



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104969025 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201280077778. 1

(22) 申请日 2012. 10. 17

(30) 优先权数据

13/654369 2012. 10. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/060688 2012. 10. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/062179 EN 2014. 04. 24

(71) 申请人 伊科普罗有限责任公司

地址 美国科罗拉多州

(72) 发明人 W. L. 老约翰逊

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李连涛 杨思捷

(51) Int. Cl.

F28F 13/02(2006. 01)

C09K 5/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书18页 附图24页

(54) 发明名称

通过颗粒相互作用增强的边界层传热

(57) 摘要

通过引入具有专用化表面的颗粒,经由边界层膜的动力运动增强的传热。边界层是滞止的,减少了进入流动流体中的传热。边界层传热主要是传导。将专用化颗粒引入流体中促进了边界层混合,从而将传导转化为穿过所述膜的对流。本发明的颗粒翻滚同时混合了边界层,这提供了颗粒周围的低表面积能量位点。动力运动增加了在沸腾期间的用于气相传递的成核。流体中的金属和陶瓷纳米颗粒增加了流体热传导率。通过改性此类纳米颗粒的表面特性,以促进边界层的混合,流体传热和热传导率将增加。材料的专用化表面特性确保了颗粒与边界层的相互作用,以产生用于加速成核的动力混合和低表面积能量位点,从而增强了气体或液体的传热。

1. 增加流动流体中的传热的方法,所述方法包括以下步骤:

将多个动力混合颗粒分散在整个基础传热流体中,其中所述颗粒以使得形成稳定的纳米流体的尺寸和浓度存在;

其中所述基础传热流体包含具有滞止膜的边界层部分和自由物流部分;和

进一步包括将所述边界层部分与所述颗粒混合,从而改进所述流体的传热机制。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中:

所述混合的步骤包括产生允许气泡迅速穿过所述滞止膜逸出的低表面能区域,从而增加传热并加速所述流体的相变。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中:

所述混合的步骤包括将传热机制由传导性的改变为对流,从而加速传热。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中:

所述混合的步骤包括将所述流体流过的构件的壁上的摩擦系数由静力的转变为动力的,从而通过增加流体流动速度来增加传热。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中:

所述颗粒的尺寸范围为其中所述边界层的 $u=0.99U$ 时的计算值的 0.1% -100%。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中:

所述颗粒选自 I 型、II 型、III 型、IV 型、V 型和 VI 型。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中:

所述颗粒由选自 I 型、II 型、III 型、IV 型、V 型和 VI 型中的至少一种的颗粒的混合物组成。

通过颗粒相互作用增强的边界层传热

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求 2012 年 10 月 17 日提交的、名为“ENHANCED BOUNDARY LAYER HEAT TRANSFER BY PARTICLE INTERACTION”的美国专利申请第 13/13/654,369 号的优先权,该申请的内容通过引用并入本文。

发明领域

[0002] 本申请涉及通过降低边界层滞止传热分布 (heat transfer profile) 的作用来增加加热流体的传热的方法。具体地,本发明涉及将具有专用的尺寸和形状的颗粒加入流体中,以增加传热。

[0003] 发明背景

进入流体中的传热涉及两个主体之间的因温差引起的能量传递。例如,用于加热流体的热交换器设计通常由高传导性材料,例如含有流经其内部的流体的金属管构成,其中从外部加热所述管。热量通过传导穿过金属管,通过传导穿过边界层进入液体,最后通过对流进入本体流体中。

[0004] 改进传热的尝试包括板框式热交换器、壳管式热交换器,以及一系列不同的翅片构造以用于更有效地辐射或吸收热量。

[0005] 另外,已经实现了基于流体流动的改进以加速传热。实例包括并流流动,其中流体的两个最热点和最冷点按相同的方向在热交换器中一起流动。与此相反,逆流装置使流体的最热点和最冷点按相反的方向流动,这在两种流体之间产生了最大温度差。温度差越大,导致的热交换器的传热效率越高。

[0006] 流体速度对传热具有显著的影响。例如,层流流动传热机构具有低于湍流流动热交换器的传热。因此,如果被加热的材料能够承受湍流而不降解而且如果湍流是经济上可行的,则相比于层流热交换器,湍流传热交换器是优选的。

[0007] 所有流动的流体具有壁效应 (wall effect) 或边界层效应,其中流体速度在与容器 (如管) 壁的接触点处大大降低。降低的流体速度阻碍了传热效率。

[0008] 边界层的进一步解释如下。空气动力以复杂的方式取决于流体的粘度。当流体经过物体移动时,邻近于该物体的表面的分子粘着于该表面。在该物体表面的正上方的流动的流体分子通过在其与粘着于该表面的流体分子的碰撞中变慢。这些变慢的分子进而减缓了在它们正上方的流动。离该物体的表面的距离越大,受该物体的表面影响的碰撞的次数越少。这种现象导致在该表面附近产生流体的薄层,在其中速度从该表面处的零变化至在远离该表面一段距离处的自由物流的值。因为该层出现在流体的边界上,所以该薄层被称为边界层。

[0009] 当物体穿过流体移动时,或当流体经过物体移动时,在该物体附近的流体分子被扰乱并围绕该物体移动。在流体和物体之间产生了空气动力。这些力的量级取决于该物体的形状、该物体的速度、流经该物体的流体的质量。另外,流体的另外两个重要性质影响着空气动力的量级,即,流体的粘度或粘性和可压缩性或弹性。为了正确地模拟这些效应,航

空工程师使用相似度参数 (similarity parameter), 其是这些效应与存在于问题中的其它力的比率。如果两个实验对于此相似度参数具有相同的值, 则该力的相对重要性被正确地模拟。

[0010] 图 1 示出了流向速度从自由物流到表面的变化。在现实中, 效应是三维的。从在三个维度中的质量守恒出发, 在流向方向中的速度变化也引起了在其它方向中的速度变化。如上所解释的, 存在垂直于表面的速度的小分量, 此分量使在其上方的流动发生位移或移动。边界层的厚度可以被定义为该位移的量。位移厚度取决于雷诺数, 所述雷诺数是惯性力 (抵抗变化或运动) 对粘性力 (重的和胶状的) 的比率, 由以下等式给出:

雷诺数 (Re) 等于速度 (V) 乘以密度 (ρ) 乘以特性长度 (l) 除以粘度系数 (μ), 即 $Re = V * \rho * l / \mu$ 。

[0011] 如在图 1 中可以看出, 边界层可以是层流 (即分层的) 或湍流 (即无序的), 这取决于雷诺数的值。对于较低的雷诺数, 边界层是层流并且当其远离壁移动时流向速度均匀地变化, 如图 1 的左侧上所示的。对于较高的雷诺数, 边界层是湍流并且流向速度的特性在于边界层内部的不稳定 (即, 随时间变化) 的旋流流动。外部流动对边界层的边缘做出反应, 正如其对物体的物理表面作出反应那样。因此, 该边界层赋予任何物体“有效”的形状, 该形状通常与物理形状略有不同。边界层可能上提脱离 (lift off) 主体或与主体“分离”并建立远不同于物理形状的有效形状。因为相对于自由物流边界层中的流动具有非常低的能量, 而且更容易被压力变化驱动, 所以发生了流动分离。流动分离是飞机机翼在大迎角下失速的原因。在数学上, 边界层对升力的影响通过升力系数表达, 并且对阻力的影响通过阻力系数表达。

[0012] 流体流动在固体表面附近的部分是其中剪切应力是显著的而且可不使用无粘性流假设的部分。由于非滑移条件, 所有的固体表面与粘性流体流动相互作用, 所述非滑移条件是流体和固体在其界面处具有相等的速度的物理要求。因此, 流体流动被固定的固体表面阻滞并且形成有限的、缓慢移动的边界层。对于将为薄的边界层而言, 主体的雷诺数必须大, 即 10^3 或更大。在这些条件下, 边界层外的流动基本上是无粘性的并起到对层的驱动机制的作用。

[0013] 现在参考图 2, 在图示中示出了典型的低速或层流边界层。对这样的在壁附近的流向流动矢量变化的展示被称为速度分布。非滑移条件要求 $u(x, 0) = 0$, 如图所示, 其中 u 是边界层中的流动速度。速度随与壁的距离 y 的增加单调上升, 最后与外部的、即无粘性的物流速度平滑地 $U(x)$ 汇合。在边界层中的任何点处, 流体剪切应力 τ 正比于局部速度梯度, 假定为牛顿流体。在壁处的剪切应力的值是最重要的, 原因是此剪切应力的值不仅与主体的阻力有关, 还往往也与它的传热有关。在边界层的边缘处, τ 渐近地接近零。因为不存在其中 $\tau = 0$ 的精确的位置, 因此边界层的厚度 δ 通常被任意地定义为其中 $u = 0.99U$ 的点。

[0014] 最近, 已经开发了利用纳米尺寸颗粒的技术。这些技术中的一些已经集中在通过利用纳米粉体增加传导率来增加流体或气体的传热。此类纳米粉体通常由金属或陶瓷制成。然而, 使用这样的粉体通常会增加流体的粘度, 导致增加的边界层, 其趋向于减少潜在的传热增益。

[0015] 通过许多不同的方式来制备纳米颗粒, 可以将它们研磨、化学生长、通过反应过程或其它过程从流体中沉淀。这些仅仅是在处于其起步阶段且快速发展的工业上制造纳米材

料的若干种方法。

[0016] 纳米颗粒有两个加工问题,其为:1. 必然需要使用机械混合以使纳米颗粒聚集体破碎并在整个流体中均匀地分散纳米颗粒;和 2. 一旦纳米颗粒被悬浮在整个流体中,则在较长的时间内将这些颗粒保持在稳定的沉淀 (precipitation) 中是成问题的,原因是纳米颗粒的沉降以及再团聚的倾向。

[0017] 用于解决纳米材料分散和长期稳定的难处的技术包括高度专用化的表面活性剂、表面涂层和一系列不同的机械混合过程。

[0018] 用于纳米分散的高度专用化的表面活性剂已在过去 10 年中形成了它们自己独特的特长,并且表面活性剂领域的技术人员可以帮助针对不同的应用选择合适的表面活性剂。

[0019] 此外,可产生表面效应的纳米涂层已经有了大的发展,所述表面效应例如为:疏水性的、亲水性的、极性的、非极性的、带负电荷的和带正电荷的表面,其包括加入官能团。

[0020] 纳米颗粒悬浮在其中的典型的热传导流体包括如 USPN 7,390,428 中 Davidson 等人在“Compositions with nano-particle size conductive material powder and methods of using same for transferring heat between a heat source and a heat sink”中所阐述的水、水性盐水、水与选自醇、二醇以及氨中的至少一种的混合物、烃、矿物油、天然油、合成油、脂肪、蜡、醚、酯、二醇、选自烃、矿物油、天然油、合成油、脂肪、蜡、醚、酯和二醇中的至少一种的卤衍生物、40 硅酸酯、联苯、多芳化合物、盐-水合物、有机共晶、笼形水合物、石蜡、无机和有机共晶混合物,以及它们的组合。

[0021] 在过去 15 年中,一些纳米材料的研究已经涉及到流体中的热传导率。例如,USPN 6,695,974 中 Withers 的“Nano carbon materials for enhancing thermal transfer in fluids”教导了加入小至足以在流体中保持为悬浮状态的金属和氧化物纳米颗粒可大幅提高该流体的热传导率并因此大幅增强传热。颗粒尺寸越小,提高纳米流体的热传导率的作用越大,并且纳米颗粒的热传导率越高。例如,流体中的纳米颗粒铜的热传导率提供了比氧化铝更高的热传导率,因为金属铜具有比氧化铝更高的热传导率。

[0022] 从表面穿过流体的边界层的传热也可以通过主体表面中的瑕疵来改进。举例而言,几乎每个曾烹饪过意大利面的人都已经看过锅中的水沸腾,并已经注意到了个奇特的现象,即气泡趋向于平底锅的底部上的一个区域中持续地形成。通常的假设是,气泡形成区域是炉子中的热点,或者是在平底锅中的较薄区域。这些假设似乎是合理的。然而,如果在烹饪表面上转动或移动平底锅,则该气泡形成区域仍可能比其它区域更持续地产生气泡。

[0023] 当观察气泡在平底锅的气泡形成区域中形成时,可能被遗漏的是,通常存在生成使在该点或该区域中能够连续形成气泡的低表面能点的小的表面缺陷。

[0024] 在对流条件下,已经采用纳米流体进行了临界热通量增强的实验研究,如由 Ho Seon Ahn、Hyungdae Kim、HangJin Jo、SoonHo Kang、WonPyo Chang、Moo Hwan Kim 的“Experimental study of critical heat flux enhancement during forced convective flow boiling of nanofluid on a short heated surface”, *International Journal of Multiphase Flow* 36(2010)375-384 中所讨论的那样,其通过引用并入本文。

[0025] 之前的研究已经表明,针对纳米流体的可能的临界热通量 (CHF) 提升机制是由于

通过含有纳米颗粒的微层（在加热表面处生长的气泡下方）的蒸发形成的薄纳米颗粒吸着层引起的流体润湿表面的能力中的改进。最近的研究已经致力于纳米流体在使用电加热的圆形不锈钢管中的对流流动沸腾。该研究报道了具有氧化铝、金刚石和氧化锌的纳米流体的流动沸腾临界热通量中的显著增加，在管上的接触角降低以控制纳米流体的浓度。此外，他们发现，纳米流体的浓度越高，该临界热通量的提升越高，而在结垢表面上的静态接触角越低。从实验总结出了由于纳米颗粒沉积层引起的改进的表面润湿性导致在纳米流体的对流流动沸腾期间显著的临界热通量提升。该发现与先前的池沸腾（pool boiling）研究结果一致。

[0026] 早期的研究表明，经由在表面上滞止的纳米颗粒膜的纳米镀现象，通过使用纳米流体小的表面变化特性增加了的传热。尽管由电加热线圈引起的表面镀现象是偶然的，但是该实验产生了更大的传热。

[0027] 一种假说是，对于沸腾传热性能的变化似乎合理的原因是纳米颗粒沉积到表面上。在纳米流体沸腾试验后，通过表面粗糙度测量和随之而来的成核位点密度的变化来确认沉积。作为在纳米流体中预沸腾结果的纳米颗粒结垢的加热器上的纯水的池沸腾临界热通量实验展示出一个有趣的结果，即对于即使浸没在纯水水中的纳米颗粒结垢表面而言，观察到在纳米流体中相同量级的显著临界热通量增加。

[0028] 用于提高临界热通量的该解决方案似乎很简单，即只在用于商业用途的管道 / 和管材上产生纳米镀表面。但是此解决方案存在两个问题。第一个问题是生产纳米复合表面并不是有成本效益的。第二个问题涉及的事实是，在实际应用中，传热表面趋向于形成结垢，这会降低纳米镀的效率。

[0029] 如由 Ho Seon Ahn、Hyungdae Kim、HangJin Jo、SoonHo Kang、WonPyo Chang、Moo Hwan Kim 的“Experimental Study of Critical Heat Flux Enhancement During Forced Convective Flow Boiling of Nanofluid on a Short Heated Surface”，*International Journal of Multiphase Flow* 36 (2010) 375-384（其通过引用并入本文）所陈述的那样，发现将微少量（按体积计小于 0.001%）的氧化铝纳米颗粒加入至传统的冷却液体可以显著地使临界热通量（CHF）增加多达 200%。在纳米流体中的大的临界热通量增加归因于由通过流体沸腾进行的纳米颗粒的沉积诱导的表面润湿性效应。

[0030] 最后，与将热量传导至流动流体中有关的困难已被归因于当将热量传导入或传导出气体时紧密粘附于金属表面的气体“膜”的存在。如在 Peskin 的美国专利第 2,690,051 号中可见，已经进行了各种尝试来克服穿过该膜的热量传导的阻力。然而，这些尝试主要由用于增加在被加热表面附近的气体的速度和湍流的权宜之计组成。虽然通过此方式获得一些成果，但是该膜仍然是传热的最大障碍。

[0031] 发明概述

本申请的发明涉及一种用于将纳米至微米尺寸的动力边界层混合颗粒引入流体或气体中以将边界层从传导传热膜转变为对流传热膜（从液体到气相和从气相到液体）的突破性技术。本发明将在以液体或气相流动的流体的层流或湍流区域中起作用。

[0032] 本发明涉及通过产生连续的运动颗粒膜在从液体到气体和从气体到液体的整个传热阶段动力学混合边界层膜。

[0033] 已经存在帮助解决纳米材料分散和长期稳定的固有难处的多种技术，包括高度专

用化的表面活性剂、表面涂层和一系列不同的机械混合过程。

[0034] 用于纳米分散的高度专用化的表面活性剂已在过去 10 年中形成了它们自己独特的特长,并且表面活性剂领域的技术人员可以帮助针对不同的应用选择合适的表面活性剂。

[0035] 可产生表面效应的纳米涂层已经有了大的发展,所述表面效应例如:疏水性的、亲水性的、极性的、非极性的、带负电荷的和带正电荷的表面,其包括加入官能团。

[0036] 本发明的技术可以在表面活性剂存在下与表面涂层一起使用,但提供了纳米分散的益处,并不是通过使用这些加工助剂,取而代之的是通过在边界层中相互作用以促进动力混合的颗粒的独特的表面特性。

