



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102438798 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201080021580. 2

(22) 申请日 2010. 04. 07

(30) 优先权数据

MX/a/2009/003842 2009. 04. 08 MX

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/MX2010/000032 2010. 04. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02010/117253 ES 2010. 10. 14

(71) 申请人 纳米技术股份有限公司

地址 墨西哥美特佩克

申请人 埃普利卡达德化学研究中心

(72) 发明人 卡洛斯·艾伯托·阿维拉-奥尔塔

胡安·吉列尔莫·马丁内斯·哥隆加

达里欧·布埃诺·巴克艾斯

克里斯蒂娜·伊丽莎白·罗德利·洛佩斯

维克多·哈维尔·克鲁兹·德尔加多

帕布洛·冈萨雷斯·莫罗内斯

简尼特·阿奈德·瓦尔德斯·加扎

玛丽亚·埃琳娜·埃斯帕萨·华雷斯

卡洛斯·何塞·埃斯皮诺萨·冈萨雷斯

何塞·艾伯托·罗德里格兹·冈萨雷斯

(74) 专利代理机构 北京高默克知识产权代理有限公司 11263

代理人 汪振中

(51) Int. Cl.

B29B 7/30 (2006. 01)

B29B 7/90 (2006. 01)

C08K 3/00 (2006. 01)

C08K 9/00 (2006. 01)

(54) 发明名称

在变频变幅超声波条件下利用聚合物和纳米粒子制备纳米复合材料的连续工艺

(57) 摘要

本发明涉及一个在变频变幅超声波条件下，利用聚合物制备纳米混合物的连续混合 / 挤出方法，首选热塑性塑料和纳米粒子，并且纳米粒子含量占聚合物 / 纳米粒子混合物总重的 60%。根据本发明的方法，聚合物 / 纳米粒子混合物要在熔融状态下，经过频率在 15 千赫至 50 千赫之间的变频变幅超声波的离散和连续扫描。

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

1. 一个连续的熔体混合 / 挤出工艺, 用于制备在聚合物基材中纳米粒子含量高达 60% 的纳米复合材料, 此工艺包括一个聚合物和 / 或共聚物或其混合物的预混阶段, 并至少含有一种纳米粒子, 在此阶段中对熔融状态的材料进行剪切, 而得到的预混料还要经过一个熔体混合 / 挤出阶段, 此阶段要经过连续和离散扫描变频变幅超声波处理, 超声波由一个波频发生器产生, 只要超声波能应用于至少一个熔融材料减压区域, 那么在混合 / 挤出过程中就可以应用于不止一个区域。

2. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺, 其中, 聚合物和 / 或共聚物是从包括通用聚合物、工程聚合物、弹性体、或其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

3. 一个按照权利要求 2 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的通用聚合物和 / 或共聚物, 是从包括聚烯烃、聚芳烃、聚氯乙烯、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

4. 一个按照权利要求 3 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的通用聚合物和 / 或共聚物, 是从聚烯烃类别中选择的。

5. 一个按照权利要求 4 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的通用聚合物和 / 或共聚物, 是从包括聚乙烯和聚丙烯在内的类别中选择的。

6. 一个按照权利要求 5 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的通用聚乙烯聚合物和 / 或共聚物, 是从包括 LDPE、HDPE、LLDPE、UHMWPE、以及 EVA、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

7. 一个按照权利要求 6 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步特征是, 所选择的聚合物为 LLDPE。

8. 一个按照权利要求 5 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的通用聚丙烯聚合物和 / 或共聚物, 是从包括 i-PP、s-PP、-PP、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

9. 一个按照权利要求 8 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步特征是, 所选择的聚合物为 i-PP。

10. 一个按照权利要求 2 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的工程聚合物和 / 或共聚物, 是从包括聚丙烯酸聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺在内的类别中选择的。

11. 一个按照权利要求 10 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的聚酰胺聚合物和 / 或共聚物, 是从包括尼龙 6,6、尼龙 11、尼龙 6,10、尼龙 6,12、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

12. 一个按照权利要求 11 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步特征是, 所选择的聚合物为尼龙 6。

13. 一个按照权利要求 2 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 至少有一种类型的弹性体聚合物和 / 或共聚物, 是从包括聚异戊二烯 / 丁二烯、苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBS)、以及乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 等在内的类别中选择的。

14. 一个按照权利要求 13 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步特征是, 所选择的聚合物为乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)。

15. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺, 更进一步的特征是, 纳米粒子

是从包括金属、陶瓷、以及碳纳米粒子在内的类别中选择的。

16. 一个按照权利要求 15 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步的特征是,碳纳米粒子是从包括 SWNT、MWNT、CNF、单层石墨、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

17. 一个按照权利要求 16 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步的特征是,所选择的纳米粒子为 MWNT。

18. 一个按照权利要求 15 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步的特征是,碳纳米粒子是从包括硅酸盐纳米粘土、层状硅酸盐、铝硅酸盐、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

19. 一个按照权利要求 18 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步的特征是,铝硅酸盐纳米粘土是从包括蒙脱土、水辉石、或者其中两个或以上的混合物在内的类别中选择的。

20. 一个按照权利要求 19 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步的特征是,所选择的纳米粘土为蒙脱土。

