la nanoestructura de carbono puede ser una sal de un metal de transición que contiene un anión que se selecciona para grabar el sustrato de crecimiento, facilitando así la eliminación de las nanoestructuras de carbono. Los aniones de grabado adecuados pueden incluir, por ejemplo, cloruros, sulfatos, nitratos, nitritos y fluoruros. En algunas u otras realizaciones, se puede emplear un ataque químico independientemente de la elección del catalizador. Por ejemplo, cuando se emplea un sustrato de vidrio, se puede usar un grabado con fluoruro de hidrógeno para debilitar la adherencia de las nanoestructuras de carbono y/o el catalizador de nanopartículas de metal de transición al sustrato.

Las nanoestructuras de carbono divulgadas en el presente documento comprenden nanotubos de carbono (CNT) en una red que tiene una morfología estructural compleja, que se ha descrito con más detalle anteriormente. Sin estar ligado a ninguna teoría o mecanismo, se cree que esta morfología estructural compleja resulta de la preparación de las nanoestructuras de carbono sobre un sustrato en condiciones de crecimiento CNT que producen una tasa de crecimiento rápida del orden de varias micrómetros por segundo. La rápida tasa de crecimiento de los CNT, junto con la proximidad de los CNT entre sí, puede conferir los motivos observados de ramificación, entrecruzamiento y pared compartida a los CNT. En la discusión que sigue, se divulgan técnicas para producir nanoestructuras de carbono unidas a un sustrato de fibra. Por simplicidad, la discusión puede referirse a nanoestructuras de carbono dispuestas en el sustrato indistintamente como CNT, ya que los CNT representan el principal componente estructural de las nanoestructuras de carbono.

En algunas realizaciones, los procesos divulgados en este documento se pueden aplicar a materiales de fibra naciente

generados de novo antes, o en lugar de, la aplicación de una solución de encolado típica al material de fibra. Alternativamente, los procesos divulgados en este documento pueden utilizar un material de fibra comercial, por ejemplo, una estopa, que ya tiene un encolado aplicado a su superficie. En tales realizaciones, el encolado puede eliminarse para proporcionar una interfaz directa entre el material de fibra y la nanoestructura de carbono sintetizada, aunque un catalizador de nanopartículas de metal de transición puede servir como un enlazador intermedio entre los dos. Después de la síntesis de la nanoestructura de carbono, se pueden aplicar más agentes de encolado al material de fibra según se desee. Con el fin de aislar la nanoestructura de carbono, se puede emplear cualquiera de los encolados o recubrimientos mencionados anteriormente para facilitar el proceso de aislamiento. Los sustratos igualmente adecuados para formar una nanoestructura de carbono incluyen cintas, láminas e incluso formas tridimensionales que se pueden usar para proporcionar un producto de nanoestructura de carbono conformado. Los procesos descritos en este documento permiten la producción continua de CNT que componen la red de nanoestructura de carbono que tiene una longitud y distribución uniformes a lo largo de tramos de estopa, cintas, telas y otras estructuras tejidas en 3D que se pueden enrollar.

Como se usa en el presente documento, el término "material de fibra" se refiere a cualquier material que tenga fibra como su componente estructural elemental. El término abarca fibras, filamentos, hilos, estopas, cintas, telas tejidas y no tejidas, capas, esteras y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "dimensiones rebobinables" se refiere a materiales de fibra que tienen al menos una dimensión que no está limitada en longitud, lo que permite que el material se almacene en un carrete o mandril. Los procesos descritos en este documento pueden operar fácilmente con bobinas de 5 a 20 libras, aunque se pueden utilizar bobinas más grandes. Además, se puede incorporar una operación de proceso previo que divide las longitudes de bobinado muy grandes, por ejemplo, 100 libras o más, en dimensiones fáciles de manejar, como dos bobinas de 50 libras.

Como se usa en el presente documento, el término "nanotubos de carbono" (CNT en plural y en singular) se refiere a cualquiera de una serie de alótropos de carbono de forma cilíndrica de la familia de los fullerenos que incluyen nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT), nanotubos de carbono de pared doble (DWNT), nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT). Los CNT pueden estar protegidos por una estructura similar a un fullereno o de extremo abierto. Los CNT incluyen aquellos que encapsulan otros materiales. Los CNT pueden aparecer en redes ramificadas, redes entrelazadas y combinaciones de las mismas. Los CNT preparados sobre el sustrato dentro de la nanoestructura de carbono pueden incluir motivos de CNT individuales de MWNT, SWNT o DWNT exclusivos, o la nanoestructura de carbono puede incluir mezclas de CNT de estos motivos.

Como se usa en el presente documento, "longitud uniforme" se refiere a una longitud promedio de CNT cultivados en un reactor para producir una nanoestructura de carbono. "Longitud uniforme" significa que los CNT tienen longitudes con tolerancias de más o menos aproximadamente el 20% de la longitud total del CNT o menos, para longitudes de CNT que varían entre aproximadamente 1 micrómetro y aproximadamente 500 micrómetros. En longitudes muy cortas, como 1-4 micrómetros, este error puede estar en un intervalo entre aproximadamente más o menos 20% de la longitud total de CNT hasta aproximadamente más o menos 1 micrómetro, es decir, algo más de aproximadamente 20% de la longitud total de CNT. En el contexto de la nanoestructura de carbono, al menos una dimensión de la nanoestructura de carbono puede controlarse mediante la longitud de los CNT crecidos.

Como se usa en el presente documento, "distribución uniforme" se refiere a la consistencia de la densidad de los CNT sobre un sustrato de crecimiento, tal como un material de fibra. "Distribución uniforme" significa que los CNT tienen una densidad en el material de la fibra con tolerancias de más o menos alrededor del 10% de cobertura, definida como el porcentaje del área de la superficie de la fibra cubierta por CNT. Esto equivale a ± 1500 CNT/ μm^2 para un CNT de 8 nm de diámetro con 5 paredes. Tal figura asume el espacio dentro de los CNT como rellenable.

Como se usa en el presente documento, el término "metal de transición" se refiere a cualquier elemento o aleación de elementos en el bloque d de la tabla periódica. El término "metal de transición" también incluye formas de sal del elemento de metal de transición básico, tales como óxidos, carburos, nitruros y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "nanopartícula" o NP (NP en plural y en singular), o sus equivalentes gramaticales, se refiere a partículas con un tamaño de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 nanómetros en un diámetro esférico equivalente, aunque las NP no necesitan tener forma esférica. Las NP de metales de transición, en particular, pueden servir como catalizadores para el crecimiento de CNT en los materiales de fibra.

Como se usa en este documento, el término "agente de encolado", "agente de encolado de fibras" o simplemente "encolado" se refiere colectivamente a los materiales utilizados en la fabricación de fibras como recubrimiento para proteger la integridad de las fibras, proporcionar interacciones interfaciales mejoradas entre una fibra y un material de matriz en un material compuesto, y/o alterar y/o mejorar las propiedades físicas particulares de una fibra.

Como se usa en este documento, el término "tiempo de residencia del material" se refiere a la cantidad de tiempo que un punto discreto a lo largo de un material de fibra de dimensiones rebobinables está expuesto a condiciones de

crecimiento de CNT durante los procesos de la CNS descritos en este documento. Esta definición incluye el tiempo de residencia cuando se emplean múltiples cámaras de crecimiento de CNT.

Como se usa en el presente documento, el término "velocidad de línea" se refiere a la velocidad a la que un material de fibra de dimensiones rebobinables se alimenta a través de los procesos de síntesis de CNT descritos en este documento, en los que la velocidad de línea es una velocidad determinada dividiendo la longitud de la cámara o cámaras de CNT por el tiempo de residencia del material.

En algunas realizaciones, el material de fibra cargado de CNT incluye un material de fibra de dimensiones rebobinables y nanotubos de carbono (CNT) en forma de una nanoestructura de carbono crecida sobre el material de fibra.

Sin estar ligados a ninguna teoría o mecanismo, las NP de metales de transición, que sirven como catalizador formador de CNT, pueden catalizar el crecimiento de CNT formando una estructura de semillas de crecimiento de CNT. En una realización, el catalizador formador de CNT puede permanecer en la base del material de fibra (es decir, crecimiento basal). En tal caso, la estructura semilla formada inicialmente por el catalizador de nanopartículas de metal de transición es suficiente para el crecimiento continuo de CNT sembrado no catalizado sin permitir que el catalizador se mueva a lo largo del borde de ataque del crecimiento de CNT (es decir, crecimiento de la punta). En tal caso, la NP sirve como punto de unión de la CNS al material de fibra.

Se proporcionan composiciones que tienen materiales de fibra cargados de CNS en los que los CNT son sustancialmente uniformes en longitud. En el proceso continuo descrito en el presente documento, el tiempo de residencia del material de fibra en una cámara de crecimiento de CNT se puede modular para controlar el crecimiento de CNT y, en última instancia, la longitud de CNT y CNS. Estas características proporcionan un medio para controlar las propiedades específicas de los CNT cultivados y, por lo tanto, las propiedades de la CNS. La longitud de CNT también se puede controlar mediante la modulación de la materia prima de carbono y los caudales del gas portador y la temperatura de reacción. Puede obtenerse un control adicional de las propiedades de los CNT modulando, por ejemplo, el tamaño del catalizador utilizado para preparar los CNT. Por ejemplo, se pueden usar catalizadores de nanopartículas de metales de transición de 1 nm para proporcionar SWNT en particular. Pueden usarse catalizadores más grandes para preparar predominantemente MWNT.