[0037] 纳米颗粒悬浮在其中的并且可以从本发明的技术中获益的典型的热传导流体并不限于这些组。例如,美国专利第 7,390,428 号教导了流体可由以下组成:水、水性盐水、水与选自醇、二醇以及氨中的至少一种的混合物、烃、矿物油、天然油、合成油、脂肪、蜡、醚、酯、二醇、选自烃、矿物油、天然油、合成油、脂肪、蜡、醚、酯和二醇中的至少一种的卤衍生物、40 硅酸酯、联苯、多芳化合物、盐-水合物、有机共晶、笼形水合物、石蜡、无机和有机共晶混合物,以及它们的组合。

[0038] 在过去 15 年中,一些纳米材料的研究已经涉及到流体中的热传导率。例如,美国专利第 6,695,974 号教导了其已经证明加入小至足以在流体中保持为悬浮状态的金属和氧化物纳米颗粒可大幅提高该流体的热传导率并因此大幅增强传热。颗粒尺寸越小,提高纳米流体的热传导率的作用越大,并且所述纳米颗粒的热传导率越高。例如,流体中的纳米颗粒铜的热传导率提供了比氧化铝更高的热传导率,因为金属铜具有比氧化铝更高的热传导率。

[0039] 一个涉及穿过边界层的传热的实例应用是典型的空调循环。典型的蒸发循环的工作如下:首先,压缩机压缩冷的制冷剂气体,使其成为热的高压制冷剂气体。其次,热气体流经一组盘管,从而使它可以耗散其热量,并且其冷凝成液体。第三,所述液体流经膨胀阀,并在该过程中其蒸发成为冷的低压气体。第四,冷气体流经一组允许气体吸收热量并冷却建筑物内的空气的盘管。

[0040] 相比于其在气体的压缩阶段,该边界层更主要地存在于冷凝阶段。存在边界层,其存在是由整个盘管系统的表面上引入了润滑油引起,因此产生搅动的颗粒的滚动和翻滚将产生穿过该膜的更好的传热。工业制冷系统中使用冷水系统,其中动力边界层混合颗粒不仅可以被引入制冷剂侧,还可以被引入水侧,增加了工业单元的两侧的传递效率。

[0041] 动力混合颗粒促进成核

被混入液体中的高度专用化的颗粒的引入将在边界层的内部产生成核位点,并生成低表面能区域,以极大地增强传热。

[0042] 下面的两种流体动力学例证可显示表面特性如何可用于产生用于快速成核位点的低表面能区域,因为气体和液体自然地围绕结构体和颗粒移动并将其包裹。

[0043] 1. 飞机机翼被设计成通过由机翼的几何形状造成的流经机翼的空气的不等形变产生升力。空气缺陷在机翼的顶部产生低压区域并在机翼的下方产生高压区域,这形成了升力。

[0044] 2. 沿河流向下流动并流经光滑的岩石的水将几乎不产生湍流,而流经具有陡峭

的边缘、空腔、突起、呈锯齿状表面等的岩石的河流将产生大量的湍流。

[0045] 湍流产生允许成核发生的低表面能区域。本发明的方法致力于沿“河流”滚动的产生成核位点的具有动态表面特性的“岩石”，其中所述“河流”是边界层且颗粒被邻近于所述边界层的较高速度分布所推动。

[0046] 被混入液体中的高度专用化的颗粒的引入将在边界层的内部产生成核位点，并生成低表面能区域，以极大地提高传热。

[0047] 如本申请人的名为“Cellular Foam Additive”的美国专利申请公开第 2012/0029094 号（通过引用并入本文）中所述的，本申请人教导了加入纳米和微米尺寸的三维结构动力混合颗粒在混合过程中在塑料中产生微米和纳米尺寸的机械开孔。这些开孔允许气体分散到聚合物中，由此大大减少混合时间和气体溶解度的影响。该发明的三维动力混合颗粒可被定制成具有多种尺寸和形状，其中结构特性诸如叶片长度、空腔深度、颗粒空隙尺寸、伸出构件尺寸、刺样结构长度等可以在泡沫体中生成所需尺寸的孔（cell）。

[0048] 当将动力混合颗粒加入到穿过接收外部热量的容器流动的流体时，边界层膜厚度在流体的沸腾和冷凝期间发生变化。动力混合颗粒被捕获在流动流体的边界层内并连续地产生搅动。一旦通过蒸发除去边界层膜，则颗粒通过生成的气体保持为悬浮状态和其相关的加速的速度分布，直至冷凝阶段。在冷凝阶段，这些颗粒在边界层膜形成时在边界层膜中被再次捕获，由此产生边界层膜的连续搅动。

[0049] 通过定制被引入流体中的颗粒的表面特性，流体动力学和颗粒物理学可通过颗粒的表面特性获得增强，以促进边界层中连续的相互作用直至膜厚度通过蒸发减少。一旦流体已被蒸发，则颗粒不再影响传热。

[0050] 本发明的一个目的是提供在气体中传热的改进方法，由此热量可以通过辐射以及对流而被传播并由此可明显地减少膜对热量流动的阻力。

[0051] 其中边界层膜可通过蒸发除去的应用的实例是在用于电力生产的涡轮机系统中。当流动流体被转变为两相流动时，在流动液体中形成边界层。液体的蒸发产生蒸汽。该蒸汽的冷凝再次将蒸汽转变成液体。在此过程循环期间，因热力学变化诸如受热气化、因相变引起的压力差以及受温度影响的粘度变化导致边界层膜厚度发生了变化。在此过程中，硬水沉积物就有机会在整个系统中形成，这大大降低了传热并限制了流体和气体的流动从而导致用于产生能量的成本增加。本发明的动力边界层混合颗粒在边界层中和在表面上连续地滚动，以产生具有减少钙化沉积物的形成的可能性的抛光效果，这将节约能源和保护设备。

[0052] 许多加工设施使用用于加热和冷却的流体。这些设施通常面临与形成的导致传热效果差并最终导致设备的损失的沉积物相关联的同样的问题。通过选择具有化学稳定性和合适的颗粒尺寸的合适的颗粒材料，高度专用化的动力混合颗粒可在正在使用的任何流体中起作用。

[0053] 动力混合颗粒搅动边界层

作为用于解释动力混合的一般实例，认为在软材料上滚动的硬球在移动的凹陷中行进。软材料在前面被压缩且在后面回弹。当所述材料是完全弹性时，则在压缩期间储存的能量通过软材料在其后面归还给该球。然而，实际材料并不是完全弹性的，因此，发生能量耗散，这产生动能，即滚动。根据定义，流体为不能经受住静态剪切应力的材料连续流。与以可恢复变形对剪切应力作出响应的弹性固体不同，流体以不可恢复的流动作出响应。该

不可恢复的流动可用作用于在边界层中的动力机械混合的驱动力。通过利用滚动的原理，动摩擦和粘着在非滑移区的表面上的增加的流体产生粘附力，而邻近于边界层的速度对颗粒产生惯性力。惯性力使颗粒沿机械加工设备的表面转动，而与所使用的混合机构无关，例如与静态、动态或动力混合无关。

[0054] 结构颗粒的几何设计或选择基于与在其中速度为 0 的边界层中的粘性膜的表面相互作用的基本原理。通过增加颗粒表面粗糙度来增加机械表面粘附。颗粒穿透深入到边界层中产生动力混合。通过增加颗粒边缘或叶片样颗粒表面的锐利度来增加颗粒穿透。具有粗糙和 / 或锐利颗粒表面的颗粒对于非滑移区表现出增加的粘附，这促进了比几乎不具有表面特性的光滑颗粒更好的表面粘附。由于特定流体的粘度，因此理想的颗粒尺寸将视流体而不同。因为流体粘度视流体而不同，所以工艺参数诸如温度和压力以及通过剪切力产生的混合机构及对机械表面的表面抛光也将不同，这使边界层厚度发生变化。粗糙和 / 或锐利的颗粒表面允许颗粒在边界层中充当滚动的动力混合叶片。沿流体边界层滚动的具有粗糙和 / 或锐利边缘的颗粒将通过搅动边界层的表面区域而产生微混合。

附图说明

[0055] 图 1 是边界层概念的图解说明。

[0056] 图 2 是低速或层流边界层的图解说明。

[0057] 图 3- 图 6 示出了直接注气的基础聚苯乙烯或聚丙烯泡沫体，其中添加剂的重量 % 的范围为 0.35wt% 至 4.2wt%，其中孔尺寸为 45 微米至 163 微米。

[0058] 图 7 示出了两个硬质 PVC 样品，在两个样品中具有相同的颜料负载量，其中一个样品包含动力边界层混合颗粒。

[0059] 图 8 示出了两个聚碳酸酯样品，在两个样品中具有相同的颜料负载量，其中一个样品包含动力边界层混合颗粒。

[0060] 图 9 示出了具有 ABS 斑点的硬质 PVC。

[0061] 图 10 示出了混合在一起的 PVC 和 ABS。

[0062] 图 11 示出了浆料测试的结果。

[0063] 图 12 是示出了钠钾铝硅酸盐 (Rheolite 800 粉体) 添加剂对通过挤出机的热塑性塑料生产量的影响的图表。

[0064] 图 13 是示出了使用珍珠岩添加剂增加负载量对通过挤出机的热塑性塑料生产量的影响的图表。

[0065] 图 14 是示出了增加木材颗粒的负载量同时保持 2wt% 的珍珠岩添加剂负载量对通过挤出机的热塑性塑料生产量的影响的图表。

[0066] 图 15 是未加工的膨胀珍珠岩的 SEM 图像。

[0067] 图 16 是加工过的珍珠岩在 500x 放大倍数下的 SEM 图像。

[0068] 图 17 是加工过的珍珠岩在 2500x 放大倍数下的 SEM 图像。

[0069] 图 18 是火山灰的 SEM 图像，其中每个刻度线等于 100 微米。

[0070] 图 19 是火山灰的 SEM 图像，其中每个刻度线等于 50 微米。

[0071] 图 20A 是在 700℃ 下生成的天然沸石模板碳 (zeolite-templated carbon) 的 SEM 图像。

- [0072] 图 20B 是在 800℃ 下生成的天然沸石模板碳的 SEM 图像。
- [0073] 图 20C 是在 900℃ 下生成的天然沸石模板碳的 SEM 图像。
- [0074] 图 20D 是在 1,000℃ 下生成的天然沸石模板碳的 SEM 图像。
- [0075] 图 21 是纳米多孔氧化铝膜在 30000x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0076] 图 22 是在铝合金 AA2024-T3 上生长的假勃姆石相 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在 120,000x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0077] 图 23 是未加工的空心灰球在 1000x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0078] 图 24 是加工过的空心灰球在 2500x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0079] 图 25 是 3M® 玻璃泡的 SEM 图像。
- [0080] 图 26A 和图 26B 是飞灰颗粒在 5000x 放大倍数下的 SEM 图像 (图 26A) 和在 10,000x 放大倍数下的 SEM 图像 (图 26B)。
- [0081] 图 27 是再循环玻璃在 500x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0082] 图 28 是再循环玻璃在 1,000x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0083] 图 29 是加工过的红色火山岩在 750x 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0084] 图 30A-图 30D 是砂粒的 SEM 图像。
- [0085] 图 31A 是历时 1 小时合成的沸石 Y、A 和硅酸盐 1 的 SEM 图像。
- [0086] 图 31B 是历时 1 小时合成的沸石 Y、A 和硅酸盐 1 的 SEM 图像。
- [0087] 图 31C 是历时 6 小时合成的沸石 Y、A 和硅酸盐 1 的 SEM 图像。
- [0088] 图 31D 是历时 6 小时合成的沸石 Y、A 和硅酸盐 1 的 SEM 图像。
- [0089] 图 31E 是历时 12 小时合成的沸石 Y、A 和硅酸盐 1 的 SEM 图像。
- [0090] 图 31F 是历时 12 小时合成的沸石 Y、A 和硅酸盐 1 的 SEM 图像。
- [0091] 图 32 是磷质石灰羟基磷灰石的 SEM 图像。
- [0092] 图 33A 是 Al MFI 聚集体的 SEM 图像。
- [0093] 图 33B 是 Al MFI 聚集体的 SEM 图像。
- [0094] 图 34A 是微晶沸石 Y 在 20kx 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0095] 图 34B 是微晶沸石 Y 在 100kx 放大倍数下的 SEM 图像。
- [0096] 图 35 是 ZnO 的 SEM 图像, 50-150nm。
- [0097] 图 36A 是半球形团簇材料的固体残渣的 SEM 图像。
- [0098] 图 36B 是在 100℃ 下合成的沸石 -P 的 SEM 图像。
- [0099] 图 37A 是纳米结构的 CoOOH 空心球体的 SEM 图像。
- [0100] 图 37B 是 CuO 的 SEM 图像。
- [0101] 图 37C 是 CuO 的 SEM 图像。
- [0102] 图 38A 是 2.5 μm 的均匀普通 Al_2O_3 纳米球的 SEM 图像。
- [0103] 图 38B 是 635nm 的均匀普通 Al_2O_3 纳米球的 SEM 图像。
- [0104] 图 39 是示出了 CoOOH 的毛发样纤维的计算机产生的模型。
- [0105] 图 40 示出了含有和未加入珍珠岩的涂料中的分散能力的照片对比。
- [0106] 优选实施方案的详细描述

本发明利用边界层混合。也就是说,本发明涉及将具有从纳米至微米、例如 3nm-70 μm 的尺寸的颗粒引入流体的影响。本发明采用边界层的静态膜原理,联合因流体速度差异而

被迫在边界层中旋转或翻滚的颗粒的摩擦系数。因此,本发明涉及通过使用具有专用化尺寸和专用化表面特性的结构填料来促进动力混合。

[0107] 本发明被设计为以下面三个方面来改进流动流体的传热:

1. 加入本申请人的颗粒促进了邻近于该颗粒的低表面积能区域(low surface area energy region),其允许气体在相变(即从液体到气体)期间在流体中迅速成核。当该颗粒动力混合边界层的滞止膜时,该颗粒产生允许气泡穿过滞止膜迅速逸出的低表面能区域,这增加了传热并加速了相变化。

[0108] 2. 加入本申请人的颗粒促进了纳米尺寸的颗粒的分散的改进和边界层的动力混合。边界层的传热机制是传导。通过连续地混合边界层,该传热机制被转化成对流,从而加速传热。当这些高度专用化的颗粒与纳米流体一起使用时,该颗粒提高了纳米颗粒的分散性能,并有助于使纳米颗粒的团聚体破碎。诸如悬浮在流体中的纳米金属或陶瓷的改进的分散可通过将这些颗粒保持为悬浮状态而帮助增加传热。

[0109] 3. 通过将边界层的阻力的滞止膜系数转化为阻力的动力系数(kinetic coefficient),加入本申请人的颗粒增加了气体和流体的流动。这在引入纳米颗粒以提高热传导率的传热流体中是重要的。加入纳米颗粒提高了粘度和边界层效应,这降低了速度和传热效率。这些负面影响可通过使用本申请人的高度专用化的颗粒来克服。

[0110] 动力混合颗粒促进成核

加入本申请人的颗粒促进了邻近于颗粒的低表面积能区域,其允许气体在从液体到气体的相变期间在流体中迅速成核。当颗粒动力混合边界层的滞止膜时,该颗粒产生允许气泡穿过滞止膜迅速逸出的低表面能区域,这增加了传热并加速了相变化。

[0111] 本申请人的名为“Cellular Foam Additive”、以公开第 2012/0029094 号公开的共同待决的美国专利申请教导了将动力混合颗粒加入泡沫体中,用于促进发泡剂、反应性和非反应性的添加剂的改进的分散。该申请通过引用并入本文。申请人教导了加入纳米和微米尺寸的三维结构动力混合颗粒在混合过程中在塑料中产生微米和纳米尺寸的机械开孔。这些开孔允许气体分散到聚合物中,由此大大减少混合时间和气体溶解度的影响。该发明的三维动力混合颗粒可以被定制成具有多种尺寸和形状,其中结构特性诸如叶片长度、空腔深度、颗粒空隙尺寸、伸出构件尺寸、刺样结构长度等可以在泡沫体中生成所需尺寸的孔。

[0112] 如从图 3、图 4、图 5 和图 6(被引用在下面的表格中)中可见,在聚丙烯中加入本申请人的动力混合颗粒分别获得为 45 和 163 微米的孔尺寸。将颗粒加入到具有与聚丙烯相似的粘度的流体中将产生类似的孔尺寸。

图 #	树脂	在丸粒中的动力混合颗粒 %	在产物进料中使用的丸粒 %	在图中所示产物中的动力混合颗粒 %	孔尺寸 微米
3, 4	PP	40.00%	12.00%	4.80%	45
5, 6	PP	40.00%	1.00%	0.40%	163

[0113] 动力混合颗粒搅动边界层

当动力混合颗粒加入到穿过接收外部热量的容器流动的流体时,边界层膜厚度在流体的沸腾和冷凝期间发生变化。动力混合颗粒被捕获在流动流体的边界层内并连续地产生搅动。一旦通过蒸发除去边界层膜,则颗粒通过生成的气体保持为悬浮状态和其相关的加速的速度分布,直至冷凝阶段。在冷凝阶段,这些颗粒在边界层膜形成时在边界层膜内被再次捕获,由此产生边界层膜的连续搅动。

[0114] 通过定制被引入流体中的颗粒的表面特性,流体动力学和颗粒物理学可通过颗粒的表面特性获得增强,以促进边界层中连续的相互作用直至膜厚度通过蒸发减少。一旦流体已被蒸发,则颗粒不再影响传热。

[0115] 本发明的一个目的是提供在气体中传热的改进方法,由此热量可通过辐射以及对流而被传播并由此可以明显地减少膜对热量流动的阻力。

[0116] 早期的边界层原理的先驱者们意识到由边界层膜带来的困难,但并没有意识到,通过改变颗粒的特性可以保持边界层的连续搅动。申请人的本发明实现了连续搅动,而不是颗粒在边界层薄膜上无规的作用。