21. 一个按照权利要求 15 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步的特征是,金属纳米粒子是从包括硅银、金、铜、锌、钛、和多金属纳米粒子、以及其中两个或以上的化合物或混合物在内的类别中选择的。

22. 一个按照权利要求 21 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,所选择的金属纳米粒子为银纳米粒子。

23. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,聚合物 / 纳米粒子混合物中的纳米粒子含量,占混合物总重的 0.01% 到 60%。

24. 一个按照权利要求 23 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,聚合物 / 纳米粒子混合物中的纳米粒子含量,占混合物总重的 1% 到 20%。

25. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,混合 / 挤出工艺的操作温度在 25°C 到 400°C 之间。

26. 一个按照权利要求 25 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,混合 / 挤出工艺的操作温度在 100°C 到 190°C 之间。

27. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,在混合 / 挤出工艺中使用频率在 15 千赫至 50 千赫的超声波。

28. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,在混合 / 挤出工艺中使用频率在 30 千赫至 50 千赫的超声波。

29. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,在混合 / 挤出工艺中使用连续扫描速度在 2.5 千赫 / 秒至 10 千赫 / 秒的超声波。

30. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,在混合 / 挤出工艺中使用离散扫描速度在 1.7×10^{-3} 千赫 / 秒至 5×10^{-2} 千赫 / 秒的超声波。

31. 一个按照权利要求 1 制备纳米复合材料的连续工艺,更进一步特征是,在混合 / 挤出工艺中,在减压区域使用超声波。

在变频变幅超声波条件下利用聚合物和纳米粒子制备纳米复合材料的连续工艺

发明领域

[0001] 本发明描述一个在变频变幅超声波条件下,通过向聚合物基材中分散纳米粒子,从而制备纳米复合材料的连续的混合/挤出工艺。此外,还描述了这些纳米复合材料在生物医学、光学、电子、电磁学、半导体、以及抗机械和热降解材料等领域的应用。

现有技术说明

[0002] 纳米技术包括,以一种纳米级(1 纳米= 10^{-9} 米)可控方法,对物质、材料、以及装置进行研究和/或操控的各个领域的科学和技术。尤其是在聚合物基材中混入纳米粒子技术的广泛应用,使其在当前材料工程领域倍受关注。这些应用领域包括,诸如汽车、生物医学、光学、电子、以及半导体材料等行业。实际上,用于生产纳米复合材料的新方法及其表征和操控工具,已经在纳米技术领域有了爆炸性的增长。

[0003] 理论而言,纳米粒子是至少在一个维度上能达到纳米级尺寸的纳米物体。因为表面原子比位于内部的原子更具活性,而纳米粒子含有更多表面原子,所以纳米粒子的性质与其处于团聚状态明显不同。它们在生物医学、光学、电子、电磁、以及耐热和抗机械降解性等方面所拥有的广泛性能,使其对于制备含有分散均匀的纳米粒子的增强型聚合物极具吸引力,这种聚合物纳米复合材料具有更佳的性能和功能特性。

[0004] 只有通过均匀分散纳米粒子并且使之与聚合物基体之间形成适当的相互作用,这些性能才能得到提高。目前已有多种物理、化学和物化方法能够实现提高上述性能的目的。这些方法包括,在溶液中或通过等离子体处理对纳米粒子进行化学改性,并随后与聚合物溶液混合,在挤出过程中与聚合物熔融物混合;在聚合反应和在挤出过程中与改性聚合物混合等等。采用溶液工艺可以实现纳米粒子的高度分散,但是,在这个过程中需要使用和处理化学溶剂,因此会带来环保问题。另一方面,在制备纳米复合材料过程中采用熔体混合方式,这就需要使用剪切力将纳米粒子团聚体进行破碎,从而在技术上提出了一个问题:剪切力会造成纳米粒子不必要的改性,并改变其结构,从而对所希望得到的性能造成损失。如果剪切力过低,在破碎团聚体时,又无法做到纳米粒子的均匀分散。那么,在目前全球石油短缺、气候变暖的情况下,就需要一个在技术、经济和环保等方面切实可行的新方法,正如本发明所开发出来的方法。

[0005] 近来,超声波技术无溶剂工艺,如熔体混合/挤出工艺中的应用,已能够生产出含有分散均匀的纳米粒子的纳米复合材料,纳米粒子占混合物重量比达到 30%,明显降低了前文所述的高剪切力对纳米粒子分散造成的影响。专利 US2006/0148959 和 WO2007/145918 中描述了一个在超声波条件下制备聚合物纳米复合材料的连续工艺。在此工艺中,材料在被单螺杆或双螺杆沿着挤出膛推进过程中处于熔融状态。随后,熔融材料进入一个加压区,对此加压区所使用的超声波具有恒定、静态、或固定的频率和振幅,从而向中间物传输一个固定功率。因此,这是一个静态超声系统,经过超声处理的材料从设备的末端出来,随后经过冷却并造粒。但是,静态超声系统的使用限制了分散效率,会导致中间物的物理性能,如高分子链长度和纳米粒子及团聚体的粒度分布不均匀,并且在超