Además, los procesos de crecimiento de CNT empleados son útiles para proporcionar un material de fibra cargado de CNS con CNT distribuidos uniformemente mientras se evita el agrupamiento y/o agregación de los CNT que puede ocurrir en procesos en los que los CNT preformados se suspenden o dispersan en un medio disolvente y se aplica a mano al material de fibra. En algunas realizaciones, la densidad de distribución máxima, expresada como porcentaje de cobertura, es decir, el área superficial del material de fibra que está cubierto, puede ser tan alta como aproximadamente el 55% asumiendo CNT de aproximadamente 8 nm de diámetro con 5 paredes. Esta cobertura se calcula considerando el espacio dentro de los CNT como espacio "rellenable". Se pueden lograr varios valores de distribución/densidad variando la dispersión del catalizador en la superficie, así como controlando la composición del gas y la velocidad del proceso. Normalmente, para un conjunto dado de parámetros, se puede lograr un porcentaje de cobertura dentro de aproximadamente el 10% a través de la superficie de una fibra. Los CNT de mayor densidad y más cortos (por ejemplo, menos de aproximadamente 100 micrómetros de longitud) pueden ser útiles para mejorar las propiedades mecánicas, mientras que los CNT más largos (por ejemplo, más de aproximadamente 100 micrómetros de longitud) con menor densidad pueden ser útiles para mejorar las propiedades térmicas y eléctricas, aunque el aumento de la densidad todavía puede ser favorable. Puede resultar una densidad más baja cuando se cultivan CNT más largos. Esto puede ser el resultado de temperaturas más altas y un crecimiento más rápido que provocan rendimientos más bajos de partículas de catalizador.

Los materiales de fibra cargados de CNS pueden incluir un material de fibra como filamentos, un hilo de fibra, una estopa de fibra, una trenza de fibra, una tela tejida, una estera de fibra no tejida, una capa de fibra y otras estructuras tejidas en 3D. Los filamentos incluyen fibras de alta relación de aspecto que tienen diámetros que varían en tamaño entre aproximadamente 1 micrómetro y aproximadamente 100 micrómetros. Las estopas de fibra son generalmente haces de filamentos asociados de forma compacta y normalmente se retuercen entre sí para formar hilos.

Los hilos incluyen haces estrechamente asociados de filamentos retorcidos. Cada diámetro de filamento en un hilo es relativamente uniforme. Los hilos tienen pesos variables descritos por su 'tex', expresado como peso en gramos de 1000 metros lineales, o denier, expresado como peso en libras de 10.000 yardas, con un intervalo típico de tex usualmente entre 200 tex y 2000 tex.

Las estopas incluyen haces de filamentos sueltos asociados libremente. Como en los hilos, el diámetro del filamento en una estopa es generalmente uniforme. Las estopas también tienen pesos variables y el intervalo de tex es generalmente entre 200 tex y 2000 tex. Con frecuencia se caracterizan por el número de miles de filamentos en la estopa, por ejemplo, estopa de 12K, estopa de 24K, estopa de 48K y similares.

Las cintas son materiales que se pueden ensamblar como tejidos o pueden representar estopas aplanadas no tejidas. Las cintas pueden variar en ancho y generalmente son estructuras de dos caras similares a la cinta. La infusión de CNT puede realizarse en uno o ambos lados de una cinta. Las cintas cargadas de CNS pueden parecerse a una

"alfombra" o "bosque" en una superficie de sustrato plana. Sin embargo, la CNS se puede distinguir fácilmente de los bosques de CNT alineados convencionales debido al grado significativamente mayor de ramificación y entrecruzamiento que se produce en la morfología estructural de la CNS. De nuevo, los procesos descritos en el presente documento se pueden realizar de forma continua para funcionalizar bobinas de cinta.

Las trenzas de fibra representan estructuras en forma de cuerda de fibras densamente empaquetadas. Tales estructuras se pueden ensamblar a partir de hilos, por ejemplo. Las estructuras trenzadas pueden incluir una parte hueca o se puede ensamblar una estructura trenzada alrededor de otro material de núcleo.

Los CNT prestan sus propiedades características tales como resistencia mecánica, resistividad eléctrica baja a moderada, alta conductividad térmica y similares al material de fibra cargado de CNS. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la resistividad eléctrica de un material de fibra cargado de nanotubos de carbono es menor que la resistividad eléctrica de un material de fibra original. Asimismo, estas propiedades pueden traducirse en la CNS aislada. De manera más general, la medida en que la fibra cargada de CNS resultante expresa estas características puede ser una función de la extensión y densidad de cobertura de la fibra por los nanotubos de carbono. Se puede cubrir cualquier cantidad del área de superficie de la fibra, desde 0-55% de la fibra asumiendo un MWNT de 5 paredes de 8 nm de diámetro (nuevamente, este cálculo cuenta el espacio dentro de los CNT como rellenable). Este número es menor para los CNT de diámetro más pequeño y mayor para los CNT de mayor diámetro. La cobertura del 55% de la superficie es equivalente a aproximadamente 15.000 CNT/micrómetro². Se pueden impartir propiedades de CNT adicionales al material de fibra de una manera que depende de la longitud de CNT, como se describió anteriormente. Los CNT dentro de la nanoestructura de carbono pueden variar en longitud entre aproximadamente 1 micrómetro y aproximadamente 500 micrómetros, incluyendo aproximadamente 1 micrómetro, aproximadamente 2 micrómetros, aproximadamente 3 micrómetros, aproximadamente 4 micrómetros, aproximadamente 5 micrómetros, aproximadamente 6 micrómetros, aproximadamente 7 micrómetros, aproximadamente 8 micrómetros, aproximadamente 9 micrómetros, aproximadamente 10 micrómetros, aproximadamente 15 micrómetros, aproximadamente 20 micrómetros, aproximadamente 25 micrómetros, aproximadamente 30 micrómetros, aproximadamente 35 micrómetros, aproximadamente 40 micrómetros, aproximadamente 45 micrómetros, aproximadamente 50 micrómetros, aproximadamente 60 micrómetros, aproximadamente 70 micrómetros, aproximadamente 80 micrómetros, aproximadamente 90 micrómetros, aproximadamente 100 micrómetros, aproximadamente 150 micrómetros, aproximadamente 200 micrómetros, aproximadamente 250 micrómetros, aproximadamente 300 micrómetros, aproximadamente 350 micrómetros, aproximadamente 400 micrómetros, aproximadamente 450 micrómetros, aproximadamente 500 micrómetros y todos los valores y subintervalos intermedios. Los CNT también pueden tener menos de aproximadamente 1 micrómetro de longitud, incluyendo aproximadamente 0,5 micrómetros, por ejemplo. Los CNT también pueden ser superiores a 500 micrómetros, incluyendo, por ejemplo, aproximadamente 510 micrómetros, aproximadamente 520 micrómetros, aproximadamente 550 micrómetros, aproximadamente 600 micrómetros, aproximadamente 700 micrómetros y todos los valores y subintervalos intermedios. Se entenderá que tales longitudes se adaptan a la presencia de entrecruzamiento y ramificación y, por lo tanto, la longitud puede ser la longitud compuesta medida desde la base del sustrato de crecimiento hasta los bordes de la CNS.

Las CNS descritas en el presente documento también pueden incorporar CNT que tienen una longitud de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros. Tales longitudes de CNT pueden ser útiles en la aplicación para aumentar la resistencia al cizallamiento. Los CNT también pueden tener una longitud de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 micrómetros. Tales longitudes de CNT pueden ser útiles en aplicaciones para aumentar la resistencia a la tracción si los CNT están alineados en la dirección de la fibra. Los CNT también pueden tener una longitud de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. Tales longitudes de CNT pueden ser útiles para aumentar las propiedades eléctricas/térmicas así como las propiedades mecánicas. Los CNT que tienen una longitud de aproximadamente 100 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros también pueden ser beneficiosos para aumentar las propiedades eléctricas y térmicas. Tal control de la longitud de CNT se logra fácilmente mediante la modulación de la materia prima de carbono y las velocidades de flujo de gas inerte junto con velocidades de línea y temperaturas de crecimiento variables.

En algunas realizaciones, las composiciones que incluyen longitudes de bobinado de materiales de fibra cargados de CNS pueden tener varias regiones uniformes con diferentes longitudes de CNT. Por ejemplo, puede ser deseable tener una primera porción de material de fibra cargado de CNS con longitudes de CNT uniformemente más cortas para mejorar las propiedades de resistencia al cizallamiento, y una segunda porción del mismo material enrollable con una longitud de CNT uniforme más larga para mejorar las propiedades eléctricas o térmicas.

Los procesos para el crecimiento rápido de CNS en materiales de fibra permiten el control de las longitudes de CNT con uniformidad en procesos continuos con materiales de fibra enrollable. Con tiempos de residencia del material entre 5 y 300 segundos, las velocidades de línea en un proceso continuo para un sistema de 3 pies de largo pueden estar en un intervalo desde aproximadamente 0,5 pies/min hasta aproximadamente 36 pies/min y más. La velocidad seleccionada depende de varios parámetros, como se explica más adelante.