[0117] 如在本申请人的名为“Additive for Paint Coatings and Adhesives”的公开US 2011/0301277(其通过引用并入本文)中所陈述的那样,动力混合颗粒影响流体流动。具体地讲,所述颗粒的优选尺寸范围为约 500nm-1 μm ,且更特别为 1 μm -30 μm ,但是在所限定范围内的所有子范围也被视为对促进动力混合有效。

[0118] 通常,当将颗粒加入到流体中时,例如当将金属颗粒加入到流体以增加传导率时,流体变得更粘稠,这增加了流动流体的边界层的尺寸。因此,传热中的增益趋向于被抵消。然而,当加入具有下述特性的动力混合颗粒时,在边界层处促进了增加的混合,从而促进从边界层到流体的主体的传热。增加的混合和分散的实例在下文中讨论。

[0119] 如图 7 和图 8 所阐述的,在粘性材料诸如热塑性塑料中在高剪切混合环境下引入动力混合颗粒产生优异的分散能力。

[0120] 图 7 示出了在两个样品中具有相同颜料负载量的硬质 PVC。可以清楚地看到其中含有动力边界层混合颗粒的左侧样品表现出改进的分散。

[0121] 图 8 示出了在两个样品中具有相同颜料负载量的聚碳酸酯。可以清楚地看到其中含有动力边界层混合颗粒的右侧样品表现出更好的分散。

[0122] 图 7 和图 8 阐述了动力边界层混合颗粒与分散相关的益处。改进的分散性质允许基础材料含有较少的添加剂,因为动力混合颗粒的存在较好地分配(disburse)了添加剂,由此产生添加剂的相同有益性质。

[0123] 异质材料的混合和共混

图 9 示出了具有 ABS 斑点的硬质 PVC。这两种材料即使在高剪切条件下也不会在化学上混合或共混在一起。

[0124] 图 10 示出了加入动力边界层混合颗粒对难以混合的异质材料的影响。在挤出机中,将 PVC 与 ABS 混合在一起,其引起 ABS 像黑色颜料一样起作用。

[0125] 通常,聚合物中的添加剂用以促进耐受性。然而,在阻燃剂、填料、消泡剂、表面张力改性剂和杀生物剂等情形下,填料常对聚合物具有负面影响,其贯穿于交联聚合物体系产生疲劳。动力混合颗粒的加入不止在于改进混合。动力混合颗粒的加入在机械上减小了添加剂的尺寸,这在聚合物基质中产生较好的相互作用。因此,通过减小添加剂的尺寸并改进分散,可以减少添加剂的量。该均质混合特性通过减少产生所需结果所需要的添加剂的量来增加聚合物的交联强度。

[0126] 在反应性双组分泡沫体中,动力混合颗粒的加入将帮助混合液-液界面,这促进贯穿于聚合物的更好的交联。动力混合颗粒的加入将另外改进粘合强度且赋予更好的流动性质。

[0127] 一些颗粒可能会改变其物理尺寸,即,破碎同时仍保持先前提到的为促进动力边界层混合所需的动态表面特性。例如,可能太大的颗粒可被扫出边界层并进入主流体流动中,其中颗粒可经历因高压和流体湍流引起的压裂。压裂将减小颗粒的尺寸。分散后,适当尺寸的颗粒将因为流体动力学朝边界层移动,其中颗粒将与边界层的粘性或胶状区接触,以促进动力边界层混合。与该实例相结合,颗粒分选(sizing),即压裂,也可能发生于对抗由流体冲击压力引起的机械表面的边界层中。由于该极端的力,在正常工艺条件过程中经历高剪切的边界层动力混合颗粒可自成型。这种自成型将获得起始几何表面特性的微定制,这将增强专用化的三维表面特性,以促进边界层中的翻滚或滚动。

[0128] 填料颗粒应被制成相对于所述边界层区域成比例的尺寸。该尺寸通常被任意定义为其中 $u=0.99U$ 的点。因此,颗粒的理论起始直径为垂直于其中 $u=0.99U$ 的表面测量的高度。存在多个增加当计算与边界区中的动力混合相关联的参数时的难度的因素:

1. 填料的负载量,其产生改性的边界层相互作用。

[0129] 2. 穿过壁的传热,其产生粘度差异。

[0130] 3. 因螺旋搅动引起的剪切作用和不断增加的压缩。

[0131] 4. 化学反应,其中材料改变了物理性质诸如粘度、密度等。

[0132] 与混合相关的动力学是加工工业中最复杂的机械化学相互作用之一。颗粒尺寸将根据产品而变化,并且可能需要或不需优化。

[0133] 化学工业中已产生了用于计算流体流动性质的均相液体和边界层相对厚度的试验方法和表格。这些测试方法和表格可用于选择机械设备和传热性质。分布假设可被用作颗粒尺寸的起始点,从而使得颗粒将在边界层中起到增加混合的作用。取决于此的表面相互作用的颗粒特性选自六个类别,颗粒的起始尺寸将具有为 0.1-100% 的 $u=0.99U$ 时的计算值、最优选 0.3-30% 的 $u=0.99U$ 时的计算值的相对直径。

[0134] 用于边界层中的动力混合的固体颗粒,即动力边界层混合材料或动力混合材料,优选具有以下特性:

- 颗粒应该具有允许颗粒沿边界层表面滚动或翻滚的物理几何特性。

[0135] • 颗粒应该具有足以与零速区或非滑移流体表面相互作用的表面粗糙度,以促进动摩擦而不是静摩擦。颗粒的混合效率随表面粗糙度而增加。

[0136] • 颗粒应该硬至足以使得流体围绕颗粒变形,以用于经由颗粒的翻滚或滚动效应促进动力混合。

[0137] • 颗粒应被制成与正使用的流体的边界层成比例的尺寸,以使得颗粒由于动力滚动摩擦而滚动或翻滚。

[0138] • 颗粒不应该太小。如果颗粒太小,则颗粒将被困在边界层中且将丧失翻滚或滚动的能力,这将增加摩擦力且促进在边界层的整个接触区中的机械磨损。

[0139] • 颗粒不应该太大。如果颗粒太大,则颗粒将被扫入本体流体流动中且对动力边界层混合具有极小(如果还有的话)的影响。颗粒应该具有尺寸和表面特性诸如粗糙和/或锐利的叶片样特性,以能够在混合过程中自本体流体重新接入边界层中。

[0140] • 颗粒应当按比例制成保持悬浮状态并且在延长的时间长度后不从流体沉降的尺寸。

[0141] • 基于流体或气体粘度,颗粒可以是具有 $300\text{ }\mu\text{m}$ - 1nm 的尺寸的实心或多孔材料、

人造或天然存在的矿物和或岩石。

[0142] 动力混合颗粒产生增加的流动

如本申请人的名为“Hydraulic Fracturing”的专利申请 2011/0272156 (其通过引用并入本文) 中所陈述的那样, 加入动力混合颗粒导致低粘度流体的增加的流动。

[0143] 试验结果表明, 流体的粘度越低, 边界层越薄。

[0144] 例如, 采用相同的流体在浓度为 0.5% 和 1% 的本发明的 20- 微米的动力混合颗粒下进行测试。该流体具有 33.5cP 的粘度 (这非常接近水), 其在物理性质上与大部分冷却剂都是等同的。结果可以从图 11 的图表看出, 当加入颗粒时其表示出较低的流动流体的压降。图 11 示出了存在对流动速率的一致、线性的改进, 其归因于通过加入动力边界层混合颗粒获得了更好的聚合物溶液的混合。

[0145] 如本申请人的名为“Structurally Enhanced Plastics with Filler Reinforcements”的美国专利申请公开第 2010/0093922 号中所陈述的那样, 加入动力混合颗粒导致高粘度流体的增加的流体流动。该申请通过引用并入本文。

[0146] 特别地, 图 12 示出了将钠钾铝硅酸盐添加剂加入到热塑性混合物导致增加的流动。图 13 示出了将珍珠岩以 8% - 33% 的量加入到热塑性混合物, 其中, 高百分数的珍珠岩导致增加的流动。

[0147] 选择高百分数的珍珠岩的原因是为了消除此材料只是一种填料的可能性。与边界层相互作用的三维刀片颗粒的边缘效应即使在 33wt% 下仍显示出高于基材 19% 的改进。该材料的生产量本来可以更高, 但是挤出机的 rpm 限制为 45, 而且材料为手动进料, 这就是我们为什么相信在 25% 下是因为首次送入这样的轻质材料的难度导致生产量下降, 但当我们达到 33wt% 时, 我们已经解决了该问题。

[0148] 图 14 示出了将木材成分和 2% 的珍珠岩的添加剂加入到热塑性混合物增加了生产量。

[0149] 该试验被选择的原因是因为将轻质的天然有机填料装载到有机石油基材料中增加了不良混合的边缘效应。因为 rpm 均处于最大值, 所以在直到 74wt% 之前未达到最大生产量 (在 52wt%、59wt%、64wt% 和 69wt%), 在 74wt% 时 rpm 必须被降至 30rpm, 以防止边缘效应。可压缩纤维在挤出过程中起到沿边界层清扫的扫帚的作用。木材纤维是可压缩的填料, 其密度为 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.2\text{g}/\text{cm}^3$, 在抵靠壁挤出之后其具有在边界层中封装这些硬质颗粒和永久性地除去它们的能力。三维的颗粒形状效应应用允许这种材料切割软材料而不被嵌入木材纤维中的叶片将它们保持在边界层中, 使得即使当木纤维正在挤出过程中经历压缩时它们也不会被卷走。

[0150] 通过将边界层阻力的滞止膜系数转化为阻力的动力系数, 加入本申请人的颗粒增加了气体和流体的流动。这在当今的传热流体中是重要的, 在当今的传热流体中的趋势是引入纳米颗粒以增加热传导率, 其由此提高了粘度和边界层效应, 这降低了速度和传热效率。因此, 这些负面影响可通过使用本申请人的高度专用化的颗粒来克服。

[0151] 颗粒的物理几何形状

颗粒形状可以是球形、三角形、菱形、正方形等, 但半扁平或扁平的颗粒不太合乎需要, 因为它们无法较好地翻滚。半扁平或扁平颗粒无法较好地翻滚是因为扁平颗粒的截面表面积对施加到其小厚度的流体摩擦具有很小的阻力。然而, 因为需要以混合形式的搅动, 所以

笨拙形式的翻滚是有益的,因为笨拙的翻滚在边界层产生动态无规形成的混合区。无规混合区类似于通过利用很少的混合叶片操作的大型混合叶片产生的混合区。一些叶片快速转动,而一些叶片缓慢转动,但是结果在于这些叶片全都混合。在具有较少非弹性性质的粘性更大的流体中,通过颗粒进行的动力混合将由于颗粒表面粗糙度且由于颗粒的锐利边缘而产生切割和研磨效应。

[0152] 具有极其光滑的表面的球形颗粒由于以下原因而不理想。首先,表面粗糙度增加了颗粒与流体之间的摩擦,这增加了颗粒保持与粘性区和 / 或非滑移区接触的能力。相比之下,诸如可在球体中发现的光滑表面由于不良的表面粘附而限制了与粘性层的接触。其次,表面粗糙度直接影响颗粒经由翻滚和 / 或滚动诱发混合的能力,而光滑表面不会这样。第三,具有光滑表面的球形容易沿边界层滚动,这可促进润滑效应。然而,具有表面粗糙度的球形颗粒帮助促进边界层的动态混合以及促进润滑效应,特别是在低粘度流体和气体的情况下。

[0153] I 型颗粒

I 型颗粒嵌入边界层深处以在边界层中和在混合区中均产生泡沫体构成流体的优异动力混合。I 型颗粒提高化学添加剂和矿物添加剂的分散。I 型颗粒增加流体流动。与 I 型颗粒的质量相比,I 型颗粒的表面积是大的。因此,I 型颗粒较好地保持在悬浮状态中。在一个实施例中,(I) 型动力混合颗粒由具有 5.5 的莫氏标度硬度的膨胀珍珠岩(相当于高品质的钢刀片)制成。出于有效性的目的,所有类型的颗粒优选具有莫氏标度 2.5 或更高的硬度。

[0154] 参照图 15,示出了未加工的膨胀珍珠岩。珍珠岩是没有已知环境问题的可开采的矿石且易于在大多数陆地中得到且其丰度仅低于砂子。膨胀珍珠岩经由热膨胀加工生成,其可定制以生成多种壁厚的泡。膨胀珍珠岩清晰地显示出薄壁多孔结构和在压力下它将如何变形。在一个实施方案中,珍珠岩可以原始未加工形式使用,其是该材料的最经济的形式。珍珠岩能够自成型,即被粉碎成较小的颗粒,在压力下粉碎成边界层动力混合颗粒。

[0155] 图 16 为证明膨胀珍珠岩颗粒不团聚且将在其它加工颗粒中一起容易地流动的图像。因此,用小型混合设备将容易地分散膨胀珍珠岩颗粒。

[0156] 参照图 17,示出了膨胀珍珠岩颗粒的放大图像,其示出了对于加工过的珍珠岩颗粒来讲优选的结构形状。所述颗粒可描述为具有多种尺寸的三维楔形锐利的叶片和尖端。该不规则的形状促进多种动力边界层混合。在图 17 中示出的膨胀珍珠岩重量极轻,具有在 0.1-0.15g/cm 范围内的密度。该低重量允许最小的流体速度来促进颗粒的旋转。在图 17 中可见的叶片样特性易于捕集流过边界层的流体的动能,同时在图 17 中可见的锯齿状叶片样特性易于刺入流动流体的边界层以促进搅动,同时维持对边界层的表面的粘附。据估计优选的大致应用尺寸为 900nm-50 μ m。该动力混合颗粒在具有宽范围粘度的多种流体中产生分散。另外,所述膨胀珍珠岩颗粒是在发泡过程中的优异成核剂。

[0157] 现在参照图 18,示出了以其自然状态的火山灰。火山灰表现出类似于上文关于膨胀珍珠岩论述的薄壁多孔结构特性的特性。火山灰为自然形成的材料,其易于开采且容易被加工成产生动力边界层混合的动力混合材料。该火山灰材料也是可变形的,这使得其对于在线加工以通过混合或压力应用生成所需的形状来讲是理想的候选物。

[0158] 现在参照图 19,示出了多个粉碎的火山灰颗粒。图 19 图示了具有三维叶片样特性

的粉碎的颗粒形式,其将在边界层中以与上文论述的为其加工形式的膨胀珍珠岩类似的方式相互作用。图 19 的粉碎的火山灰颗粒比加工过的珍珠岩大,使得对于较高粘度的材料来讲,更适合应用粉碎的火山灰颗粒。据估计优选的大致应用尺寸在 $80\text{ }\mu\text{m}$ – $30\text{ }\mu\text{m}$ 之间。该材料将类似于上文论述的加工过的珍珠岩而起作用。

[0159] 现在参照图 20A–图 20D,示出了在 700°C 下生成的天然沸石模板碳(图 20A)、在 800°C 下生成的天然沸石模板碳(图 20B)、在 900°C 下生成的天然沸石模板碳(图 20C)和在 1000°C 下生成的天然沸石模板碳(图 20D)。沸石为具有小孔尺寸的容易开采的材料,其可被加工以生成动力混合材料的所需表面特性。加工过的珍珠岩和粉碎的火山灰具有类似的边界层相互作用能力。沸石颗粒具有小的孔隙率,且因此可生成在纳米范围内的活性动力边界层混合颗粒。据估计优选的大致应用尺寸在 600nm – 900nm 之间。沸石颗粒对于减少中等粘度的材料中的摩擦是理想的。

[0160] 现在参照图 21,示出了具有多孔结构的纳米多孔氧化铝膜,其会压裂并产生类似于任何受力材料的颗粒特性。材料压裂将在薄壁处而不是在交叉点处发生,由此生成类似于先前论述的材料特性,其对于边界层动力混合颗粒是理想的。据估计优选的大致应用尺寸在 300nm – 500nm 之间。该材料的颗粒尺寸更适合应用到中等至低粘度的流体。

[0161] 现在参照图 22,示出了在铝合金 AA2024–T3 上生长的假勃姆石相 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$ 。可以看到在加工过的珍珠岩表面上的叶片样特性。该材料的压裂点在其中一个或多个叶片接合的交叉点之间的薄叶片面处。压裂将生成类似于“Y”、“V”或“X”形状或几何形状的组合的三维叶片形状。据估计优选的大致应用尺寸在 50nm – 150nm 之间。

[0162] II 型颗粒

II 型颗粒实现到边界层中的中等的穿透,从而生成最低程度的动力边界层混合和最小的分散能力。II 型颗粒产生最小的流体流动改进且由于 II 型颗粒的大表面和极低质量而易于悬浮。

[0163] 大多数形成空心球体的材料可经受机械加工以生成具有促进动力边界层混合的表面特性的蛋壳样碎片。

[0164] 现在参照图 23,示出了灰分的未加工空心球体的图像。灰分为可经受自成型以根据工艺条件生成动力边界层混合颗粒特性的可开采的材料。据估计在自成型过程之前优选的大致应用尺寸为 $20\text{ }\mu\text{m}$ – $80\text{ }\mu\text{m}$ 。自成型可通过机械混合或压力实现,这两者都产生粉碎作用。