声波条件下会发生进一步变化。这限制了静态超声系统对中间物的处理效果和足够的能量传输,因此在前面的剪切力问题的基础上,又产生了一个新的技术问题。因此,就专利 W02007/145918 和 US2006/0148959 所讨论的方法,其所生产的纳米复合材料中,纳米粒子含量只能分别为混合物总重的 20%和 30%。也就是说,这些方法部分解决了前文所述的现有技术问题,实际上,所需要加工的源自纳米复合材料的材料,其纳米粒子重量比要高达 60%。

[0006] 从前面的信息,我们了解了现有技术上的不足,以及本发明的背后动机:超声波对聚合物基材作用,改变了其部分性能,如粘度、分子排序等,从而促进纳米粒子的分散。但是,由于中间物的性能在随时变化,所以同样的频率,同样的能量传输,不能再有效地分散纳米粒子,因此有必要使用更高的频率,以增加能量传输并实现更有效的纳米粒子分散。因此,如果无论在任何时候,都能实现最佳的分散效果,那么就需要对频率和功率能够做出随时调整。

[0007] 作为前文所述的静态超声系统的改进,本发明描述了动态超声系统的使用,即在一个固定频程中使用变频变幅超声波,也就是频率扫描技术。其目的是使用不同频率的超声波对不均匀的中间物进行处理,有助于对各种尺寸的团聚体进行破碎,从而实现纳米粒子的有效分散。

[0008] 此外,由于熔融聚合物在经过压力区移动时要承受高压,并且如专利 US2006/0148959 和 W02007/145918 中所述,纳米粒子重量比达到 30%,当纳米粒子重量百分比超过 30%时,会对纳米粒子分散有负面影响,所以采用恒定、静态或固定频率和振幅的超声波向中间物传输能量变得更加困难。与前面这种情况大为不同的是,当熔融聚合物如前文所述经过减压时,本发明中的变频变幅超声波的组合效应,有助于能量向中间物传输,但不限于当聚合物由一个加压区、或循环区域或一个狭窄的通道,移动到一个减压区、或循环区域或一个宽的通道时,产生纳米复合物的情况,其中纳米复合物中含有分散均匀的纳米粒子,其重量百分比远大于 30%,以及 US2006/0148959 和 W02007/145918 中所述的含量。实际上,所需要加工的源自纳米复合材料的材料,其纳米粒子重量比要高达 60%。

[0009] 总之,在现有技术中已采用了固定频率和振幅的超声波对连续熔体混合/挤出工艺进行处理,将纳米粒子在聚合物基材中进行均匀分散。不过,到目前为止,还未发现采用变频变幅超声波对连续熔体混合/挤出工艺处理的描述,其中聚合物纳米复合材料中纳米粒子重量比远高于 30%。本发明覆盖了一个在变频变幅超声波条件下利用聚合物和纳米粒子制备纳米复合材料的连续熔体混合/挤出工艺,即使纳米粒子重量比远超 30%,也能实现均匀分散。

[0010] 在熔体减压阶段采用变频变幅超声波对聚合物纳米粒子混合物进行处理,甚至在纳米粒子重量比远超 30%时也可显著提高其分散程度,从而避免了在材料熔融混合过程中使用单螺杆或双螺杆挤出机所带来的高剪切力。本发明所提出的解决方案,彻底解决了前文所述的现有技术所面临的技术和环境上的问题。

[0011] 图示简述

[0012] 图 1 显示了 EVA/**Cloisite®** 6A 和 EVA/**Cloisite** 20A 纳米复合材料的 X 射线衍射图。对应于角度 3 和 4.5 的吸收峰证实,使用本发明所述方法,能够使 EVA 基材中的**Cloisite®** 20A 纳米粘土达到高剥离水平。

[0013] 图 2 显示了 LLDPE- α -olefin/Ag 纳米复合材料的 SEM 图像,从中也可以观察到在共聚物基材中的银纳米粒子的高分散水平。采用变频变幅超声波技术,可保证粒度分布广泛的纳米粒子的均匀分散。

[0014] 本发明的详细说明

[0015] 本发明涉及一种用于制备纳米复合材料的连续熔体混合 / 挤出工艺,其中聚合物基材中纳米粒子重量比高达 60%,并采用变频变幅超声波技术处理,使纳米粒子在聚合物基材中得以均匀分散。此工艺可包括一个至少有一种类型聚合物和 / 或共聚物或其混合物的预混阶段,并至少有一种类型纳米粒子,在预混过程中对熔体进行剪切使纳米粒子团聚体在聚合物中得到分散。所得到的预混料,在连续或离散扫描变频变幅超声波条件下经过熔体混合 / 挤出阶段,从而实现纳米粒子在聚合物基材中的均匀分散。超声波由一个波频发生器产生,只要超声波可至少应用于一个熔融材料减压区域,那么在混合挤出工艺中也可以应用于不止一个区域。

[0016] 本发明中所使用的聚合物,可以是任意一种方法合成的纯的和 / 或再生树脂,并且是从热塑性聚合物类别中选择的,其中至少要选择一种热塑性聚合物和 / 或共聚物,用于制备聚合物 / 纳米粒子混合物。这方面的聚合物例子包括,但不限于,通用聚合物、工程聚合物、弹性体、或其中两个或以上的混合物。