En algunas realizaciones, un tiempo de residencia del material de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 30 segundos puede producir CNT que tienen una longitud entre aproximadamente 1 micrómetro y aproximadamente

10 micrómetros. En algunas realizaciones, un tiempo de residencia del material de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 180 segundos puede producir CNT que tienen una longitud entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 100 micrómetros. En otras realizaciones más, un tiempo de residencia del material de aproximadamente 180 segundos a aproximadamente 300 segundos puede producir CNT que tienen una longitud entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 500 micrómetros. Un experto en la técnica reconocerá que estos intervalos son aproximados y que la longitud de CNT también puede modularse por las temperaturas de reacción, y las concentraciones y velocidades de flujo del portador y de la materia prima de carbono.

En algunas realizaciones, los procesos continuos para el crecimiento de la CNS pueden incluir (a) disponer un catalizador formador de nanotubos de carbono sobre una superficie de un material de fibra de dimensiones rebobinables; y (b) sintetizar nanotubos de carbono directamente sobre el material de fibra, formando así un material de fibra cargado de CNS. Para un sistema de 9 pies de largo, la velocidad de línea del proceso puede variar entre aproximadamente 1,5 pies/min y aproximadamente 108 pies/min. Las velocidades de línea alcanzadas por el proceso descrito en este documento permiten la formación de cantidades comercialmente relevantes de materiales de fibra cargados de CNS con tiempos de producción cortos. Por ejemplo, a una velocidad de línea de 36 pies/min, las cantidades de fibras cargadas de CNS (más del 5% de CNT en fibra por peso) pueden exceder más de 100 libras o más de material producido por día en un sistema que está diseñado para procesar simultáneamente 5 estopas separadas (20 lb/estopa). Se pueden hacer sistemas para producir más estopas a la vez o a velocidades más rápidas repitiendo las zonas de crecimiento.

Como se describe más adelante, el catalizador se puede preparar como una solución líquida que contiene un catalizador formador de CNT que contiene nanopartículas de metales de transición. Los diámetros de los nanotubos sintetizados están relacionados con el tamaño de las nanopartículas de metales de transición como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, están disponibles dispersiones comerciales de catalizadores de nanopartículas de metales de transición formadores de CNT y pueden usarse sin dilución, y en otras realizaciones se pueden diluir dispersiones comerciales de catalizador. La dilución de tales soluciones puede depender de la densidad y la longitud deseadas de CNT a cultivar como se describió anteriormente.

La síntesis de nanotubos de carbono puede basarse en un proceso de deposición química en fase de vapor (CVD) y se produce a temperaturas elevadas. La temperatura específica es una función de la elección del catalizador, pero típicamente estará en un intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C. Esta operación implica calentar el material de fibra a una temperatura en el intervalo antes mencionado para soportar la síntesis de nanotubos de carbono.

A continuación, se realiza el crecimiento de nanotubos promovido por CVD en el material de fibra cargado de catalizador. El proceso de CVD se puede promover, por ejemplo, mediante un gas de materia prima que contiene carbono, tal como acetileno, etileno, metano y/o propano. Los procesos de síntesis de CNT generalmente utilizan un gas inerte (nitrógeno, argón, helio) como gas portador primario. La materia prima de carbono se proporciona generalmente en un intervalo de entre aproximadamente 0% y aproximadamente 50% de la mezcla total. Se prepara un entorno sustancialmente inerte para el crecimiento de CVD eliminando la humedad y el oxígeno de la cámara de crecimiento.

La operación de disponer un catalizador sobre el material de fibra se puede lograr mediante pulverización o recubrimiento por inmersión de una solución o mediante deposición en fase gaseosa, por ejemplo, a través de un proceso de plasma. Por lo tanto, en algunas realizaciones, después de formar una solución de un catalizador en un disolvente, el catalizador se puede aplicar mediante pulverización o recubrimiento por inmersión del material de fibra con la solución, o combinaciones de recubrimiento por pulverización y por inmersión. Cualquiera técnica, usada sola o en combinación, puede emplearse una, dos, tres, cuatro veces, hasta cualquier número de veces para proporcionar un material de fibra que esté recubierto de manera suficientemente uniforme con catalizador formador de CNT. Cuando se emplea recubrimiento por inmersión, por ejemplo, se puede colocar un material de fibra en un primer baño de inmersión durante un primer tiempo de residencia en el primer baño de inmersión. Cuando se emplea un segundo baño de inmersión, el material de fibra se puede colocar en el segundo baño de inmersión durante un segundo tiempo de residencia. Por ejemplo, los materiales de fibra se pueden someter a una solución de catalizador formador de CNT durante entre aproximadamente 3 segundos y aproximadamente 90 segundos, dependiendo de la configuración de inmersión y la velocidad de la línea. Empleando procesos de recubrimiento por pulverización o inmersión, un material de fibra con una densidad superficial de catalizador de menos de aproximadamente 5% de cobertura superficial hasta tan alto como aproximadamente 80% de cobertura, en el que las nanopartículas de catalizador formador de CNT son casi monocapa. En algunas realizaciones, el proceso de recubrimiento del catalizador formador de CNT sobre el material de fibra no debería producir más que una monocapa. Por ejemplo, el crecimiento de CNT en una pila de catalizador formador de CNT puede erosionar el grado de infusión del CNT al material de fibra. En otras realizaciones, el catalizador de metal de transición puede depositarse sobre el material de fibra usando técnicas de evaporación, técnicas de deposición electrolítica y otros procesos de deposición, tales como la adición del catalizador de metal de transición a un gas de materia prima de plasma como un metal orgánico, una sal metálica u otra composición que promueve el transporte en fase gaseosa.

Debido a que los procesos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono están diseñados para ser continuos, un

material de fibra enrollable se puede recubrir por inmersión en una serie de baños en los que los baños de recubrimiento por inmersión están separados espacialmente. En procesos continuos en los que se generan fibras nacientes de novo, la primera etapa puede ser el baño de inmersión o la pulverización de catalizador formador de CNT. En otras realizaciones, el catalizador formador de CNT se puede aplicar a fibras recién formadas en presencia de otros agentes de encolado. Tal aplicación simultánea de catalizador formador de CNT y otros agentes de encolado puede proporcionar el catalizador formador de CNT en la superficie del encolado del material de fibra para crear un recubrimiento de CNT mal adherido.

La solución de catalizador empleada puede ser una nanopartícula de metal de transición que puede ser cualquier metal de transición del bloque d, como se describió anteriormente. Además, las nanopartículas pueden incluir aleaciones y mezclas sin alear de metales del bloque d en forma elemental o en forma de sal, y mezclas de los mismos. Tales formas de sal incluyen, sin limitación, óxidos, carburos, acetatos y nitruros. Los ejemplos no limitantes de NP de metales de transición incluyen Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au y Ag y sus sales y mezclas. En algunas realizaciones, tales catalizadores formadores de CNT se colocan sobre la fibra aplicando o infundiendo un catalizador formador de CNT directamente al material de fibra simultáneamente con la deposición del recubrimiento de barrera. Muchos de estos catalizadores de metales de transición están fácilmente comercialmente disponibles a través de una variedad de proveedores, incluyendo, por ejemplo, Sigma Aldrich (St. Louis, MO) o Ferrotec Corporation (Bedford, NH).

Las soluciones de catalizador utilizadas para aplicar el catalizador formador de CNT al material de fibra pueden estar en cualquier disolvente común que permita que el catalizador formador de CNT se disperse uniformemente por todas partes. Dichos disolventes pueden incluir, sin limitación, agua, acetona, hexano, alcohol isopropílico, tolueno, etanol, metanol, tetrahidrofurano (THF), ciclohexano o cualquier otro disolvente con polaridad controlada para crear una dispersión apropiada de las nanopartículas del catalizador formador de CNT. Las concentraciones de catalizador formador de CNT pueden estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a 1:10000 de catalizador a disolvente. Estas concentraciones se pueden usar cuando el recubrimiento de barrera y el catalizador formador de CNT también se aplican simultáneamente.

En algunas realizaciones, el calentamiento del material de fibra puede ser a una temperatura que se encuentra entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 1000 °C para sintetizar nanotubos de carbono después de la deposición del catalizador formador de CNT. El calentamiento a estas temperaturas se puede realizar antes o sustancialmente simultáneamente con la introducción de una materia prima de carbono para el crecimiento de CNT.

En algunas realizaciones, los procesos para producir una nanoestructura de carbono incluyen eliminar un agente de encolado de un material de fibra, aplicar un recubrimiento inhibidor de la adhesión (es decir, un recubrimiento antiadhesivo) conforme al material de fibra, aplicar un catalizador formador de CNT al material de fibra, calentar el material de fibra a al menos 500 °C y sintetizar nanotubos de carbono en el material de fibra. En algunas realizaciones, las operaciones del proceso de crecimiento de la CNS pueden incluir eliminar el encolado de un material de fibra, aplicar un recubrimiento inhibidor de la adhesión al material de fibra, aplicar un catalizador formador de CNT a la fibra, calentar la fibra a la temperatura de síntesis del CNT y realizar un crecimiento de la CNS promovido por CVD en el material de fibra cargado de catalizador. Por lo tanto, cuando se emplean materiales de fibra comerciales, los procesos para construir fibras cargadas de CNS pueden incluir una etapa discreta de eliminar el encolado del material de fibra antes de colocar el recubrimiento inhibidor de la adhesión y el catalizador sobre el material de fibra.