[0165] 现在参照图 24,示出了灰分的加工过的空心球体。压裂的灰分球体将类似于在侧道上的一张纸在边界层中翻滚。该材料的轻微的曲线类似于蛋壳,因为该材料由于其轻质量和轻微的曲率而容易翻滚。据估计优选的大致应用尺寸在 5nm – 50nm 之间。灰分球体将以与膨胀珍珠岩类似的方式起作用,但该材料具有较差的分配能力,因为其几何形状不允许颗粒变得物理闭锁到边界层中,而这归因于随着颗粒沿边界层翻滚两个或更多个叶片产生更大的阻力和较好的搅动。该材料在强粘性材料的流动期间减少了流动流体与管道或加工设备的壁之间的摩擦。

[0166] 现在参照图 25,示出了可加工成破碎的蛋壳样结构以生成促进动力边界层混合的表面特性的 3M® 玻璃泡。破碎的玻璃泡颗粒在性能和应用方面与灰分空心球体类似,不同之处在于可基于工艺条件和原料选择定制壁厚度和直径以及强度。这些人造材料适用于食

品级应用中。据估计在自成型过程之前优选的应用尺寸为约 $80\text{ }\mu\text{m}$ – $5\text{ }\mu\text{m}$ 。自成型可通过机械混合或通过产生粉碎作用的压力实现。

[0167] 现在参照图 26, 示出了飞灰颗粒的 5000 倍数的 SEM 照片 (图 26A) 和沸石颗粒 10000 倍数的 SEM 照片 (图 26B)。所述颗粒包含空心球体。飞灰是通过燃烧生成的常见废物。飞灰颗粒易于得到且价格低廉。沸石可以开采且通过廉价的合成方法制备以产生成百上千种变体。因此, 可选择源自空心沸石球体的结构的所需特性。所示出的沸石颗粒为混合颗粒, 因为该颗粒将具有与加工过的珍珠岩类似的表面特性且该颗粒保留了半曲线形状, 即类似于粉碎的空心球体的蛋壳形状。据估计在自成型过程之前优选的大致应用尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}$ – 800nm 。自成型可通过机械混合或通过产生粉碎作用的压力实现。这些颗粒的小尺寸使得颗粒理想地用于中等粘度的材料中。

[0168] III 型颗粒

归类为 III 型颗粒的颗粒表现出至边界层中的最小的穿透。III 型颗粒在边界层中表现出最小的动力混合且与软的化学添加剂和硬矿物添加剂均具有优异的分散特性。III 型颗粒增加流体流动且不会良好悬浮但易于被混合回到悬浮状态中。一些固体材料能够产生贝壳型 (conchordial) 压裂以生成促进动力边界层混合的表面特性。

[0169] 现在参照图 27 和图 28, 示出了再循环玻璃的图像。再循环玻璃为廉价且易于加工成动力边界层混合颗粒的易于得到的人造材料。颗粒的锐利叶片样特性通过类似于许多其它可开采矿物的贝壳型压裂来生成。这些颗粒的叶片样表面不像珍珠岩那样薄。颗粒的密度与制备颗粒的固体成比例。锐利的叶片以与珍珠岩的相互作用类似的方式与流动流体的流体边界层相互作用, 不同之处在于再循环的玻璃颗粒通常需要粘性材料和稳健的流速来产生转动。加工过的再循环玻璃不带静电荷。因此, 再循环玻璃在分散期间不引起聚集。然而, 由于其高密度, 再循环玻璃颗粒可比其它低密度材料更易于在流体中沉降。据估计优选的大致应用尺寸在 $5\text{ }\mu\text{m}$ – $200\text{ }\mu\text{m}$ 之间。该材料在高流速的强粘性流体的边界层中产生良好的性能。该动力混合颗粒产生分散。颗粒的光滑表面减少摩擦。

[0170] 现在参照图 29, 示出了加工过的红色熔岩火山岩颗粒的图像。熔岩为易于得到的可开采的材料。熔岩的典型用途是在美国西南部和加利福尼亚作为风景岩石使用。该材料经受贝壳型压裂且生成类似于再循环玻璃的特性。然而, 与再循环玻璃的光滑表面相比, 压裂的表面具有更大的表面粗糙度。所述表面特性伴随流动流体的叶片样切割产生稍大的研磨效应。因此, 颗粒不仅翻滚, 它们还对流体物流具有磨蚀效应。火山材料使半硬材料贯穿于粘性介质诸如阻燃剂、二氧化钛、碳酸钙等中分散。据估计优选的大致应用尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ – $40\text{ }\mu\text{m}$ 之间。加工过的火山岩在高流速下在流动的强粘性材料的边界层中产生良好的性能且产生分散。

[0171] 现在参照图 30A–图 30D, 图 30A–30C 示出了具有压裂并产生用作动力边界层混合颗粒的适当表面特性的能力的砂粒。所述图像示出了具有与再循环玻璃的性质类似的物理性质的颗粒, 其产生类似的益处。图 30A、图 30B 和图 30D 虽然在图中示出的表面特性不同但对于与流动流体的边界层的相互作用来讲具有良好的表面特性。图 30A 示出了沿颗粒的边缘具有良好表面粗糙度以促进边界层表面相互作用的一些叶片样特性。图 30A 的颗粒将需要较高的速度流量 (velocity flow rate) 来产生翻滚。图 30B 的颗粒具有与如前所述的再循环玻璃的表面特性类似的表面特性。图 30D 示出了具有促进与这些材料的通常相互作

用类似的相互作用的良好表面粗糙度的颗粒。这些颗粒的性能类似于再循环玻璃的性能。砂子为可开采且可经济地加工产生以多种尺寸的所需压裂形状的丰富的材料。因为砂子是天然材料,所以其被视为环保的。据估计优选的大致应用尺寸在 $5\text{ }\mu\text{m}$ – $250\text{ }\mu\text{m}$ 之间。该材料在高流速下在强粘性材料的边界层中产生良好的性能。该动力混合颗粒产生分散。所述颗粒的光滑表面减少摩擦。

[0172] 现在参照图 31A–图 31F,示出了沸石 Y、A 和硅酸盐 -1 的图像。膜的 SEM 图像示出了已经在 100°C 下在合成溶液的底部部分中合成 1 小时 (图 31A、图 31B)、6 小时 (图 31C、31D) 和 12 小时 (图 31E、图 31F)。可将这些材料加工以生成纳米尺寸的动力边界层混合颗粒。该材料以合成方式生长且在数量方面受限,且因此趋于昂贵。所有六个图像,即图 31A–31F,清晰地示出了该材料在类似于上述结构的叶片样结构下产生贝壳型压裂的能力。据估计优选的大致应用尺寸在 500nm – 1000nm 之间。该材料的颗粒尺寸范围使得其可用于中等粘性的流体。

[0173] 现在参照图 32,示出了式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的磷质石灰羟基磷灰石,其形成磷灰石的结晶家族的一部分,其为具有相同的六方结构的同形化合物。这是最常用于生物材料的磷酸钙化合物。羟基磷灰石主要用于医学应用。表面特性和性能类似于上文讨论的红色熔岩颗粒,但可能具有比红色熔岩颗粒更好的表面粗糙度。

[0174] IV 型颗粒

一些固体团簇材料具有产生团簇结构压裂以产生生成促进动力边界层混合的表面特性的个体独特的均匀材料的能力。

[0175] 现在参照图 33A 和图 33B,示出了在 24 小时的结晶时间之后 A1 泡沫体 / 沸石复合材料在不同放大倍数下的 SEM 图像。图 33A 示出了 A1 泡沫体 / 沸石结构。图 33B 示出了 MFI 聚集体。这两个图像示出了该材料的固有结构,其在机械加工时将易于压裂以产生个体独特形成的颗粒的不规则形状的团簇。材料的表面特性越多样,材料与流动流体的边界层的粘性非滑移区的相互作用将越好,从而产生动力边界层混合。该材料具有花样的蓓蕾,其具有锐利且边界明确的突出的无规 90° 拐角。所述拐角将促进边界层的机械搅动。所述颗粒还具有半球形或圆柱体样形状,其将允许该材料滚动或翻滚,同时由于多样化表面特性而保持与边界层接触。据估计所述颗粒的优选大致应用尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ – $20\text{ }\mu\text{m}$ 之间。该材料可用于高粘度的流体中。所述表面特性将产生硬化材料诸如阻燃剂、氧化锌和碳酸钙的优异分散。随着 A1 泡沫体 / 沸石复合材料的颗粒滚动,似块状的形成物像微型锤磨机一样起作用,将流动流体中的对边界层冲击的材料铲掉。

[0176] 现在参照图 34A 和图 34B,示出了微晶沸石 Y 的 SEM 图像 (图 34A) 和纳米结晶沸石 Y 的 SEM 图像 (图 34B)。所述颗粒具有与上文在泡沫体 / 沸石中提到的那些特性全部相同的在纳米水平下的特性。在图 34A 中,在图像中心处的主要的半扁平颗粒为约 400nm 。在图 34B 中,多层面点 (multifaceted dot) 的颗粒尺寸小于 100nm 。在机械加工下,这些材料可被压裂成多样的动力边界层混合颗粒。据估计对于图 34A 的团簇材料来讲优选的大致应用尺寸在 400nm – $10\text{ }\mu\text{m}$ 之间且对于图 34B 的团簇材料来讲优选的大致应用尺寸在 50nm – 150nm 之间。在高机械剪切下,这些团簇材料具有通过压裂阻止团簇颗粒容易地滚动的阻力最大的颗粒 (most resistant particle) 而自成型的能力。由于其动态无规转动能力,这些团簇材料在作为流动流体中的摩擦改性剂方面是优异的。

[0177] 现在参照图 35, 示出了 50nm-150nm 的氧化锌颗粒。氧化锌为可根据所需应用专门使其疏水或更亲水的廉价纳米粉体。氧化锌形成具有极其无规形状的团簇。该材料由于其在流动流体中产生的无规转动移动而很好地工作。所述颗粒具有 90° 拐角的多样化表面特性, 其产生多样形状的叶片样特性。表面特性包括以各种形状诸如圆柱形、长方形、球杆形、Y 形颗粒、X 形颗粒、八边形、五边形、三角形、菱形团聚在一起的伸出臂。由于这些材料由具有多样形状的团簇构成, 所以所述材料引起巨大的摩擦减少, 原因是边界层通过多样化机械混合被搅成尽可能接近湍流, 同时仍保持层流流体流动。

[0178] V 型颗粒

V 型颗粒导致到边界层中的中等穿透。V 型颗粒产生类似于干磨上的叶耙的边界层的中等动力混合。V 型颗粒对于边界层的胶粘区域具有优异的粘附力, 这对于两相边界层混合是需要的。V 型颗粒引起添加剂最小程度的分散。因此, V 型颗粒的加入增加了流体流动且所述颗粒将趋向于保持为悬浮状态。具有侵略性表面形态 (aggressive surface morphology) 如粗糙、群聚 (groups)、条纹和毛发样纤维的一些空心或实心半球形团簇材料以随意滚动的能力促进对边界层的优异粘附且可用于低粘度流体和相变材料诸如液体-气体和气体-液体中。V 型颗粒具有促进边界层动力混合的所需表面特性。

[0179] 现在参照图 36A 和图 36B, 示出了固体残渣的扫描电子显微照片 (图 36A) 和在 100°C 下合成的沸石 -P 的扫描电子显微照片和能量色散光谱学 (EDS) 面积分析。与在 IV 型颗粒中论述的团簇材料不同, 这些材料具有球形形状和可通过从颗粒的表面伸出的毛发样材料产生的表面粗糙度。图 36A 示出了具有良好球形特性的颗粒。大部分球体在表面具有通过类似于砂粒的小连接颗粒产生的表面粗糙度。图 36B 示出了具有从整个表面伸出的毛发样纤维的半圆形颗粒。这些特性促进对边界层良好但不算优异的粘附。这些材料在边界层的表面上随意滚动以引起最低程度的混合, 从而促进在两相体系中的动力边界层混合。例如, 随着液体在封闭系统中转变成气体, 边界层迅速变薄。所述颗粒必须保持接触并滚动以促进动力边界层混合。所述材料还必须能够在气流内行进以再循环回到液体中以在两相中起到活性介质的作用。这些颗粒具有在约 1 μm -5 μm 之间的优选颗粒尺寸范围 (图 36A) 和在约 20 μm -40 μm 之间的优选颗粒尺寸范围 (图 36B)。它们都将在高压蒸汽生成系统中很好地工作, 其中颗粒将使在锅炉壁上的滞止膜从传导向对流传热过程移动。

[0180] VI 型颗粒

现在参照图 37A、图 37B 和图 37C, 示出了纳米结构的 CoOOH 空心球体, 其为各种氧化钴衍生物 (dative) (例如, Co_3O_4 、 LiCoO_2) 的通用前体并还具有优异催化活性。CuO 为具有窄带隙 (例如, 1.2eV) 的重要的过渡金属氧化物。CuO 已经用作催化剂、气体传感器且用于锂离子电池的阳极材料中。CuO 也已经用于制备高温超导体和磁阻材料。

[0181] 现在参照图 38A 和图 38B, 示出了 2.5 μm 均匀普通 Al_2O_3 纳米球 (图 38A) 和在表面上具有毛发样纤维的 635nm 的均匀普通 Al_2O_3 纳米球。

[0182] 现在参照图 39, 示出了计算机生成的模型, 其示出了促进边界层粘附以使得纳米尺寸的颗粒将在保持与流动流体的边界层接触同时沿边界层滚动并产生动力混合的毛发样纤维。

[0183] 人们早已知道, 纳米颗粒具有无限的自团聚, 这大大影响了其充当悬浮在流体或气体中的纳米颗粒的能力。动力边界层混合颗粒产生了由 “Additives for Paint,

Coatings and Adhesives”(美国专利申请公开第 2011/0301247 号)所示的优异的分散性能,其通过引用并入本文。

[0184] 图 7 示出了两个硬质 PVC 样品,在两个样品中具有相同的颜料负载量,其中一个样品包含动力边界层混合颗粒。

[0185] 图 9 示出了具有 ABS 斑点的硬质 PVC。

[0186] 图 10 示出了混合在一起的 PVC 和 ABS。

[0187] 图 40 示出了含有和未加入珍珠岩的涂料中的分散能力的照片对比。

[0188] 异质材料的混合和共混

图 9 示出了具有 ABS 斑点的硬质 PVC。这两种材料即使在高剪切条件下也不会在化学上混合或共混在一起。

[0189] 图 10 示出了加入动力边界层混合颗粒对难以混合的异质材料的影响。在挤出机中,将 PVC 与 ABS 混合在一起,其导致了 ABS 像黑色颜料一样起作用。

[0190] 图 40A 和 40B 示出了在 Chrysler 工厂的彩色汽车涂料中的颜料的增强的分散能力。两种喷雾样品用相同的预混 Chrysler, PB3 Caledonia Blue, 序号:293 99384 汽车涂料开始。左侧样品(图 40A)具有加入其中的由膨胀珍珠岩制成的(I)型动力边界层混合颗粒。动力混合颗粒是白色的,并按质量计以 1% 的量加入。右侧样品(图 40B)是标准的工厂颜色。很清楚地看到左侧样品比右侧样品具有更暗以及更丰富的颜色。该实验表明颜料的颜色可以通过将纳米和微米颗粒混入涂料边界层中来增强。很容易看到颜料的改进的分散。然而,其它的添加剂也被较好地分散,以产生更均匀的混合物,尽管其它改进的分散不能在整个聚合物中看到。

[0191] 因此,本发明非常适合实现这些目标且获得上述结果和优势以及在其中固有的那些结果和优势。虽然已经出于本公开的目的而描述了本发明目前优选的实施方案,但是本领域技术人员将显而易见许多改变和改进。这些改变和改进都涵盖在如由权利要求书限定的本发明的精神内。

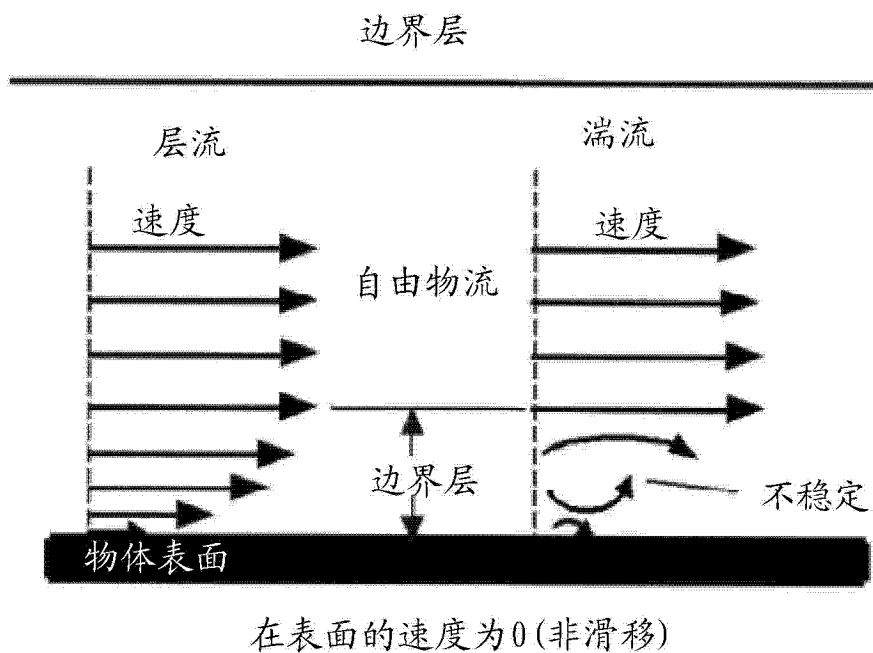


图 1

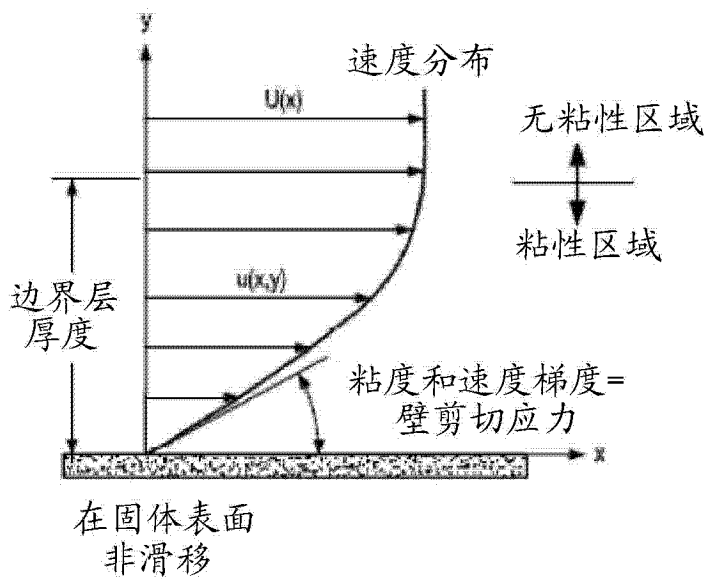
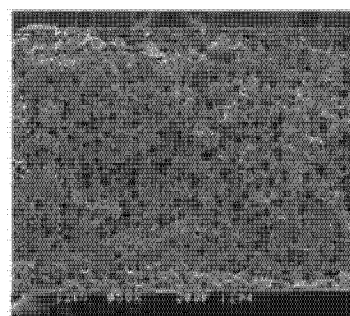