[0017] 就本发明而言,通用聚合物和 / 或共聚物是指产量高成本低的聚合物树脂,包括(但不对本发明做出限制)聚烯烃、聚芳烃、聚氯乙烯、或其中两个或以上的混合物。这方面的例子包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等。

[0018] 本发明中的聚烯烃类聚合物包括,但不限于,聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯等。来自聚乙烯和聚丙烯类别的聚合物包括,但不限于,低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、等规聚丙烯(i-PP)、间规聚丙烯(s-PP)、无规聚丙烯(a-PP)、乙烯 / 丙烯共聚物、 α -烯烃共聚物、乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、或其中两个或以上的混合物。

[0019] 本发明实施方案,首选材料包括 i-PP、s-PP、a-PP、以及 α -烯烃共聚物和 LLDPE 的混合物, i-PP 尤佳。

[0020] 本发明中的工程聚合物是指比通用聚合物具有更佳机械和热性能的聚合物树脂,不包括具有低成本特点。这方面的聚合物例子包括,但不限于,聚丙烯酸聚酯、聚碳酸酯和聚酰胺,其中包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙、尼龙 6、尼龙 6,6、尼龙 11、尼龙 6,10 和尼龙 6,12 等等。本发明实施方案使用的是尼龙 6。

[0021] 弹性体是指在很小作用力下就能产生很大弹性形变的聚合物。这方面的例子包括,但不限于,聚异戊二烯 / 丁二烯、苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯、以及乙烯 / 醋酸乙烯酯(EVA)共聚物等等。

[0022] 本发明中的纳米粒子是从一种有机和 / 或无机纳米粒子类别中选择的,包括,但不限于,陶瓷、金属和碳纳米粒子等等。这方面的纳米粒子包括,但不限于,碳纳米管、碳纳米纤维、纳米粘土、过渡金属纳米粒子、氧化物纳米粒子、双金属纳米粒子、多层金属纳米粒子、功能化纳米粒子、矿物质基材中包含的纳米粒子、含有纳米粒子的沸石、以及含有纳米粒子的二氧化硅等等,以及它们的混合物。

[0023] 本发明中的碳纳米管是指基本上由碳组成的纳米管。可以是单层碳纳米管

(SWNT),由单层碳原子组成,也可以是多层碳纳米管(MWNT),由多层同心碳原子管组成。

[0024] 本发明使用的纳米粒子首选 SWNT、MWNT、碳纳米纤维(CNF)、单层石墨、或其中两个或以上的混合物、二氧化硅纳米粘土、层状硅酸盐以及铝硅酸盐,包括蒙脱石、高岭土、Kanemite(硅酸盐)、水辉石、银、金、铜、锌、钛、多金属纳米粒子及其化合物或其中两个或以上的混合物。

[0025] 本发明实施方案使用的是 MWNT 和银纳米粒子。

[0026] 本发明使用的纳米粒子可以通过多种方法制备,包括已知的现有技术,也包括任何其它能够合成或生产纳米粒子的方法,无论此方法合成或生产的纳米粒子是初级品、次级品、还是废品,也无论这些纳米粒子在使用前是否经过了预混前处理,如通过等离子体和化学键裂解等来实现化学功能化。

[0027] 本发明中用于制备纳米复合材料的纳米粒子含量为聚合物/纳米粒子混合物总重量的 0.01%到 60%之间,最好在 1%到 40%之间,1%到 20%之间尤佳。在本发明中,可通过内部混合器、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、无螺纹挤出机、或其它能够实现团聚体在聚合物基材中分散的工艺,在预混阶段对熔体进行剪切。预混料温度约在 25℃至 400℃之间,最好约在 100℃至 250℃之间,约在 100 至 190 之间尤佳。

[0028] 本发明的熔体混合/挤出阶段,在连续或离散扫描变频变幅超声波条件下,在混合/挤出机或其它任意一种具备相同条件的设备中进行,这是一个采用连续或离散扫描超声波破碎团聚体,并使纳米粒子在聚合物基材中均匀分散的过程。

[0029] 本发明中,在变频变幅超声波条件下的混合/挤出工艺,是在 25℃到 400℃之间进行的,首选温度在 100℃到 250℃之间,约在 100℃到 190℃之间尤佳。就本发明而言,超声波即为高能声波。离散频率扫描是指一个操作条件,其中在移到下一个操作频率之前,在一个长时频程内使用一个特定的操作频率,其由一个大于或等于 0.01 千赫的较小的频率斜升所决定。连续扫描频率也是指一个工作条件,其中在移到下一个工作频率之前,在一个短时频程内使用一个特定的工作频率,其由一个大于或等于 0.01 千赫的较小的频率斜升所决定。

[0030] 本发明中超声波频率首选在 15 千赫到 50 千赫之间,连续扫描速度在 2.5 千赫/秒到 10 千赫/秒之间,离散扫描速度在 1.7×10^{-3} 到 5×10^{-2} 千赫/秒之间,超声波频率介于 30 千赫和 50 千赫之间尤佳。

[0031] 一旦熔融材料通过加压区,也就是说,在此瞬间,熔融材料在减压区经历了一个减压过程,那么就采用本发明中所使用的变频变幅超声波对混合/挤出工艺进行处理。

[0032] 作为本发明所述的变频幅度超声波条件下的混合/挤压工艺首选的第二个变量,由波频发生器产生的超声波,只要可以应用于熔融材料的减压区域,那么在混合/挤出工艺中也可应用于不止一个区域。