La síntesis de nanotubos de carbono en el material de fibra puede incluir numerosas técnicas para formar nanotubos de carbono, incluidas las descritas en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos N° 2004/0245088 en trámite junto con la presente. La CNS que crecen sobre las fibras pueden formarse mediante técnicas tales como, por ejemplo, microcavidades, técnicas de CVD térmicas o mejoradas con plasma, ablación con láser, descarga de arco y monóxido de carbono a alta presión (HiPCO). En algunas realizaciones, cualquier agente de encolado convencional se puede eliminar antes de la síntesis de CNT. En algunas realizaciones, el gas acetileno se puede ionizar para crear un chorro de plasma de carbono frío para la síntesis de CNT. El plasma se dirige hacia el material de fibra que porta el catalizador. Por lo tanto, en algunas realizaciones para sintetizar CNS en un material de fibra se incluyen (a) formar un plasma de carbono; y (b) dirigir el plasma de carbono sobre el catalizador dispuesto sobre el material de fibra. Los diámetros de los CNT que se cultivan vienen dictados por el tamaño del catalizador formador de CNT como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, el material de fibra encolado se calienta entre aproximadamente 550 °C y aproximadamente 800 °C para facilitar la síntesis de la CNS. Para iniciar el crecimiento de CNT, se sangran dos gases en el reactor: un gas de proceso como argón, helio o nitrógeno, y un gas que contiene carbono, tal como acetileno, etileno, etanol o metano. Los CNT crecen en los sitios del catalizador formador de CNT.

En algunas realizaciones, el crecimiento de CVD se potencia con plasma. Se puede generar un plasma proporcionando un campo eléctrico durante el proceso de crecimiento. Los CNT cultivados en estas condiciones pueden seguir la dirección del campo eléctrico. Así, ajustando la geometría del reactor, los nanotubos de carbono alineados verticalmente pueden crecer radialmente alrededor de una fibra cilíndrica. En algunas realizaciones, no se requiere plasma para el crecimiento radial alrededor de la fibra. Para materiales de fibra que tienen lados distintos tales como cintas, esteras, telas, capas y similares, el catalizador puede disponerse en uno o ambos lados y, de manera correspondiente, los CNT también se pueden cultivar en uno o ambos lados.

Como se describió anteriormente, la síntesis de CNS se puede realizar a una velocidad suficiente para proporcionar un proceso continuo para funcionalizar materiales de fibra enrollable. Numerosas configuraciones de aparatos facilitan dicha síntesis continua y dan como resultado la morfología compleja de la CNS, como se ejemplifica a continuación.

Una configuración para la síntesis continua de la CNS implica un reactor de forma óptima (conformado para adaptarse al tamaño y forma del sustrato) para la síntesis y el crecimiento de nanotubos de carbono directamente sobre materiales de fibra. El reactor puede diseñarse para su uso en un proceso continuo en línea para producir fibras que contienen CNS. En algunas realizaciones, las CNS se pueden cultivar mediante un proceso de deposición química en fase de vapor ("CVD") a presión atmosférica y a temperatura elevada en el intervalo de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 800 °C en un reactor multizona. El hecho de que la síntesis se produzca a presión atmosférica es un factor que facilita la incorporación del reactor a una línea de procesamiento continuo para la síntesis de CNS sobre la fibra. Otra ventaja consistente con el procesamiento continuo en línea usando tal reactor zonificado es que el crecimiento de CNT ocurre en segundos, en oposición a minutos (o más) como en otros procedimientos y configuraciones de aparatos típicos en la técnica.

Los reactores de síntesis de la CNS de acuerdo con las diversas realizaciones incluyen las siguientes características:

Reactores de síntesis de forma óptima: el ajuste del tamaño de la cámara de crecimiento para que coincida más eficazmente con el tamaño del sustrato que la atraviesa mejora las velocidades de reacción así como la eficiencia del proceso al reducir el volumen total del recipiente de reacción. La sección transversal de la cámara de crecimiento de forma óptima se puede mantener por debajo de una relación de volumen de cámara a sustrato de 10.000. En algunas realizaciones, la sección transversal de la cámara se mantiene en una relación de volumen por debajo de 1.000. En otras realizaciones, la sección transversal de la cámara se mantiene en una relación de volumen por debajo de 500.

Aunque los procesos de deposición de gas, tales como CVD, se rigen típicamente solo por la presión y la temperatura, el volumen tiene un impacto significativo en la eficiencia de la deposición. Al hacer coincidir la forma del sustrato con la cámara de crecimiento, existe una mayor oportunidad de que se produzcan reacciones productivas de formación de la CNS. Debe apreciarse que en algunas realizaciones, el reactor de síntesis tiene una sección transversal que se describe mediante formas poligonales de acuerdo con la forma del sustrato sobre el que crece la CNS para proporcionar una reducción en el volumen del reactor. En algunas realizaciones, se puede introducir gas en el centro del reactor o dentro de una zona de crecimiento objetivo, simétricamente, ya sea a través de los lados o a través de las placas superior e inferior del reactor. Esto mejora la tasa general de crecimiento de CNT porque el gas de la materia prima entrante se repone continuamente en la parte más caliente del sistema, que es donde el crecimiento de CNT es más activo. Esta reposición constante de gas es un aspecto importante del aumento de la tasa de crecimiento que presentan los reactores de CNT conformados.

Zonificación: las cámaras que proporcionan una zona de purga relativamente fría dependen de ambos extremos del reactor de síntesis. Los solicitantes han determinado que si el gas caliente se mezcla con el entorno externo (es decir, fuera del reactor), aumentaría la degradación de la mayoría de los materiales de fibra. Las zonas de purga fría proporcionan un amortiguador entre el sistema interno y los entornos externos. Las configuraciones típicas del reactor de síntesis de CNT conocidas en la técnica requieren típicamente que el sustrato se enfríe con cuidado (y lentamente). La zona de purga fría a la salida del actual reactor de crecimiento de CNS logra el enfriamiento en un período corto de tiempo, como se requiere para el procesamiento continuo en línea.

Reactor metálico de paredes calientes sin contacto: En algunas realizaciones, se puede emplear un reactor de paredes calientes hecho de metal, en particular acero inoxidable. Esto puede parecer contradictorio porque el metal, y el acero inoxidable en particular, es más susceptible a la deposición de carbono (es decir, formación de hollín y subproductos). Por lo tanto, la mayoría de las configuraciones de reactores de CNT utilizan reactores de cuarzo porque hay menos carbono depositado, el cuarzo es más fácil de limpiar y el cuarzo facilita la observación de la muestra.

Sin embargo, se ha observado que el aumento de la deposición de hollín y carbono en el acero inoxidable da como resultado un crecimiento de CNT más consistente, más rápido, más eficiente y más estable. Sin estar ligado a ninguna teoría, se ha indicado que, junto con el funcionamiento atmosférico, el proceso de CVD que se produce en el reactor tiene una difusión limitada. Es decir, el catalizador está "sobrealimentado"; hay demasiado carbono disponible en el sistema del reactor debido a su presión parcial relativamente más alta (que si el reactor estuviera funcionando a vacío parcial). Como consecuencia, en un sistema abierto, especialmente uno limpio, se puede adherir demasiado carbono a las partículas del catalizador, comprometiendo su capacidad para sintetizar CNT. En algunas realizaciones, el reactor rectangular se hace funcionar intencionalmente cuando el reactor está "sucio", es decir, con hollín depositado en las paredes metálicas del reactor. Una vez que el carbono se deposita en una monocapa en las paredes del reactor, el carbono se deposita fácilmente sobre sí mismo. Dado que parte del carbono disponible se "extrae" debido a este mecanismo, la materia prima de carbono restante, en forma de radicales, reacciona con el catalizador a una velocidad que no envenena el catalizador. Los sistemas existentes funcionan "limpiamente" que, si estuvieran abiertos para el procesamiento continuo, producirían un rendimiento mucho menor de CNT a tasas de crecimiento reducidas.

Aunque en general es beneficioso realizar la síntesis de CNT "sucio" como se describió anteriormente, ciertas partes del aparato, tales como colectores y entradas de gas, pueden, no obstante, afectar negativamente el proceso de

crecimiento de CNT cuando el hollín crea bloqueos. Para combatir este problema, tales áreas de la cámara de reacción de crecimiento de CNT pueden protegerse con recubrimientos inhibidores de hollín tales como sílice, alúmina o MgO. En la práctica, estas partes del aparato pueden recubrirse por inmersión con estos recubrimientos inhibidores de hollín. Se pueden usar metales como INVAR® con estos recubrimientos, ya que INVAR tiene un CTE (coeficiente de expansión térmica) similar, lo que garantiza la adhesión adecuada del recubrimiento a temperaturas más altas, evitando que el hollín se acumule significativamente en zonas críticas.

En algunas realizaciones, la cámara de reacción puede comprender SiC, alúmina o cuarzo como materiales de la cámara primaria porque no reaccionan con los gases reactivos de la síntesis de la CNS. Esta característica permite una mayor eficiencia y mejora la operatividad durante períodos prolongados de operación.

Reducción combinada de catalizador y síntesis de la CNS. En el reactor de síntesis de CNT, tanto la reducción del catalizador como el crecimiento de la CNS pueden ocurrir dentro del reactor. Esta característica es importante porque la operación de reducción no puede lograrse lo suficientemente a tiempo para su uso en un proceso continuo si se realiza como una operación discreta. En los procesos típicos de síntesis de nanotubos de carbono, la reducción del catalizador suele tardar entre 1 y 12 horas en realizarse. Al sintetizar una nanoestructura de carbono de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento, tanto la reducción del catalizador como la síntesis de la CNS ocurren en el reactor, al menos en parte, debido al hecho de que el gas de materia prima de carbono se introduce en el centro del reactor, no en el extremo como se realizaría típicamente utilizando reactores cilíndricos. El proceso de reducción ocurre cuando las fibras entran en la zona calentada; en este punto, el gas ha tenido tiempo de reaccionar con las paredes y enfriarse antes de reaccionar con el catalizador y provocar la oxidación-reducción (a través de interacciones de radicales de hidrógeno). Es esta región de transición donde ocurre la reducción. En la zona isotérmica más caliente del sistema, se produce el crecimiento de la CNS, y la mayor tasa de crecimiento se produce en las proximidades de las entradas de gas cerca del centro del reactor.