图 2



聚丙烯PC 90635-PP
12熔融指数4.8wt%动态混合颗粒
P=0.65g/cc. 45 μ

图 3

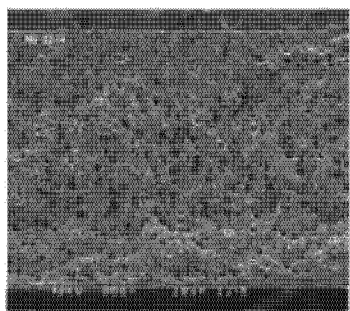
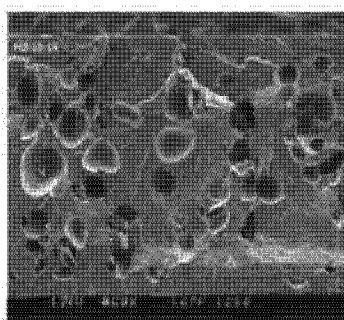


图 4



聚丙烯PC 90635-PP
12熔融指数0.40wt%动态混合颗粒
P=0.68g/cc. 163 μ

图 5

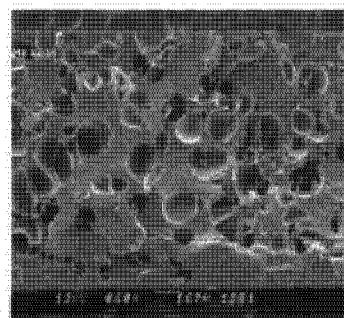


图 6

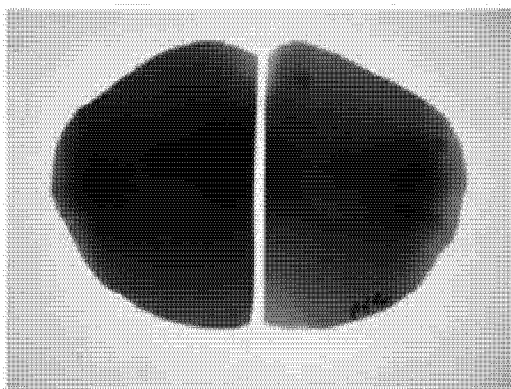


图 7

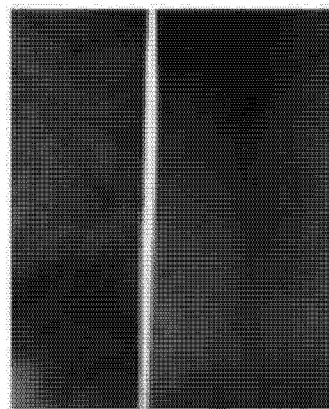


图 8

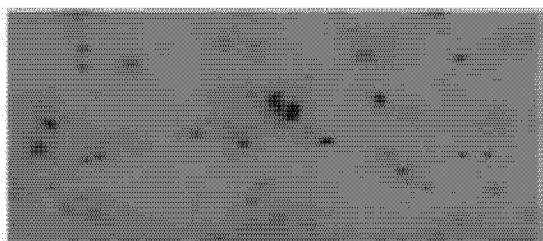


图 9

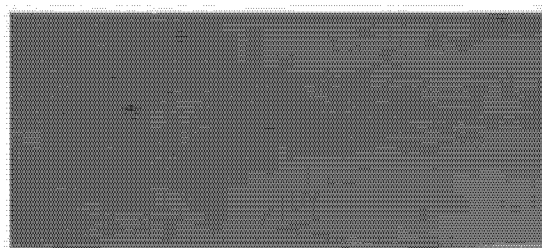


图 10

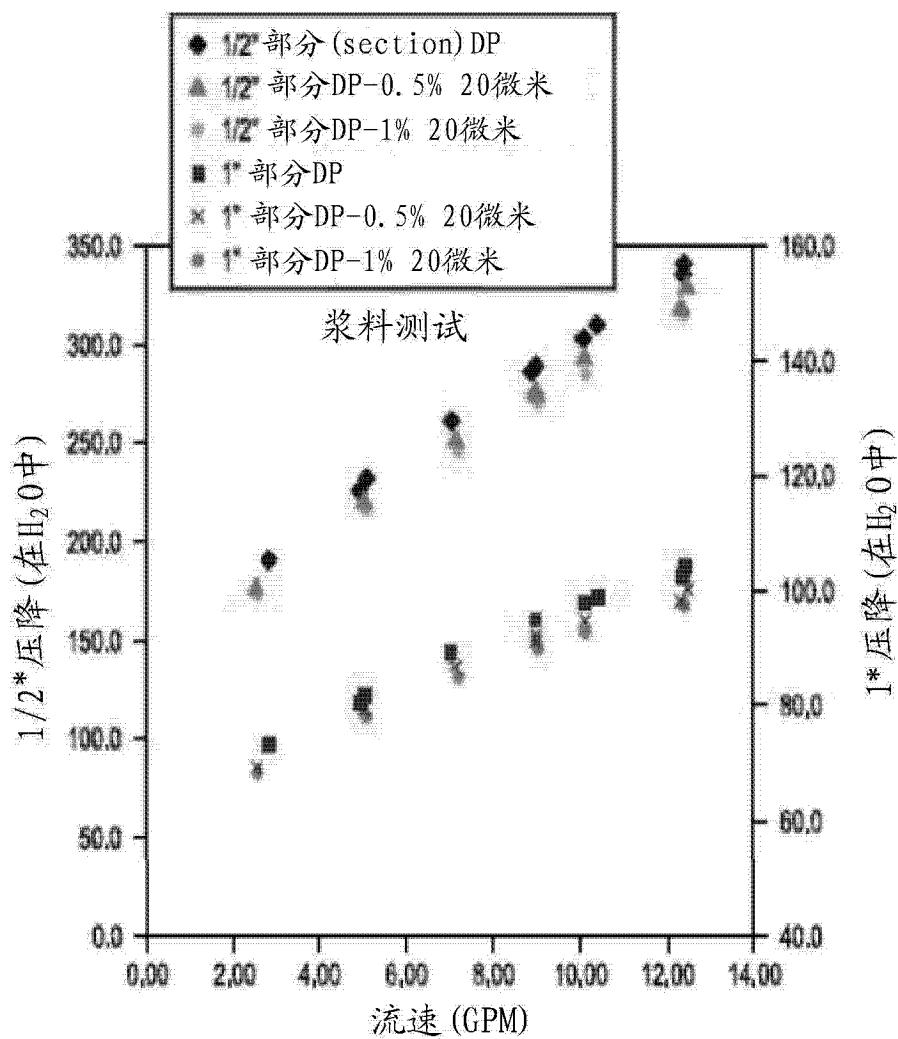


图 11

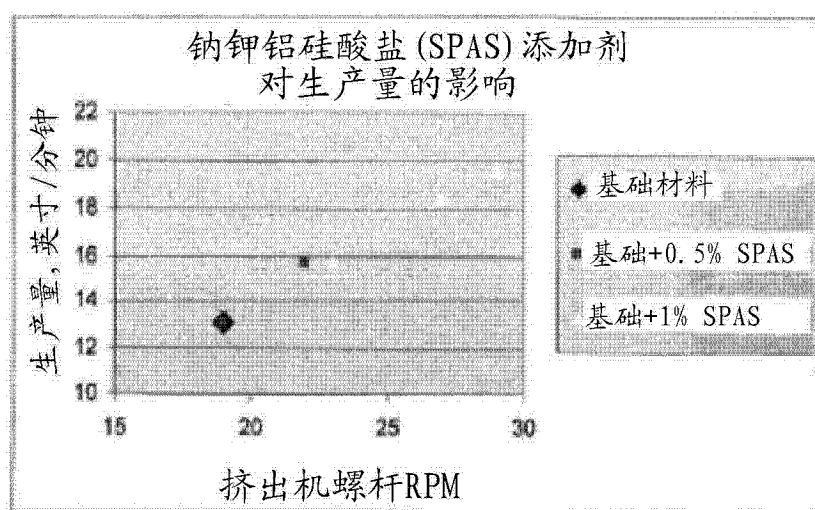


图 12

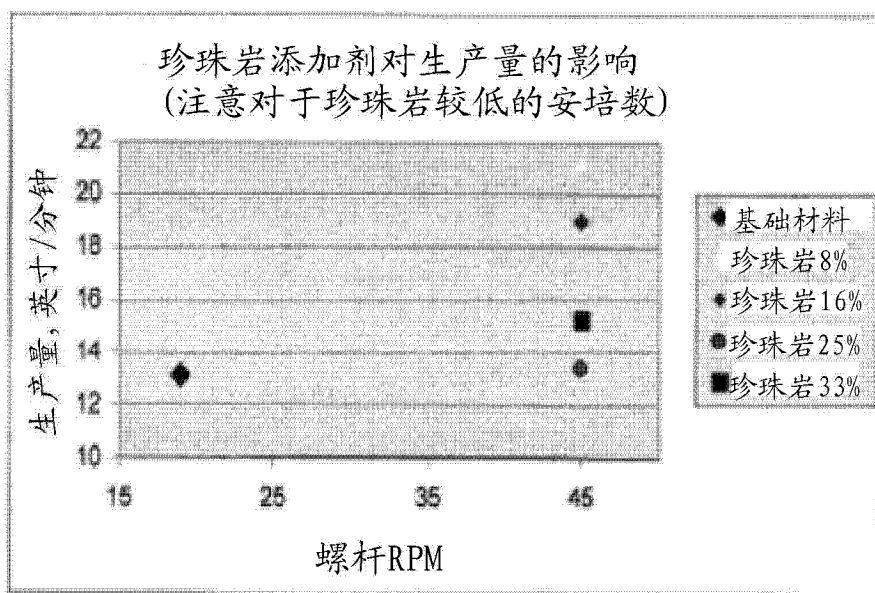


图 13

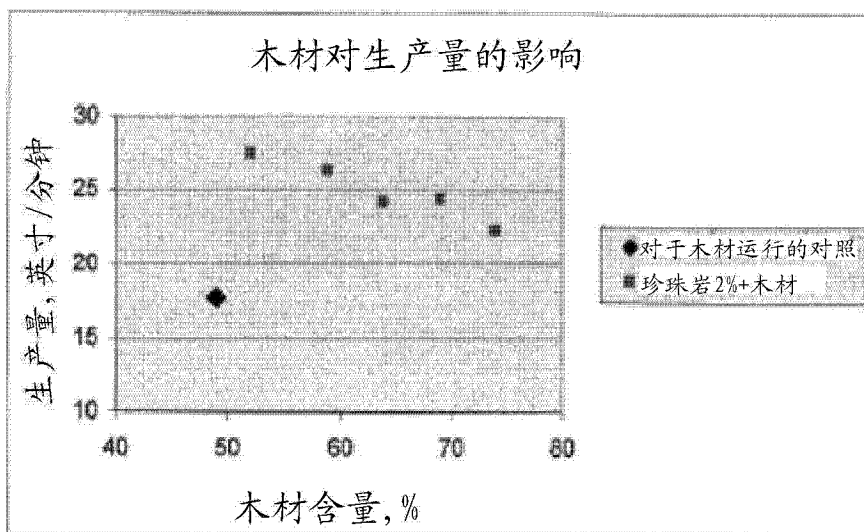


图 14

动力颗粒I型

(1) 未加工过的膨胀珍珠岩

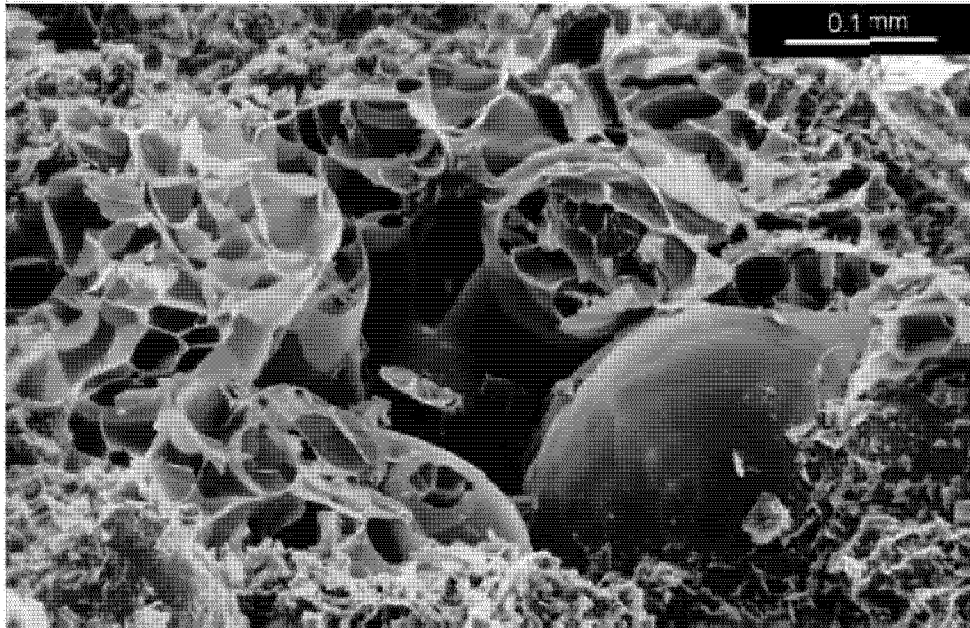


图 15

(2) 加工过的珍珠岩

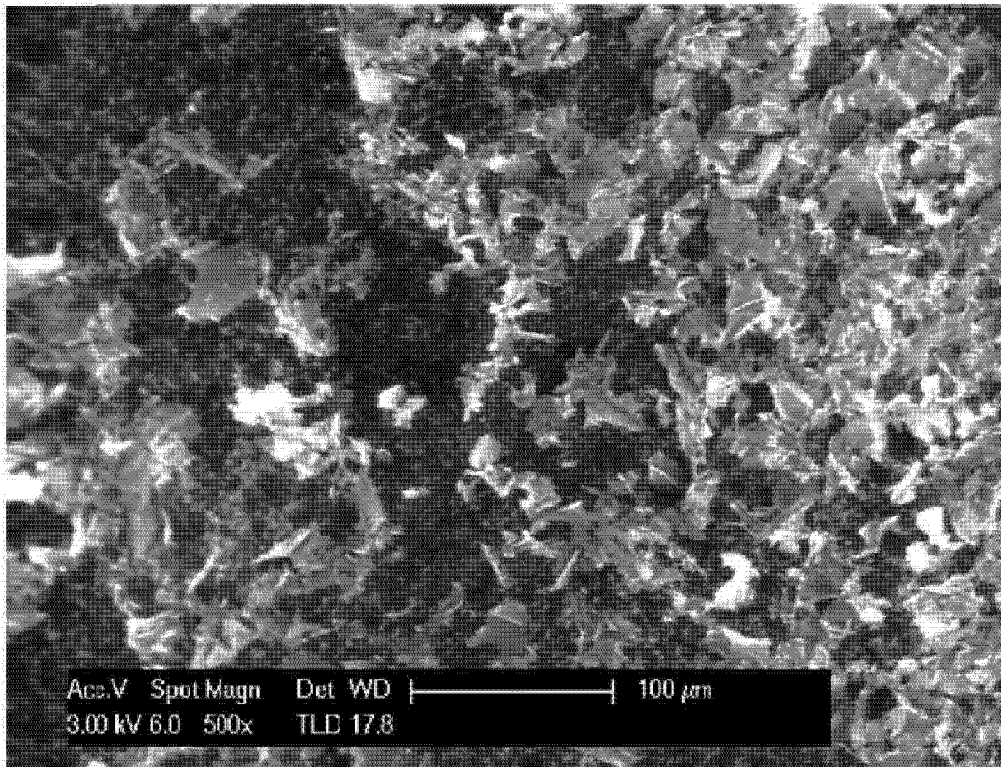


图 16

(3) 加工过的珍珠岩

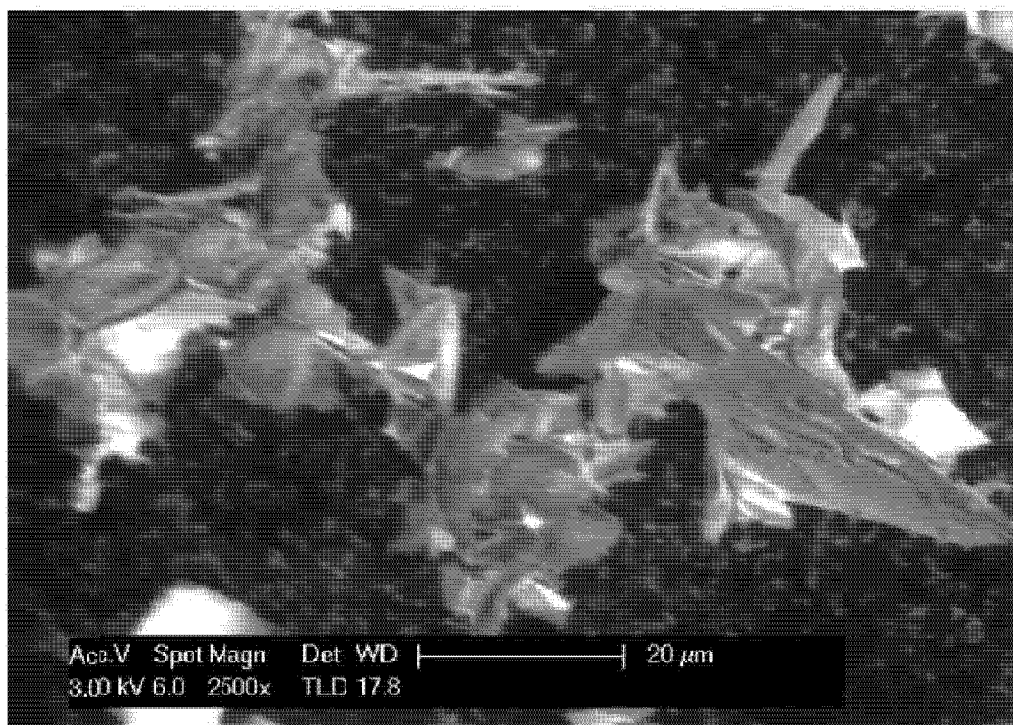


图 17

(4) 火山灰 (刻度线=100微米)