[0033] 实例

[0034] 制备纳米复合材料的的方法将通过下面的实例进行更详细的说明,这里只用于说明目的,并不对本发明做出限制。

[0035] 实例 1:通用聚合物/碳纳米粒子:i-PP-MWNT 纳米复合材料

[0036] 情况 1:离散频率扫描

[0037] 1.1 材料和实验过程

[0038] 使用本发明所述的工艺制备 i-PP/MWNT 纳米复合材料,其中包括一个预混过程,以及随后在变频变幅条件下纳米粒子均匀分散在聚合物基材中的过程,在此分散过程中使用的是一个混合/挤出工艺。

[0039] 在此工艺的预混阶段,使用的是平均分子量为 220,000 克/摩尔,流动指数为 35 克/10 分钟的 i-PP,以及平均直径为 50 纳米到 80 纳米,长度分布从 1 微米到 50 微米的 MWNT。MWNT 的重量百分比分别为 31%、35%、40% 和 60%。准备 100 克样品,并加入到一个 Brabender® Plasti-Corder PL-2000 内部混合器中,操作温度分别为 180-190°C、180-190°C、180°C 和 180°C。将预混过的材料冷却至室温,然后进行研磨,直到颗粒尺寸小于 2 毫米。随后,将混合后的材料加入到一个 Dynisco LME-120 混合/挤出机中,操作温度在 190°C 到 200°C 之间,纳米粒子重量比为 60% 的混合物除外,其是由一个 Dynisco LMM-120 混合/挤出机进行制备。熔融材料要经过频段为 30 赫兹至 40 赫兹的变频变幅超声波处理。波频离散扫描速度为 1.7×10^{-3} 千赫/秒,频段为 100 赫兹。将经过混合/挤出并超声处理的复合材料进行冷却,然后造粒。

[0040] 1.2 体积电阻率

[0041] 制备出的纳米复合材料的体积电阻率值 (ρ),可间接通过 Kelvin 测定法或四点探针法测定(文献上有详细介绍),使用的是一个直径为 8 毫米,厚度为 1.5 毫米的纳米复合材料样品颗粒。样品颗粒通过将纳米复合材料在 190°C 熔融制成,升温速率为 10°C/分钟,保温 3 分钟,并随后以 10°C/分钟的速率冷却至室温,使用的是一个 Mettler Toledo FP90 中央处理器和一个 Mettler Toledo FP82HT 热载台。表 1 显示了所得到的作为一个 MWNT 含量函数的纳米复合材料的电导率数据。

[0042] 1.3 物理性能

[0043] 纳米复合材料的初始 (T_0) 和峰值 (T_c) 结晶温度,是由一个 TA Instruments 2920 调制差示扫描量热仪 (DSC) 测定的,使用的是预先准备的圆片形样品,采用的是一个加热/冷却/加热的过程,温度从 0°C 到 200°C,加热和冷却速率为 10°C/分钟,并在 N₂ 气中进行。表 1 显示的是 T_0 和 T_c 测量结果。纳米复合材料的降解温度 (T_d),是由一个 TA Instruments Q500 热重分析仪 (TGA) 测定的,使用的是如前述预先准备的圆片形样品,在氮气中升温速率为 10°C/分钟,温度从 25°C 到 600°C,在氧气中升温速率为 20°C/分钟,温度从 600°C 到 800°C。表 1 显示了 T_d 的测量结果。

[0044] 情况 2:连续扫描频率:材料和实验过程

[0045] 采用与实例 1 中相同的过程制备此纳米复合材料。制备出的含有 i-PP 的纳米复合材料,其流动指数为 35 克/10 分钟 (i-PP35)、55 克/10 分钟 (i-PP55),并含有这两种 i-PP 的混合物 (i-PP35/55),使用的是直径为 15-45 纳米、20-30 纳米、30-50 纳米和 50-80 纳米的 MWNT,重量百分比为 20%,连续扫描速度为 5 千赫/秒,频段为 15-30 千赫 (F1)、30-40 千赫 (F2)、和 40-50 千赫 (F3)。

[0046] 此外,为了便于比较,还采用墨西哥专利 NL/E/2005/000962 中描述的一种溶液工艺制备 i-PP/MWNT (i-PP/MWNT-S) 纳米复合材料样品,其固定频率为 20 千赫,频率扫描速度为 0 千赫。

[0047] 2.1 体积电阻率

[0048] 采用与实例 1 中所述的相同过程对 ρ 进行测定。表 2 显示了所得到的电阻率值。

[0049] 2.2 物理性能

[0050] 采用于实例 1 中情况 1 所述的相同过程对纳米复合材料的 T_0 和 T_c 进行测定。表 2 显示 T_0 和 T_c 的测量结果。

[0051] 同样,降解温度 (T_d) 的测定也采用了与实例 1 中所述的相同过程。表 2 显示了 T_d 测量结果。

[0052] 实例 2:工程聚合物 / 碳纳米粒子:尼龙 6/MWNT 纳米复合材料

[0053] 3.1 离散频率扫描的材料和实验过程

[0054] 采用与实例 1 中所述的相同过程制备此纳米复合材料,并使用巴斯夫的 Ultramid® 尼龙 6,其分子量为 60,000 克 / 摩尔。纳米复合材料中 MWNT 的重量比为 0% 和 10%。预混阶段操作温度为 250°C,混合 / 挤出阶段操作温度为 225°C。