En algunas realizaciones, cuando se emplean materiales de fibra sueltos, tales como estopa, el proceso continuo puede incluir operaciones que extienden las hebras y/o filamentos de la estopa. Por lo tanto, a medida que se desenrolla una estopa, se puede esparcir utilizando, por ejemplo, un sistema de extensión de fibras al vacío. Cuando se emplean fibras encoladas, que pueden ser relativamente rígidas, se puede emplear un calentamiento adicional con el fin de "ablandar" la estopa para facilitar la extensión de la fibra. Las fibras extendidas que comprenden filamentos individuales pueden separarse lo suficiente para exponer un área de superficie completa de los filamentos, permitiendo así que la estopa reaccione de manera más eficiente en las etapas posteriores del proceso. Tal esparcimiento puede aproximarse entre aproximadamente 4 pulgadas a aproximadamente 6 pulgadas de ancho para un estopa de 3k. La estopa extendida puede pasar a través de una etapa de tratamiento de superficie que se compone de un sistema de plasma como se describió anteriormente. Después de que se aplica un recubrimiento de barrera y se hace rugoso, las fibras extendidas pueden pasar a través de un baño de inmersión de catalizador formador de CNT. El resultado son fibras de la estopa que tienen partículas de catalizador distribuidas radialmente en su superficie. Las fibras cargadas catalizadas de la estopa luego ingresan a una cámara de crecimiento de CNT apropiada, tal como la cámara de forma óptima descrita anteriormente, en la que se utiliza un proceso CVD o PE-CVD a presión atmosférica para sintetizar la CNS a velocidades de hasta varios micrómetros por segundo. Las fibras de la estopa, ahora con CNT alineados radialmente en forma de morfología de la CNS, salen del reactor de crecimiento de CNT.

En algunas realizaciones, los materiales de fibra cargados de CNS pueden pasar por otro proceso de tratamiento antes del aislamiento que, en algunas realizaciones, es un proceso de plasma utilizado para funcionalizar la CNS. Puede usarse funcionalización adicional de la CNS para promover su adhesión a resinas particulares. Por lo tanto, en algunas realizaciones, los procesos pueden proporcionar materiales de fibra cargados de CNS que tienen CNS funcionalizada. Completar este proceso de funcionalización mientras la CNS todavía está en la fibra puede mejorar la uniformidad del tratamiento.

En algunas realizaciones, un proceso continuo para el crecimiento de CNS en materiales de fibra enrollable puede lograr una velocidad de línea entre aproximadamente 0,5 pies/min y aproximadamente 36 pies/min. En esta realización, en la que la cámara de crecimiento de CNT tiene 3 pies de largo y funciona a una temperatura de crecimiento de 750 °C, el proceso se puede ejecutar con una velocidad de línea de aproximadamente 6 pies/min a aproximadamente 36 pies/min para producir, por ejemplo, CNT que tengan una longitud entre aproximadamente 1 micrómetro y aproximadamente 10 micrómetros. El proceso también se puede ejecutar con una velocidad de línea de aproximadamente 1 pie/min a aproximadamente 6 pies/min para producir, por ejemplo, CNT que tienen una longitud entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 100 micrómetros. El proceso se puede ejecutar con una velocidad de línea de aproximadamente 0,5 pies/min a aproximadamente 1 pie/min para producir, por ejemplo, CNT que tienen una longitud entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 200 micrómetros. La longitud de CNT no está ligada solo a la velocidad de la línea y la temperatura de crecimiento, sin embargo, el caudal tanto de la materia prima de carbono como de los gases portadores inertes también puede influir en la longitud de CNT. Por ejemplo, un caudal que consta de menos del 1% de materia prima de carbón en gas inerte a altas velocidades de línea (6 pies/min a 36 pies/min) dará como resultado CNT que tengan una longitud entre 1 micrómetro y aproximadamente 5 micrómetros. Un caudal que consta de más del 1% de materia prima de carbón en gas inerte a altas velocidades de línea (6 pies/min a 36 pies/min) dará como resultado CNT con una longitud entre 5 micrómetros y aproximadamente 10 micrómetros.

En algunas realizaciones, se puede procesar más de un material simultáneamente a través del proceso. Por ejemplo, se pueden pasar múltiples cintas, filamentos, hebras y similares a través del proceso en paralelo. Por lo tanto, cualquier número de embobinados prefabricados de material de fibra se puede procesar en paralelo a través del proceso y volver a enrollarse al final del proceso. El número de materiales de fibra enrollada que se pueden procesar en paralelo puede incluir uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, hasta cualquier número que pueda adaptarse al ancho de la cámara de reacción de crecimiento de CNT. Además, cuando se procesan múltiples materiales de fibra a través del proceso, el número de carretes de recolección puede ser menor que el número de carretes al comienzo del proceso. En tales realizaciones, las hebras, estopas o similares se pueden enviar a través de un proceso adicional de combinación de dichos materiales de fibra en materiales de fibra de orden superior, tal como telas tejidas o similares. El proceso continuo también puede incorporar un picador de procesamiento posterior que facilita la formación de esteras de fibra picada cargadas de CNS, por ejemplo.

El procesamiento continuo puede incluir opcionalmente química de la CNS adicional. Debido a que la CNS es una red polimérica de CNT, todas las químicas asociadas con los CNT individualizados pueden llevarse a cabo en los materiales de la CNS. Dichas químicas se pueden realizar en línea con la preparación de la CNS o por separado. En algunas realizaciones, la CNS se puede modificar mientras todavía está unida al sustrato. Esto puede ayudar en la purificación del material de la CNS. En otras realizaciones, la química de la CNS se puede realizar después de que se elimine del sustrato sobre el que se sintetizó. Las químicas a modo de ejemplo incluyen las descritas anteriormente en el presente documento además de la fluoración, oxidación, reducción y similares. En algunas realizaciones, el material de CNS puede usarse para almacenar hidrógeno. En algunas realizaciones, la estructura de la CNS se puede modificar mediante la unión a otra estructura polimérica para formar un polímero dibloque. En algunas realizaciones, la estructura de la CNS se puede utilizar como plataforma para la unión de una biomolécula. En algunas realizaciones, la estructura de la CNS puede configurarse para usarse como sensor. En algunas realizaciones, la estructura de la CNS se puede incorporar en un material de matriz para formar un material compuesto. En algunas realizaciones, una estructura de la CNS puede modificarse con reactivos conocidos por descomprimir los CNT y formar nanocintas de grafeno. Los expertos en la técnica pueden reconocer numerosas otras químicas y aplicaciones posteriores.

En algunas realizaciones, los procesos permiten sintetizar una primera cantidad de un primer tipo de CNS en el material de fibra, en el que el primer tipo de CNS comprende CNT seleccionados para alterar al menos una primera propiedad del material de fibra. Posteriormente, los procesos permiten sintetizar una segunda cantidad de un segundo tipo de CNS sobre el material de fibra, en el que el segundo tipo de CNS contiene nanotubos de carbono seleccionados para alterar al menos una segunda propiedad del material de fibra.

En algunas realizaciones, la primera y la segunda cantidad de CNT son diferentes. Esto puede ir acompañado de un cambio en el tipo de CNT o no. Por lo tanto, se puede variar la densidad de la CNS para alterar las propiedades del material de fibra original, incluso si el tipo de CNT permanece sin cambios. El tipo de CNT puede incluir la longitud de CNT y el número de paredes, por ejemplo. En algunas formas de realización, la primera cantidad y la segunda cantidad son iguales. Si se desean propiedades diferentes a lo largo de dos tramos diferentes del material de fibra, entonces se puede cambiar el tipo de CNT, tal como la longitud de CNT. Por ejemplo, los CNT más largos pueden ser útiles en aplicaciones eléctricas/térmicas, mientras que los CNT más cortos pueden ser útiles en aplicaciones de refuerzo mecánico.

La conductividad eléctrica o conductancia específica es una medida de la capacidad de un material para conducir una corriente eléctrica. Los CNT con parámetros estructurales particulares, tales como el grado de torsión, que se relaciona con la quiralidad de los CNT, pueden ser altamente conductores, exhibiendo así propiedades metálicas. Se ha formalizado un sistema reconocido de nomenclatura para la quiralidad de CNT y es reconocido por los expertos en la técnica. Así, por ejemplo, los CNT se distinguen entre sí por un índice doble (n, m) en el que n y m son números enteros que describen el corte y envoltura del grafito hexagonal de modo que forma un tubo cuando se envuelve sobre la superficie de un cilindro y los bordes están sellados juntos. Cuando los dos índices son iguales, $m = n$, se dice que el tubo resultante es del tipo "sillón" (o n, n), ya que cuando el tubo se corta perpendicular al eje CNT solo los lados del los hexágonos están expuestos y su patrón alrededor de la periferia del borde del tubo se asemeja al brazo y el asiento de un sillón repetido n veces. Los CNT de sillón, en particular los SWNT, son metálicos y tienen una conductividad eléctrica y térmica extremadamente alta. Además, estos SWNT tienen una resistencia a la tracción extremadamente alta.