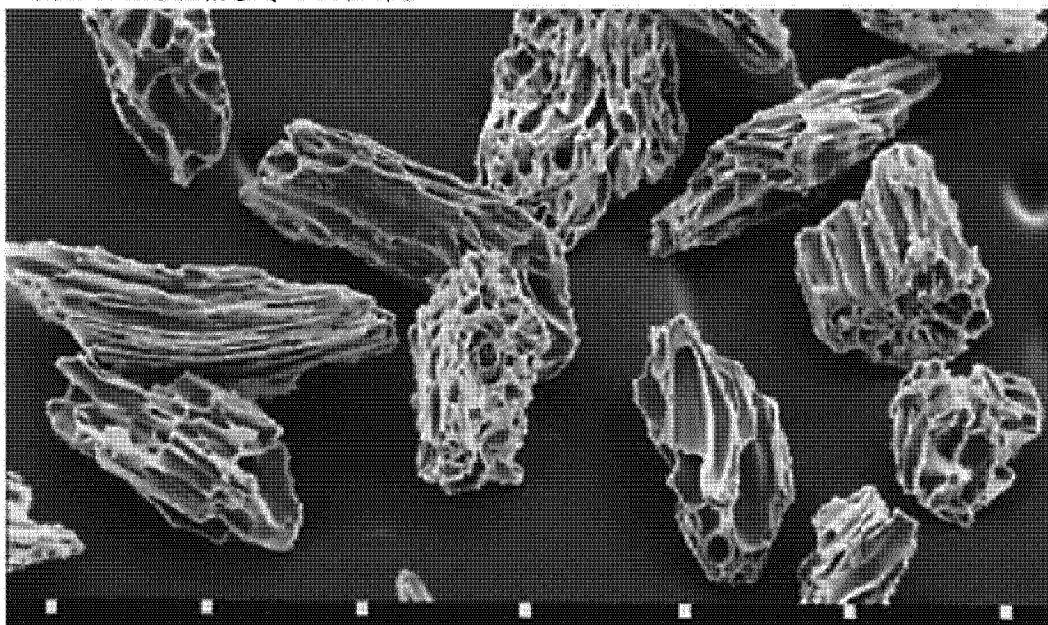


图 18

(5) 火山灰 (刻度线=50微米)

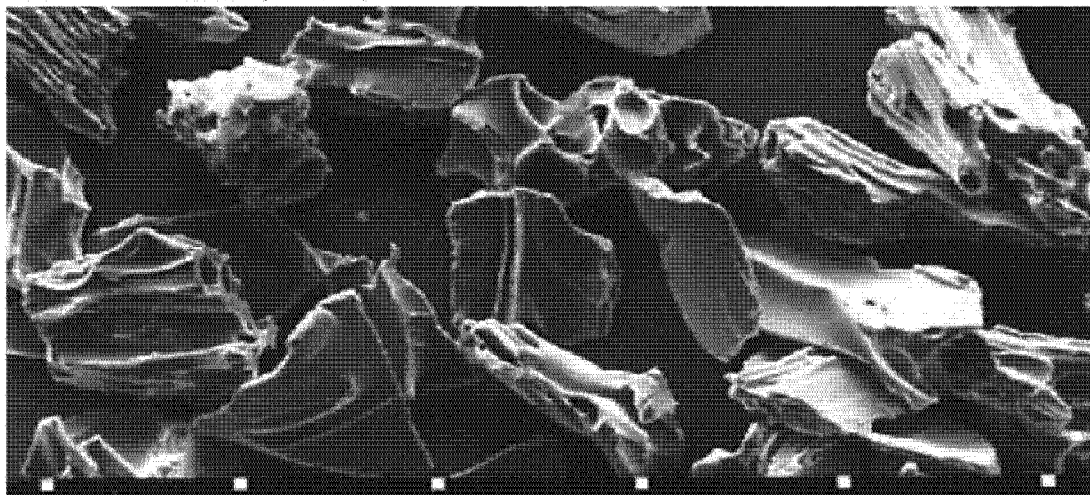


图 19

(5) 天然沸石模板碳, 在 (A) 700℃, (B) 800℃, (C) 900℃和 (D) 100℃下制备

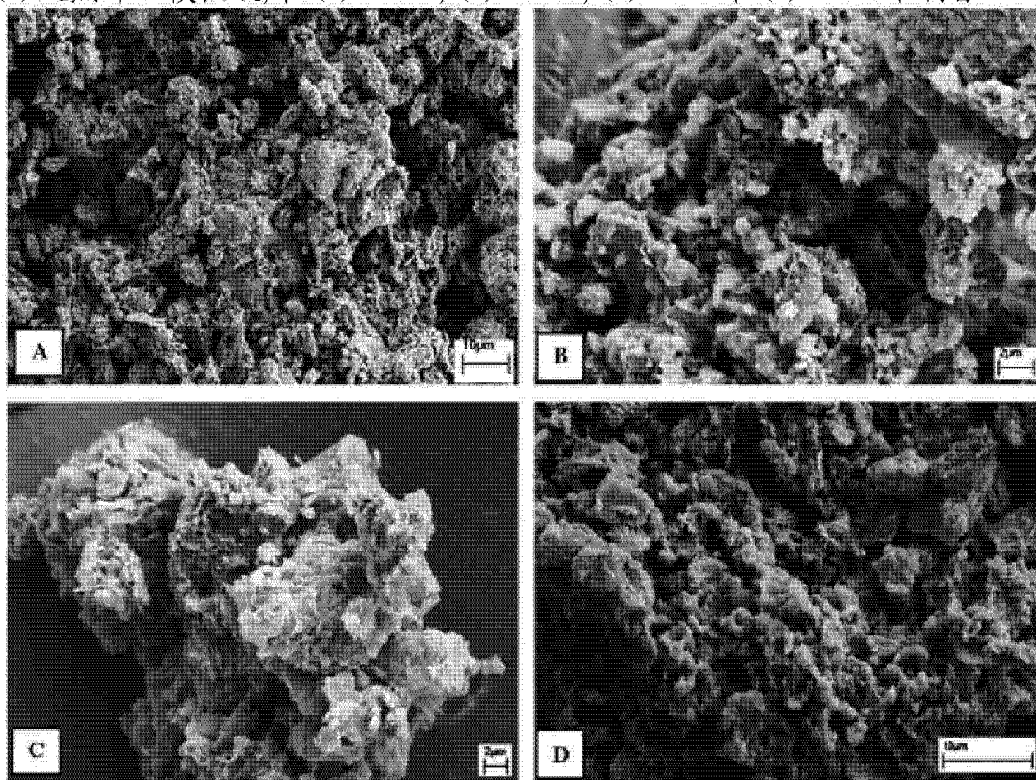


图 20A-20D

(7) 纳米多孔氧化铝膜

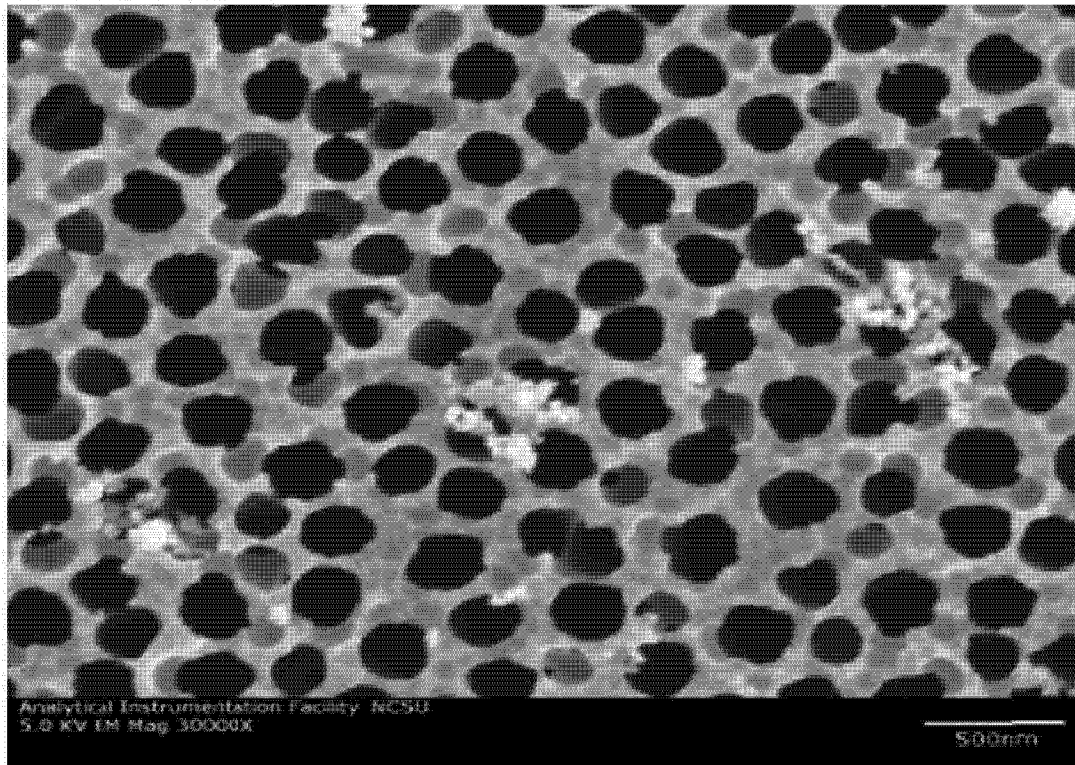


图 21

(8) 在铝合金AA2024-T3上生长的假勃姆石相 Al_2O_3 . xH₂O

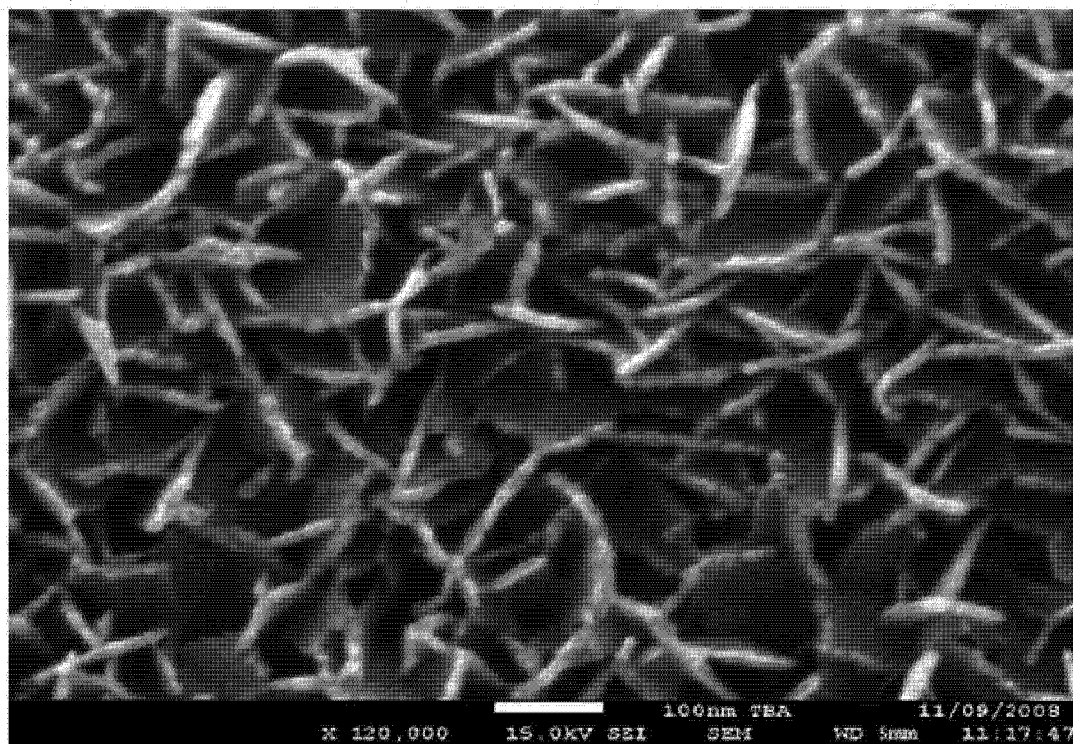


图 22

动力颗粒II型

大多数空心球体材料可经受机械成形以产生蛋壳样碎片，该蛋壳样碎片具有表面特性以促进动力边界层混合

(1) 未加工过的灰分空心球体

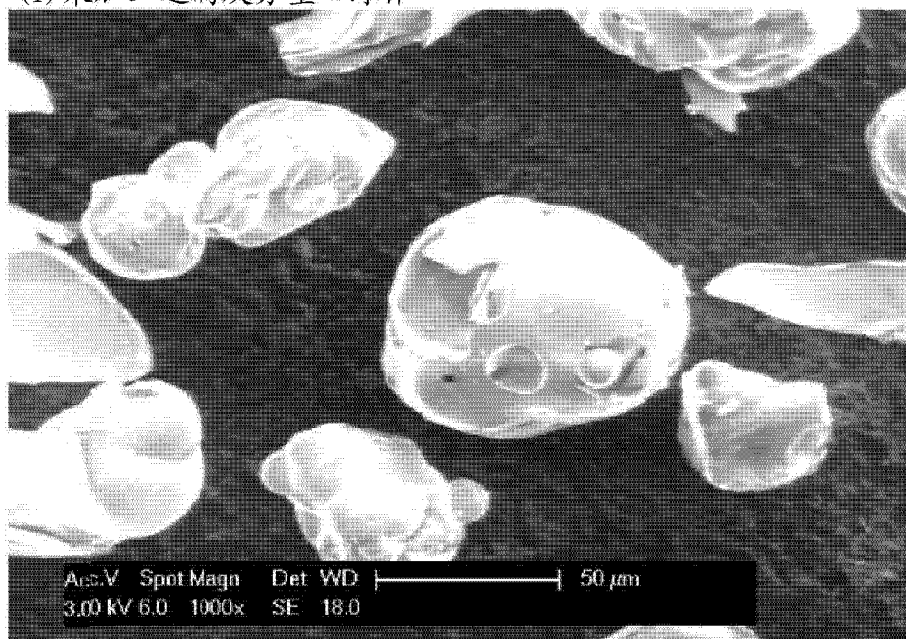


图 23

(2) 纳米结构的 $\text{CoO}0\text{H}$ 空心球体是各种氧化钴衍生物(如 Co_3O_4 、 LiCoO_2)的通用前体,并还具有优异的催化活性。