[0055] 3.2 体积电阻率

[0056] 采用与实例 1 中所述的同样过程对纳米复合材料的 ρ 值进行测定,有一处不同:制备圆片的温度为 250°C。表 1 显示了所得到的电阻率值。

[0057] 3.3 物理性能

[0058] 采用与实例 1 中情况 1 所述的相同过程对纳米复合材料的 T_0 和 T_c 进行测定,有一处不同:加热温度为 260°C。表 1 显示了所得到的 T_0 和 T_c 值。

[0059] 同样,降解温度 (T_d) 的测定也采用与实例 1 中所述的相同过程。表 1 显示了得到的 T_d 值。

[0060] 实例 3

[0061] 弹性体 / 陶瓷纳米粒子:EVA 粘土纳米复合材料

[0062] 4.1 离散频率扫描的材料和实验步骤。

[0063] 采用与实例 1 中所述的相同的过程制备此纳米复合材料。此实例中使用的是一种商用 EVA 树脂, ELVAX250®。制备出的纳米复合材料 (EVA/Cloisite® 6A 混合物) 中, Cloisite® 6A 纳米粘土含量为 0% 和 5%, 同样, 纳米复合材料 (EVA/Cloisite® 20A 混合物) 中, Cloisite® 20A 纳米粘土含量为 0% 和 5%。预混阶段的操作温度为 90°C, 混合 / 挤出阶段温度为 100°C。

[0064] 4.2 物理性能

[0065] 采用与实例 1 中情况 1 所述的相同过程对纳米复合材料的 T_0 和 T_c 进行测定, 不同之处为:圆片的制备温度为 90°C, 加热温度为 140°C。表 1 显示了所得到的 T_0 和 T_c 值。

[0066] 同样,降解温度 (T_d) 的测定也采用与实例 1 中所述的相同过程。表 1 显示了得到的 T_d 值。

[0067] 4.3 机械性能

[0068] 使用一个 TA Instruments Q800 动态力学分析仪 (DMA) 测定储能模量 (E')。用于此项测量所制备的样品,其尺寸为 1.52 毫米 x 3.81 毫米 x 1.27 毫米。样品注入温度为 90°C 至 95°C 之间,模具温度为 80°C。样品在温度范围 -30°C 至 80°C 之间发生形变,升温速率为 2°C / 分钟。表 1 显示了所得到的此纳米复合材料的 E' 值。

[0069] 4.4 形态

[0070] 使用 X 射线测定聚合物基材中的纳米粘土剥离水平。用于此项分析的纳米复合材料样品,其制备过程与前一部分所述相同。图 2 显示了纳米复合材料的 X 射线衍射图。

[0071] 实例 4: 聚合物混合物 / 金属纳米粒子 : LLDPE/ α - 烯烃共聚物和银纳米粒子的纳米复合材料 (LLDPE/ α -olefin/Ag)

[0072] 5.1 离散频率扫描的材料和实验过程

[0073] 采用与实例 1 中情况 1 所述的相同过程制备此纳米复合材料。制备的纳米复合材料其银纳米粒子含量为 0% 和 1%。预混阶段和混合 / 挤出阶段的温度均为 160°C。

[0074] 5.2 体积电阻率

[0075] 采用与实例 1 中情况 1 所述的相同的过程对纳米复合材料的 ρ 值进行测定, 有一处不同: 圆片制备温度为 160°C。表 1 显示了所得到的电阻率值。

[0076] 5.3 物理性能

[0077] 采用与实例 1 中情况 1 所述的相同过程对此纳米复合材料的熔融温度 (T_f) 和结晶温度 (T_c) 进行测定, 有一处不同: 加热温度为 160°C。表 1 显示了所得到的 T_f 和 T_c 值。

[0078] 同样, 降解温度 (T_d) 的测定也采用与实例 1 中情况 1 所述的相同过程。表 1 显示了所得到的 T_d 值。

[0079] 5.4 机械性能

[0080] 储能模量 (E') 的测定采用与实例 3 中所述的相同过程。此实例中, 样品注入温度为 160°C, 模具温度分别为 130°C 和 150°C。样品在温度范围 30°C 至 110°C 之间发生形变, 升温速率为 2°C / 分钟。表 1 显示了所得到的纳米复合材料的 E' 值。

[0081] 5.5 形态

[0082] 使用一个 TOP GUN CM510 扫描电镜 (SEM) 对银纳米粒子在聚合物基材中的分散水平进行测定。在本实例中, 样品是通过将经过超声处理的纳米复合材料直接由混合 / 挤出机拉丝并在低温条件下粉碎而制备的。通过 SEM 放大倍率 25000x 和 50,000x 对粉碎的样品表面进行分析。图 2 显示了所得到的纳米复合材料的 SEM 图像。