Además del grado de torsión, el diámetro de CNT también afecta la conductividad eléctrica. Como se describió anteriormente, el diámetro de CNT se puede controlar mediante el uso de nanopartículas de catalizador formador de CNT de tamaño controlado. Los CNT también se pueden formar como materiales semiconductores. La conductividad en CNT de paredes múltiples (MWNT) puede ser más compleja. Las reacciones entre paredes dentro de los MWNT pueden redistribuir la corriente entre tubos individuales de manera no uniforme. Por el contrario, no hay cambios en la corriente en las diferentes partes de los nanotubos metálicos de pared simple (SWNT). Los nanotubos de carbono también tienen una conductividad térmica muy alta, comparable al cristal de diamante y las láminas de grafito en plano. Cualquiera de estas propiedades características de los CNT se puede exhibir en una CNS. En algunas realizaciones, la CNS puede facilitar la realización de mejoras en las propiedades en materiales en los que la CNS está incorporado en un grado mayor que el de los CNT individualizados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un compuesto polimérico, comprendiendo el método:

5 combinar una pluralidad de nanoestructuras de carbono y una matriz polimérica, estando cada nanoestructura de carbono libre de un sustrato de crecimiento adherido y comprendiendo una pluralidad de nanotubos de carbono que están ramificados, entrecruzados y comparten paredes comunes entre sí; y dispersar las nanoestructuras de carbono en la matriz polimérica bajo cizallamiento aplicado;

10 en el que el cizallamiento aplicado rompe los enlaces cruzados entre los nanotubos de carbono para formar una pluralidad de nanotubos de carbono fracturados que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica; en el que la pluralidad de nanotubos de carbono fracturados comprende nanotubos de carbono que están ramificados y comparten paredes comunes entre sí.

15 2. El método de la reivindicación 1, que además comprende: endurecer la matriz polimérica después de dispersar los nanotubos de carbono fracturados como entidades individuales en ella.

20 3. El método de la reivindicación 1, en el que las nanoestructuras de carbono están en forma de un material en forma de escamas de nanoestructura de carbono antes de dispersarse bajo el cizallamiento aplicado.

4. El método de la reivindicación 1, en el que la concentración de nanotubos de carbono fracturados en la matriz polimérica varía entre aproximadamente el 0,1% y aproximadamente el 15% en peso del compuesto polimérico.

25 5. El método de la reivindicación 1, en el que al menos una porción de las nanoestructuras de carbono comprende además un aditivo asociado con las mismas, el aditivo se dispersa en la matriz polimérica bajo el cizallamiento aplicado.

30 6. El método de la reivindicación 5, en el que el aditivo comprende un recubrimiento dispuesto sobre al menos una porción de los nanotubos de carbono de la nanoestructura de carbono.

7. El método de la reivindicación 6, en el que el recubrimiento permanece sobre los nanotubos de carbono fracturados una vez que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica.

35 8. El método de la reivindicación 1, que comprende además:

formar las nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de crecimiento; y eliminar las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento antes de combinar las nanoestructuras de carbono con la matriz polimérica.

40 9. El método de la reivindicación 8, en el que la eliminación de las nanoestructuras de carbono del sustrato de crecimiento tiene lugar mediante una técnica seleccionada del grupo que consiste en cizallamiento de fluidos, cizallamiento mecánico, grabado químico, sonicación y cualquier combinación de los mismos.

45 10. Un compuesto polimérico que comprende:

una matriz polimérica; y una pluralidad de nanotubos de carbono fracturados que se dispersan como entidades individuales en la matriz polimérica; en el que la pluralidad de nanotubos de carbono fracturados comprende nanotubos de carbono que están ramificados y comparten paredes comunes entre sí.

50 11. El compuesto polimérico de la reivindicación 10, en el que los nanotubos de carbono fracturados se producen a partir de una pluralidad de nanoestructuras de carbono que están libres de un sustrato de crecimiento adherido y se colocan bajo cizallamiento aplicado; en el que las nanoestructuras de carbono comprenden cada una, una pluralidad de nanotubos de carbono que están ramificados, entrecruzados y comparten paredes comunes entre sí antes de ser colocados bajo cizallamiento aplicado los enlaces cruzados entre nanotubos de carbono para formar los nanotubos de carbono fracturados.

60 12. El compuesto polimérico de la reivindicación 10, que comprende además: un material de fibra incorporado en la matriz polimérica, el material de fibra no se adhiere a los nanotubos de carbono fracturados.

13. El compuesto polimérico de la reivindicación 10, en el que la concentración de nanotubos de carbono fracturados en la matriz polimérica varía entre aproximadamente el 0,1% y aproximadamente el 15% en peso del compuesto polimérico.
- 5 14. El compuesto polimérico de la reivindicación 10, que comprende además:
un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono fracturados, el recubrimiento difiere en composición de la matriz polimérica.