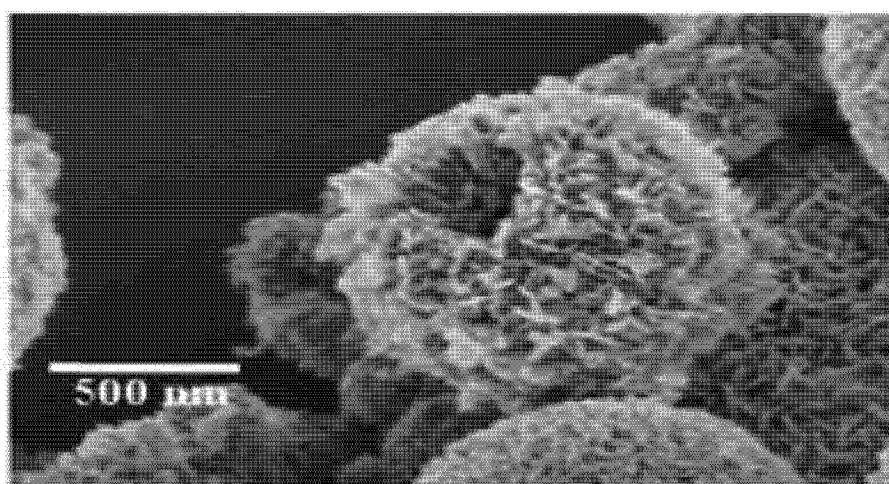


图 23A

(2) 加工过的灰分1空心球体

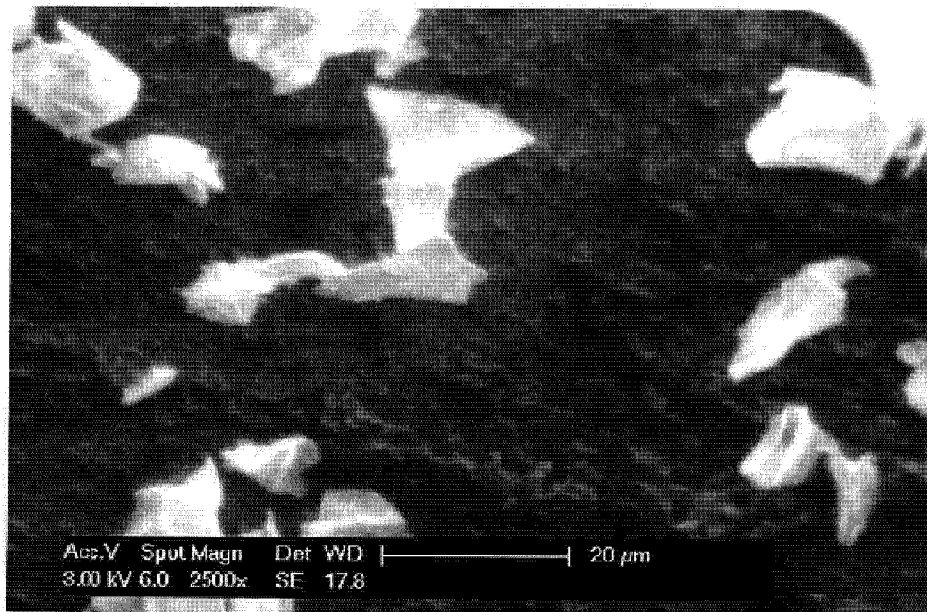


图 24

(3) 可将3M玻璃泡制备成破碎蛋壳样结构,以产生表面特性以促进动力边界层混合

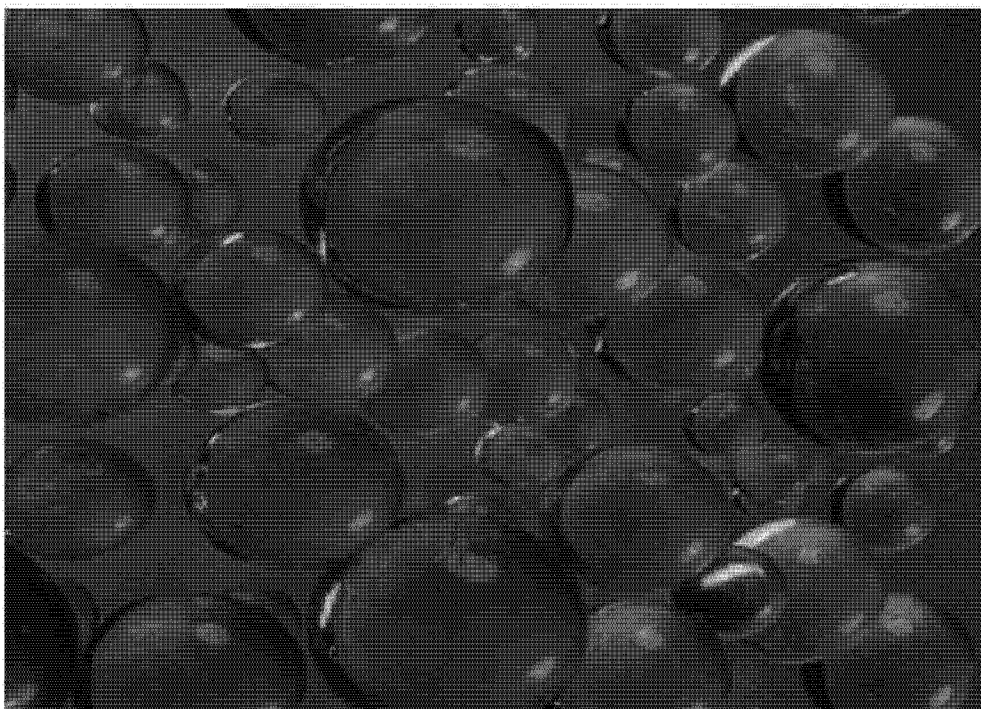


图 25

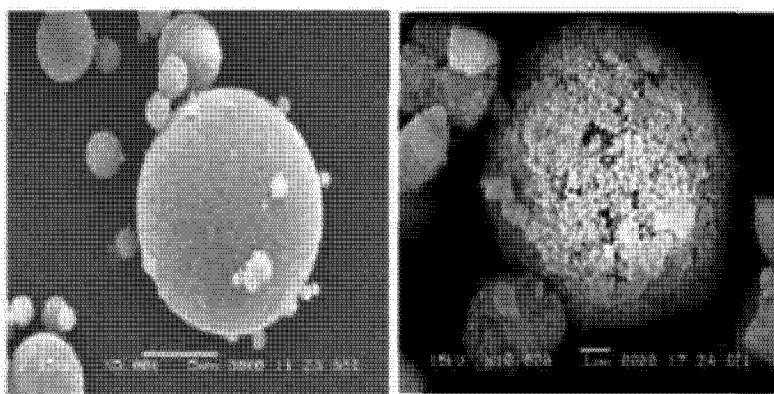


图 26

动力颗粒III型

一些固体材料具有产生贝壳型压裂的能力，
以产生表面特性以促进动力边界层混合

(1) 再循环玻璃1

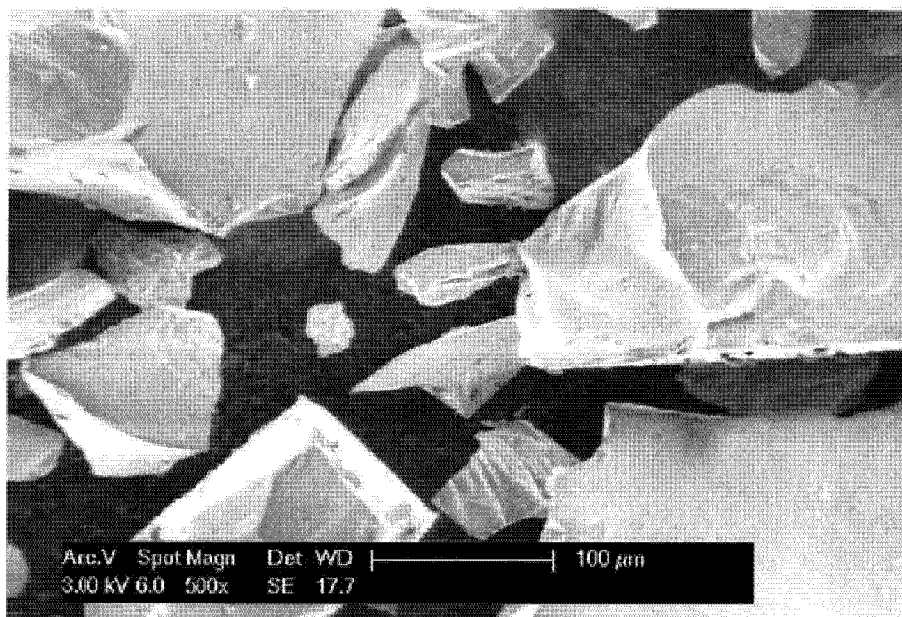


图 27

(2) 再循环玻璃2

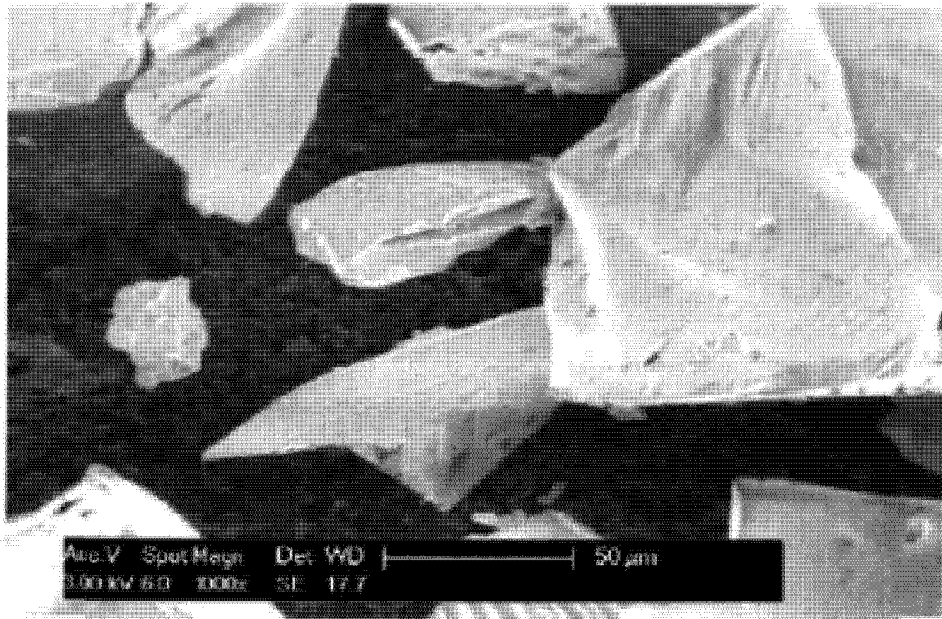


图 28

(3) 火山岩 (加工过的红色熔岩)

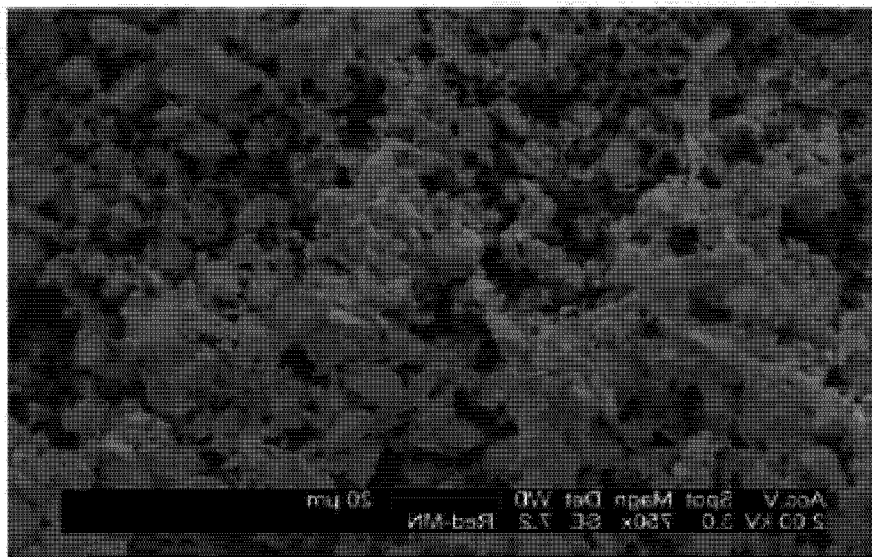


图 29

(4) 图A、B和C是具有压裂能力的砂粒,其产生合适的表面特性以用于动力边界层混合颗粒

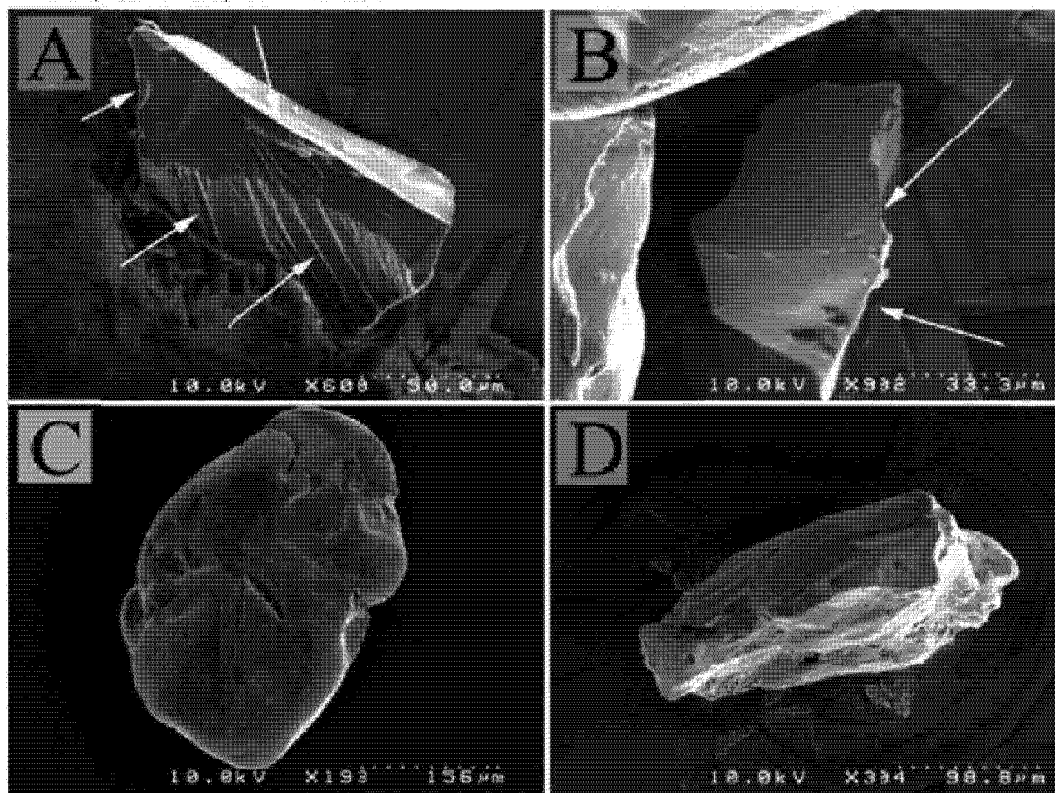


图 30

(5) 沸石Y、A和硅酸盐-1

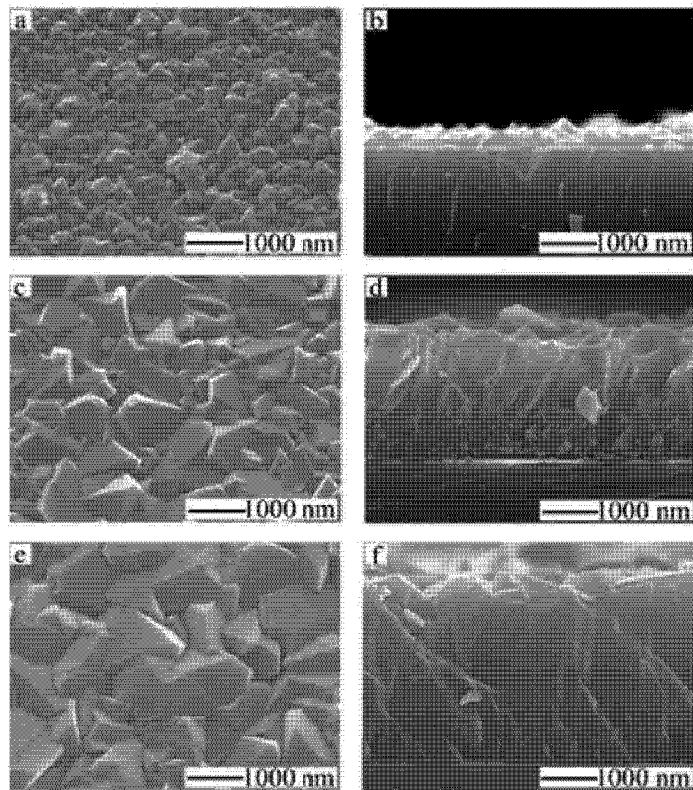


图 31

(6) 式 $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的磷质石灰羟基磷灰石, 其形成磷灰石的结晶家族的一部分, 其为具有相同的六方结构的同形化合物。这是最常用于生物材料的磷酸钙化合物, 羟基磷灰石主要用于医学界。

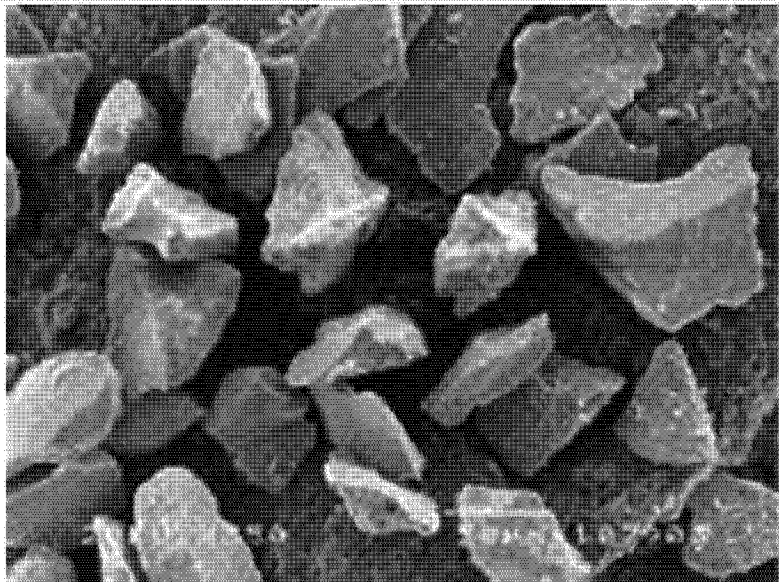


图 32

动力颗粒IV型

一些固体团簇材料具有产生团簇结构压裂以产生个体独特的均匀材料的能力,所述材料产生表面特性以促进动力边界层混合

(1)