[0083] 本发明的独特之处在随附的权利要求中有详细描述。但是, 为能更好地理解下面的详细描述中所阐释的本发明本身、发明目的、以及其显著优势, 还可以参考随附的表格和图示:

[0084] 表 1

纳米复合材料	纳米粒子重量百分比 (%)	特征参数				
		$\rho(\Omega\text{-cm})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$	$E'(\text{Mpa})$
i-PP/NCPM	31	$13.4 \cdot 10^0$	118.4	121.6	459.2	---
	35	$5.6 \cdot 10^0$	118.7	122.3	458.6	---
	40	$2.5 \cdot 10^0$	118.7	122.4	454.4	---
	60	$1.4 \cdot 10^{-1}$	117.9	122.6	452.3	---
Nylon/NCPM	0	$3.6 \cdot 10^7$	172.8	181.0	445.6	2354
	10	$3.5 \cdot 10^7$	200.8	214.7	454.0	2468
EVA/Closite®6a	0	---	49.4	53.9	335.6	2083
	5	---	51.1	55.7	458.2	2488

[0085] 表 2

纳米复合材料	NCPM 重量百分比 (%)	NCPM 直径 (纳米)	特征参数			
			T _c (°C)	T _o (°C)	ρ(Ω-cm)	T _d (°C)
i-PP35	0		110.0	113.9	-	447.00
i-PPi55	0		126.7	130.3		442.70

i-PP (12Kg-mol)/NCPM	20	15-45	137.3	140.0	8.8×10^{-1}	434.10
i-PP(190Kg-mol)/NCPM			136.8	140.4	1.2×10^0	449.80
i-PP(340Kg-mol)/NCPM			136.1	140.4	1.5×10^0	451.80
i-PP35/NCPM-F1	20-30		117.3	120.4	3.8×10^1	455.0
i-PP35/NCPM-F2			117.7	120.6	3.8×10^1	457.1
i-PP35/NCPM-F3			117.3	120.6	2.9×10^1	454.5
i-PP55/NCPM-F1		133.9	136.8	1.6×10^1	451.9	
i-PP55/NCPM-F2		130.7	135.1	3.6×10^1	455.0	
i-PP55/NCPM-F3		133.2	136.5	2.22×10^1	450.8	
i-PP35/55/NCPM-F1		133.1	136.5	1.8×10^1	450.8	
i-PP35/55/NCPM-F2		130.1	134.3	1.7×10^1	454.0	
i-PP35/55/NCPM-F3		129.6	133.5	3.0×10^0	452.9	
i-PP35/NCPM-F1	30-50		122.1	128.3	2.5×10^1	451.9
i-PP35/NCPM-F2			118.8	129.8	5.5×10^1	455.0
i-PP35/NCPM-F3			117.2	120.8	1.8×10^1	452.4
i-PP55/NCPM-F1		131.0	135.9	2.6×10^1	449.8	
i-PP55/NCPM-F2		134.6	138.2	1.2×10^1	456.1	
i-PP55/NCPM-F3		134.2	137.4	8.9×10^{-1}	450.8	
i-PP35/55/NCPM-F1		131.5	136.3	1.7×10^1	449.8	
i-PP35/55/NCPM-F2		130.0	133.7	1.5×10^1	451.9	
i-PP35/55/NCPM-F3		130.8	134.5	1.8×10^0	447.7	
i-PP35/NCPM-F1	50-80		117.7	122.6	1.5×10^1	451.8

i-PP35/NCPM-F2			118.4	122.0	1.5×10^1	457.1
i-PP35/NCPM-F3			117.8	121.4	1.5×10^0	451.9
i-PP55/NCPM-F1			134.1	137.9	2.5×10^1	451.8
i-PP55/NCPM-F2			134.8	138.2	9.6×10^0	454.0
i-PP55/NCPM-F3			134.9	138.1	7.6×10^{-1}	449.2
i-PP35/55/NCPM-F1			135.5	136.8	8.8×10^1	457.1
i-PP35/55/NCPM-F2			129.9	134.4	6.1×10^0	458.2
i-PP35/55/NCPM-F3			130.7	134.6	8.1×10^{-1}	463.4

[0086] 表 1 显示了采用离散频率扫描制备的纳米复合材料的最重要的特征参数数值。作为一个例子,从中可以看到,随着 MWNT 含量增加, i-PP/MWNT 纳米复合材料的电阻率降低,在重量比达到 60% 时,能制备出高导电性纳米复合材料。与现有工艺相比,这意味着在技术和经济上这是一个非常显著的优势。

[0087] 表 2 显示了采用连续频率扫描制备的 i-PP/MWNT 纳米复合材料的最重要的特征参数数值。从中可以看到,随着超声波频程增加,电阻率下降,这是因 MWNT 在 i-PP 基材中的高分散水平造成的。这些数值在数量等级顺序上,与墨西哥专利 NL/E/2005/000962 中所述的从溶液中制备的纳米复合材料一致,同时证实了,通过本发明所述的工艺,能够实现 MWNT 的高水平分散。

[0088] 本发明的实例是通过一个混合 / 挤出设备进行实验的,此设备有一个加压区,其中含有经过预混的材料,在加压区的最末端是一个减压区,其中已熔融的经过预混的材料与由一个波频发射器产生的变频变幅超声波发生接触,使纳米粒子能够在聚合物基材中均匀分散。熔融材料经过超声处理,随后被冷却并造粒。