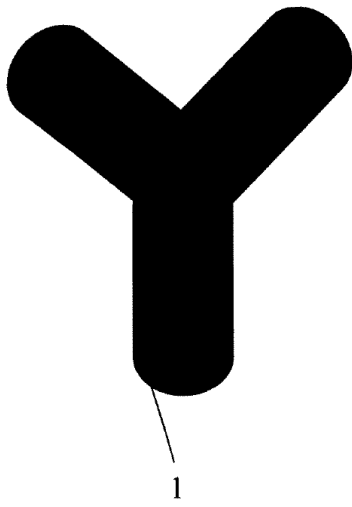


FIGURA 1A

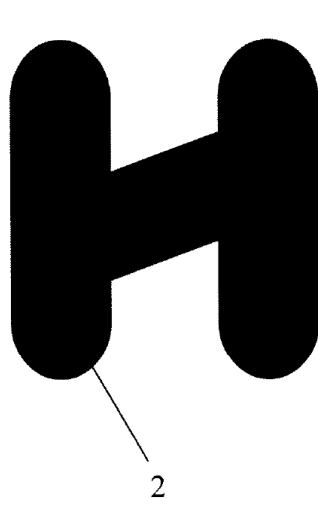


FIGURA 1B



FIGURA 1C

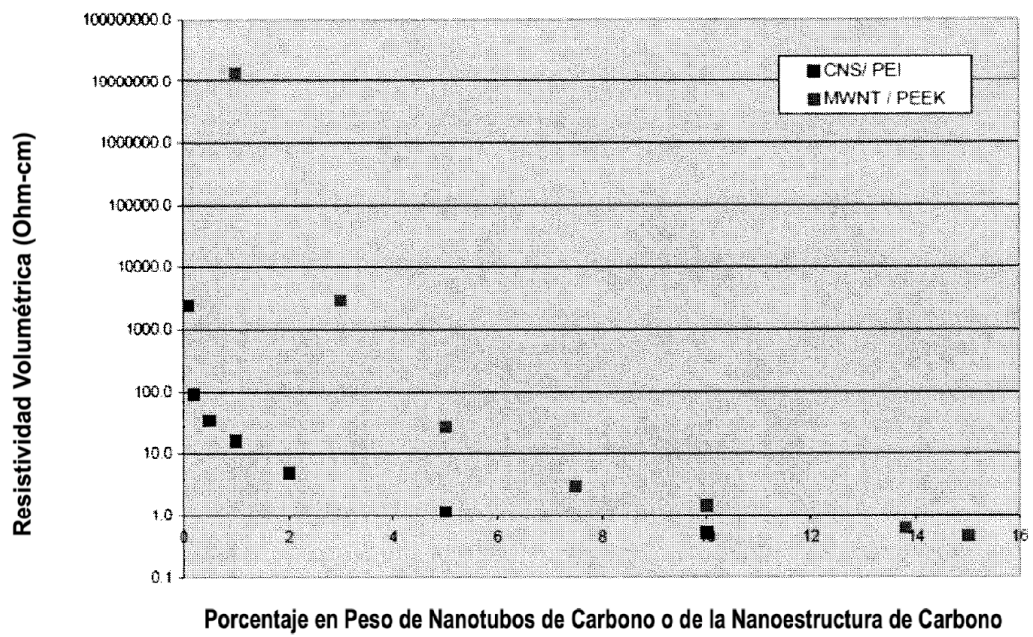


FIGURA 2

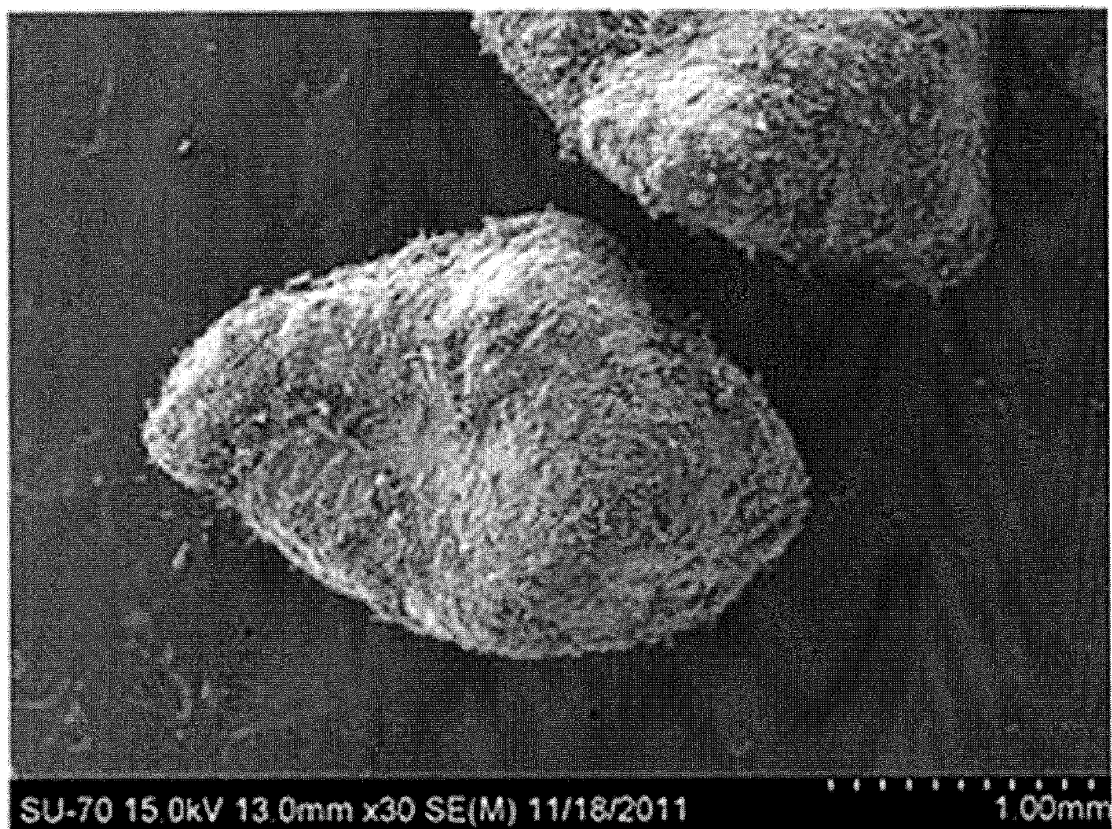


FIGURA 3

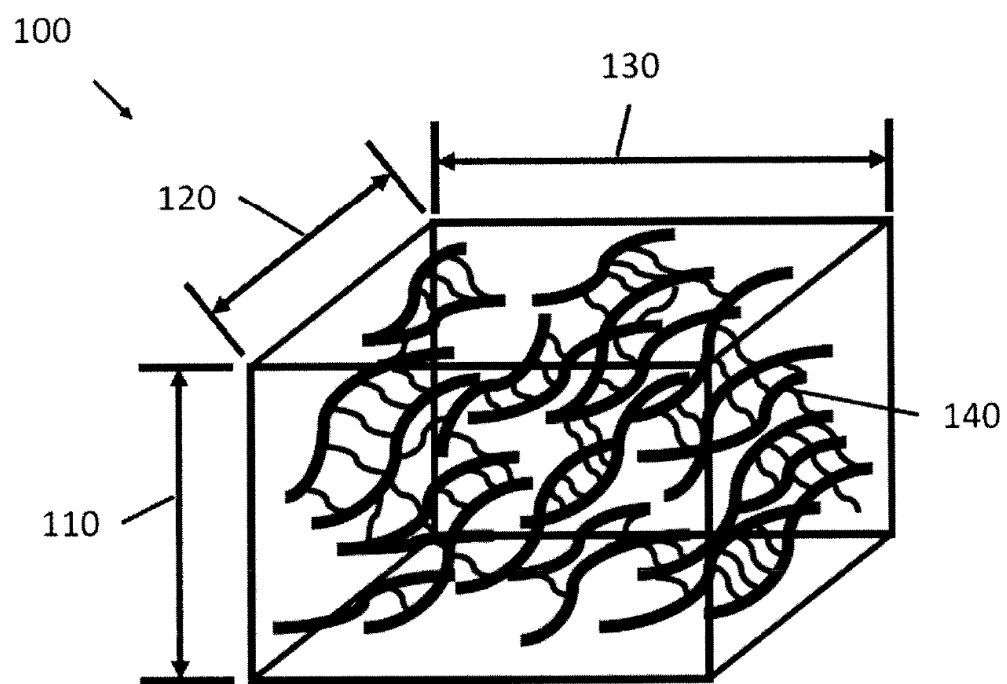


FIGURA 4

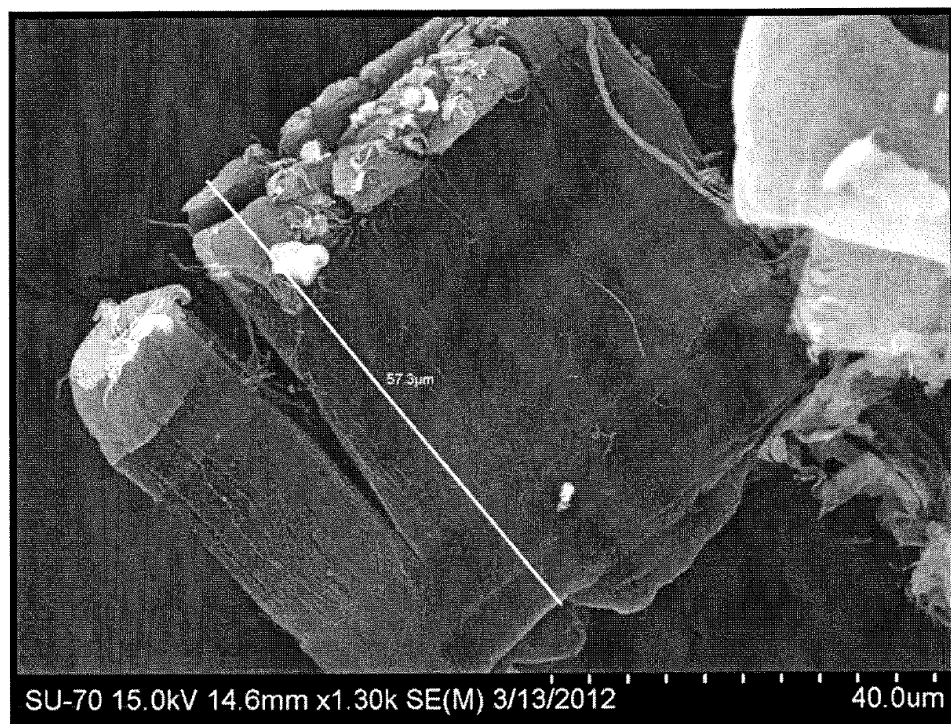