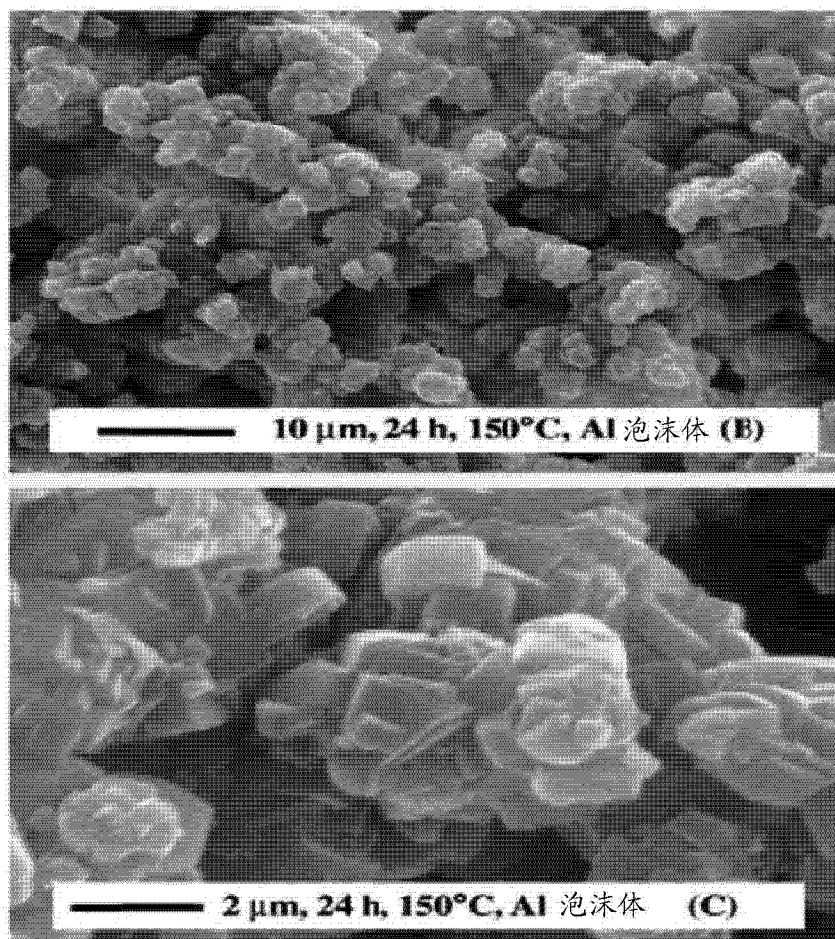


图 33

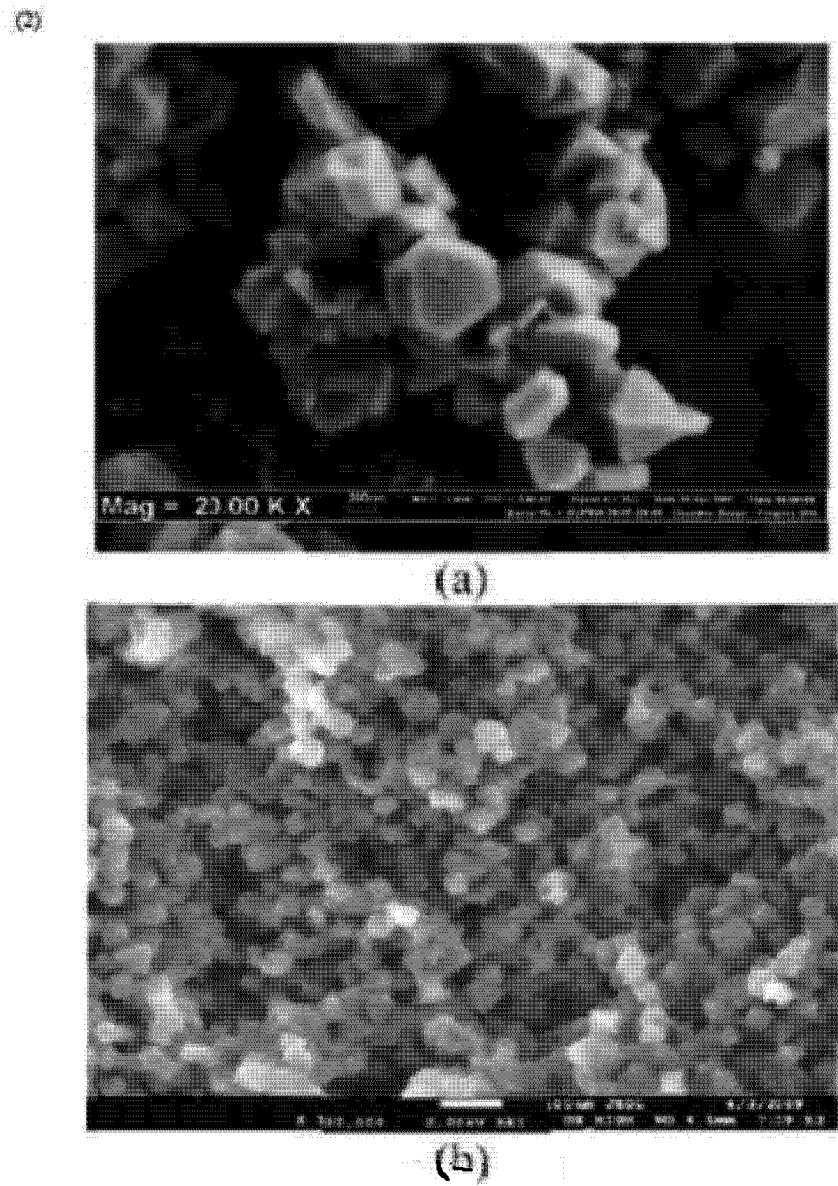
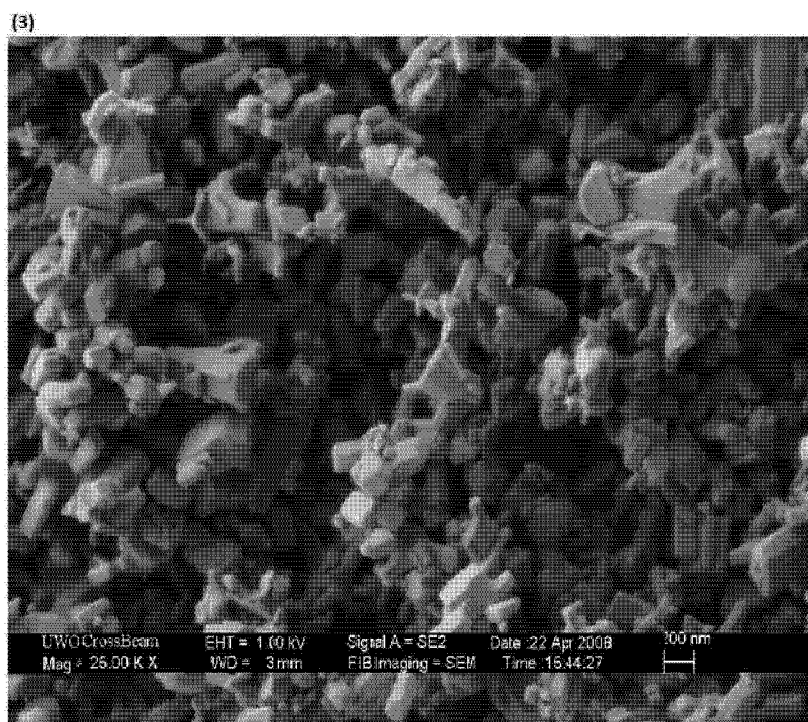


图 34



ZnO, 50~150 nm, 亲水

图 35

动力颗粒V型

具有侵略性表面形态(粗糙, 群聚, 条纹和毛发样纤维)的一些空心或实心半球形团簇材料以随意滚动的能力促进对边界层优异的粘附且可用于低粘度流体和相变材料(液体至气体和气体至液体), 它们具有促进边界层动力混合的所需表面特性。

(1)

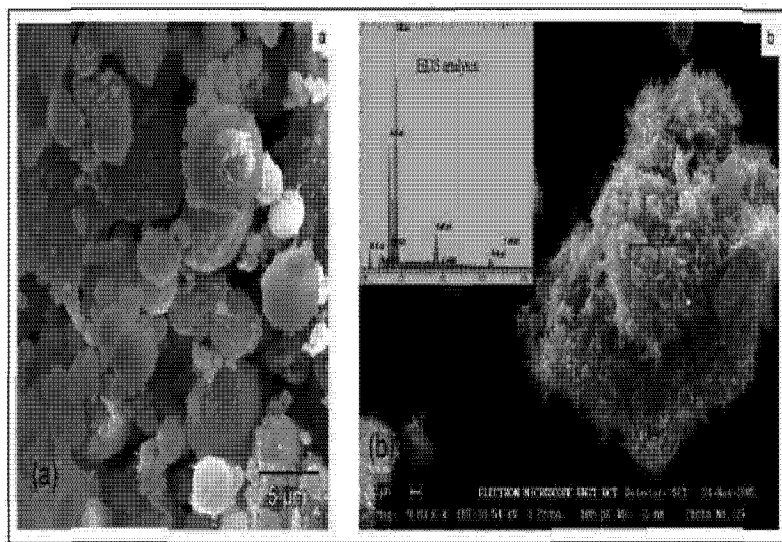


图 36

(3) CuO是具有窄带隙(例如, 1.2eV)的重要的过渡金属氧化物, CuO已经用作催化剂、气体传感器且用于锂离子电池的阳极材料中, CuO也已经用于制备高温超导的磁阻材料

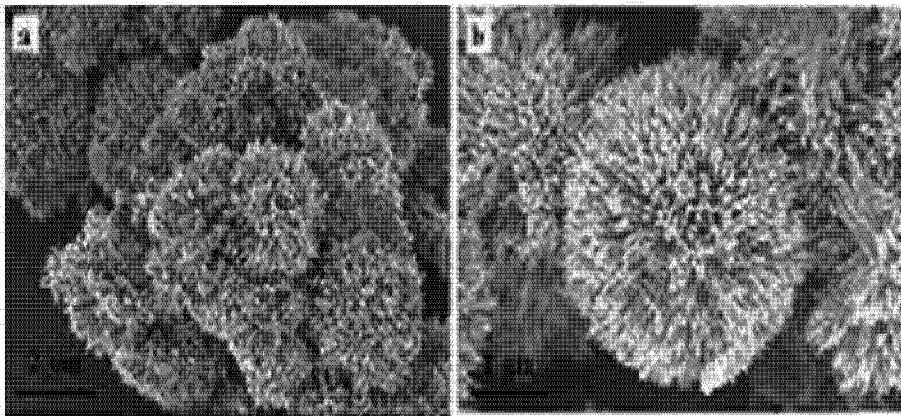


图 37

(5) $2.5\ \mu\text{m}$ 均匀普通 Al_2O_3 纳米球

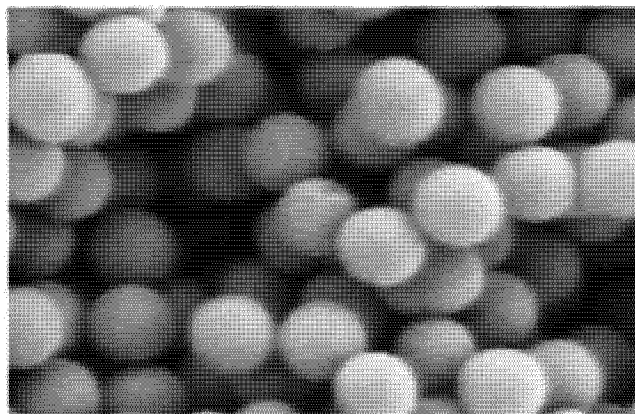


图 38A

(6) 635nm 均匀普通 Al_2O_3 纳米球 (在表面上具有毛发样纤维)

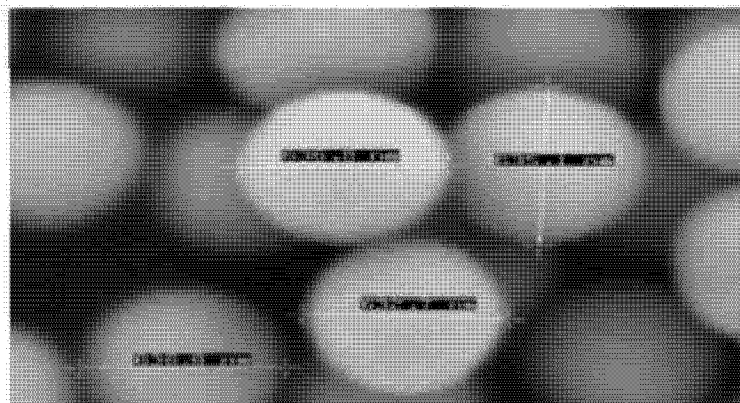
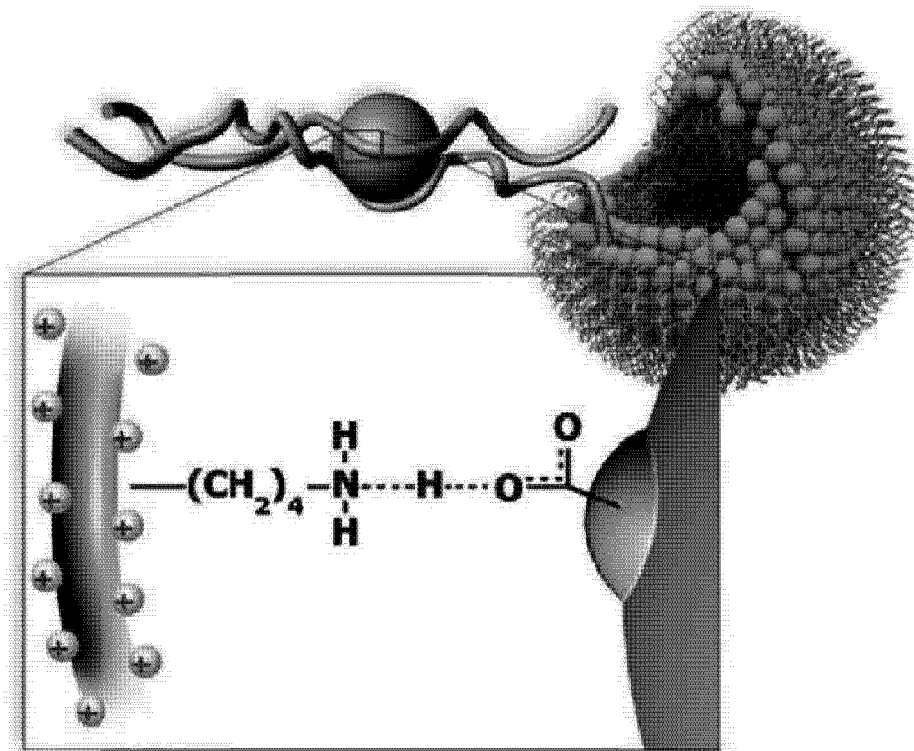


图 38B

(7) 该计算机生成的模型显示了促进边界层粘附以使得纳米尺寸的颗粒将在保持与流动流体的边界层接触同时沿边界层滚动并产生动力混合的毛发样纤维。



J. N. Cha, H. Birkedal, M. H. Bartl, M. S. Wong and G. D. Stucky, "Spontaneous Formation of Nanoparticle Vesicles from Homopolymer Polyelectrolytes," *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8285-8289 (2003). DOI: [10.1021/ja0279601](https://doi.org/10.1021/ja0279601)

图 39

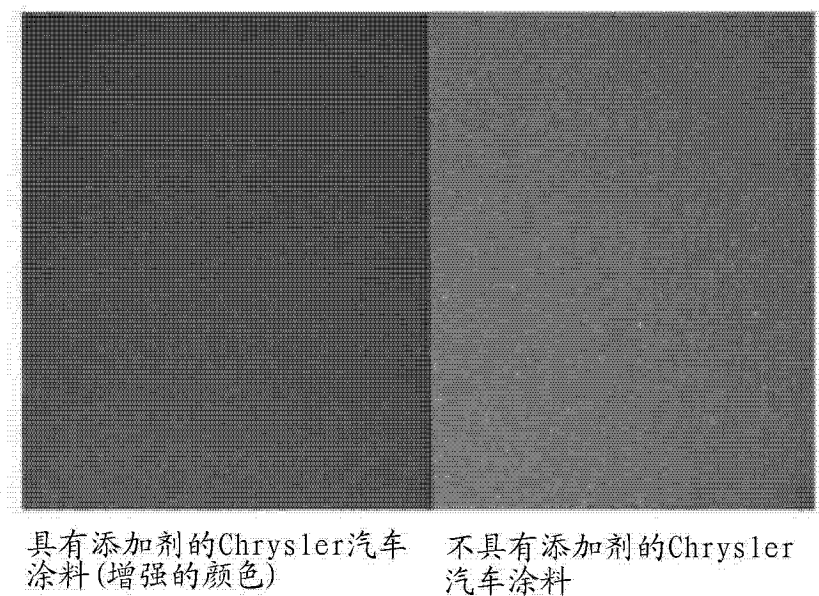


图 40