[0089] 虽然本发明的首选实施方案已在前文有所描述,但应予以承认和知晓:可以就本发明做出各种修改,并且,附加的权利要求旨在涵盖所有此类可能属于本发明主旨和范围内的修改。

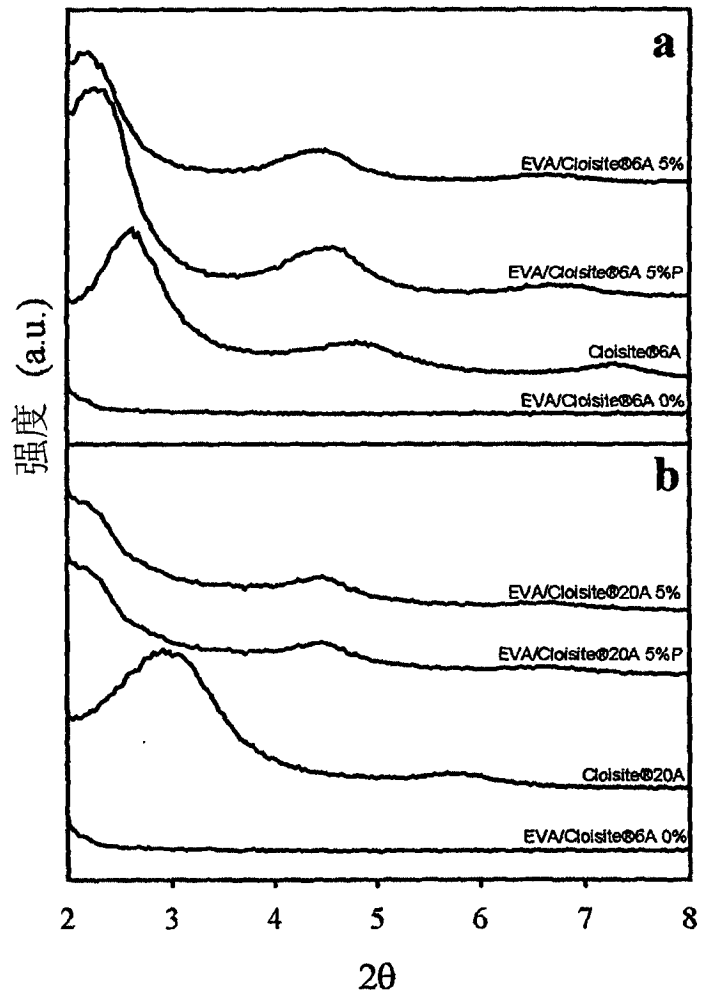


图 1

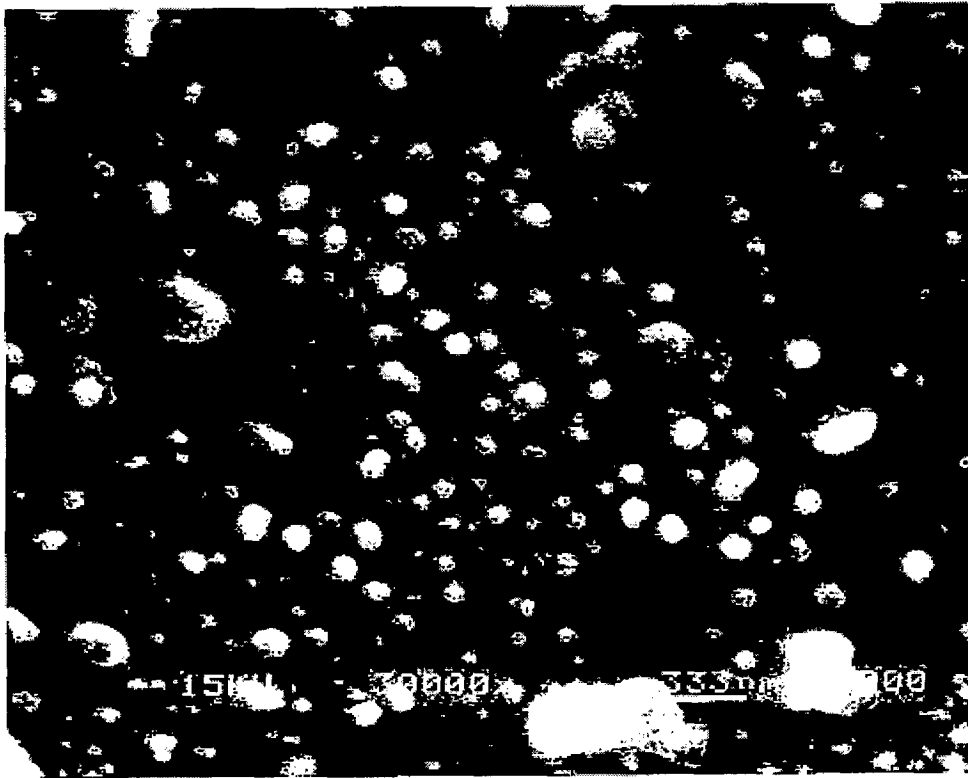


图 2