FIGURA 5

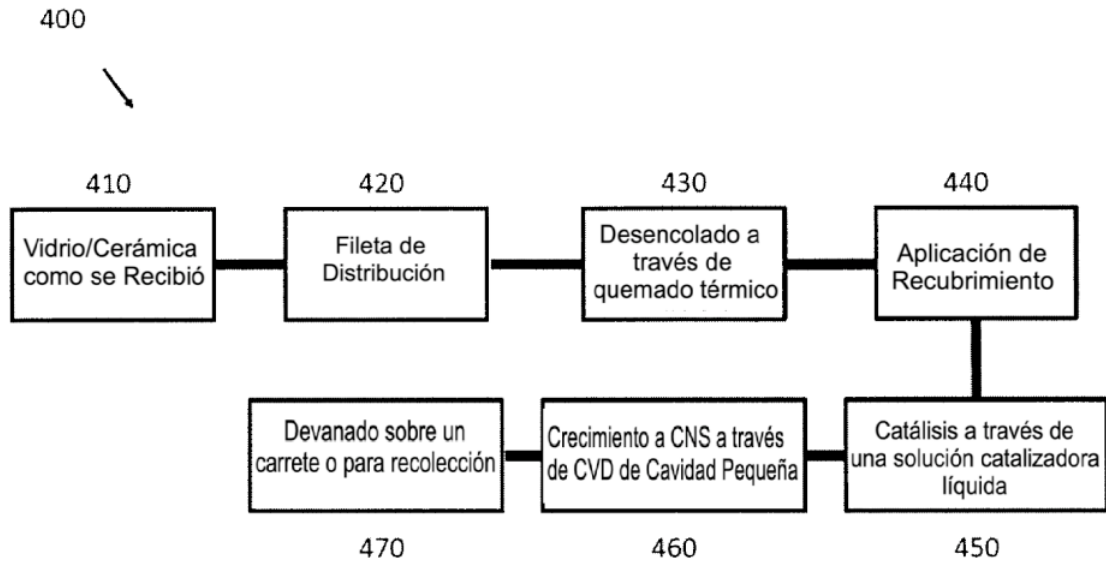


FIGURA 6

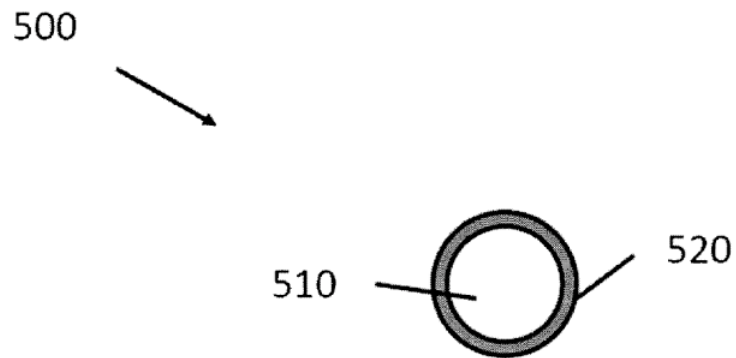


FIGURA 7

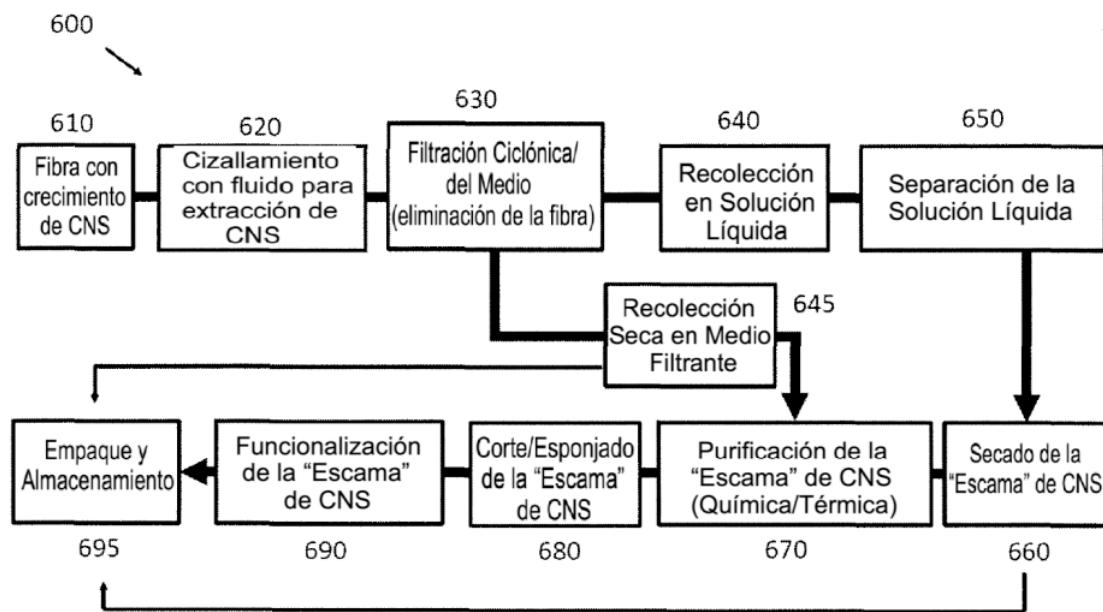


FIGURA 8

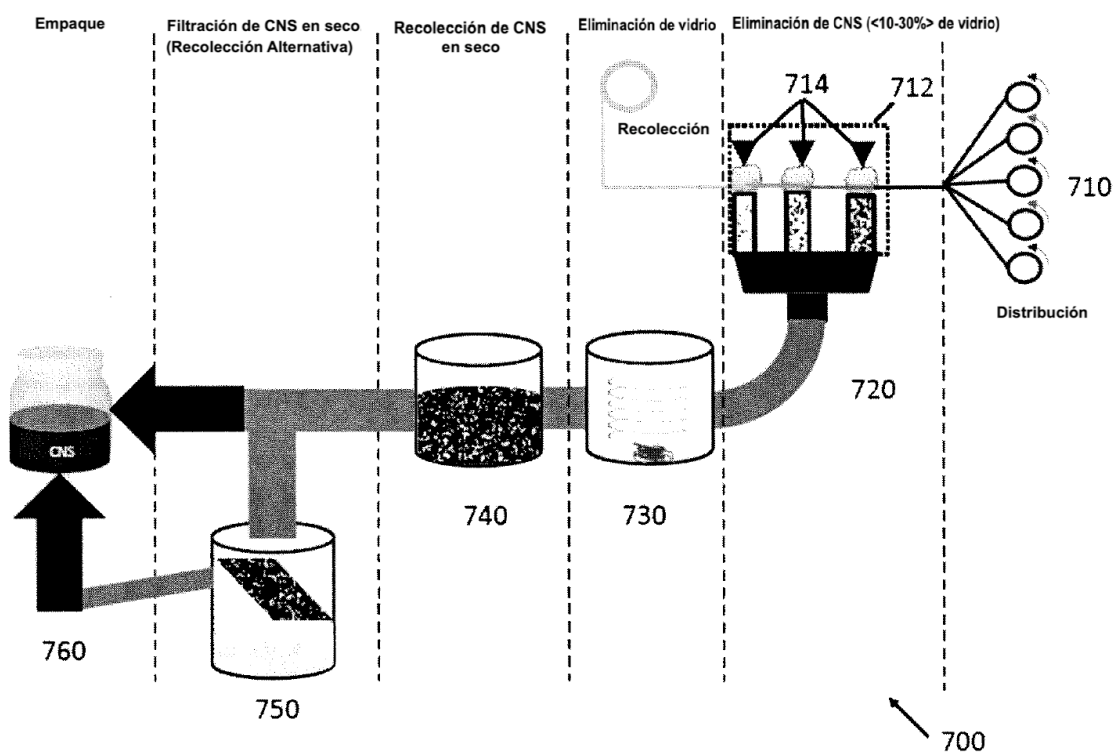


FIGURA 9

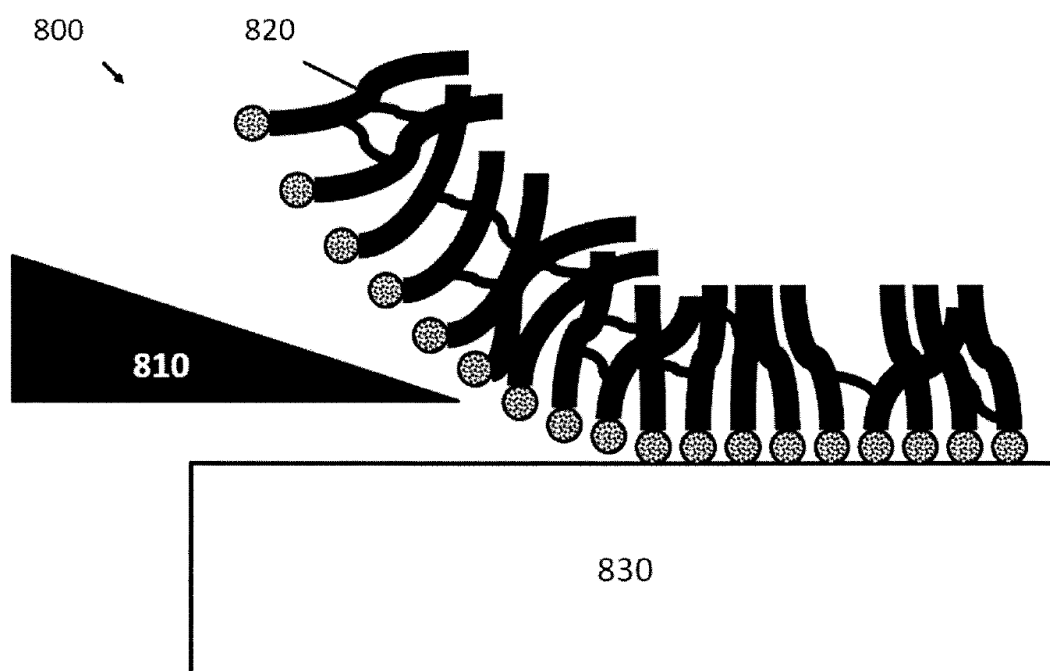


FIGURA 10

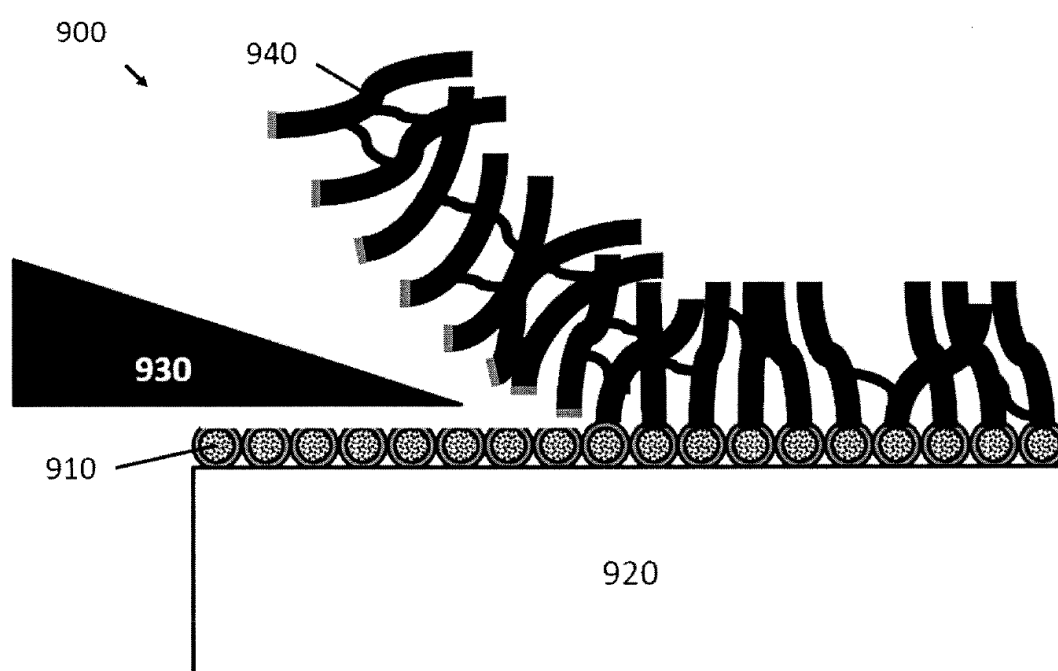


FIGURA 11