



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104755545 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201380042556. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 08

C08K 7/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 75/04(2006. 01)

61/669, 109 2012. 07. 08 US

C04B 14/02(2006. 01)

61/737, 025 2012. 12. 13 US

C08J 9/00(2006. 01)

C09J 175/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 5/00(2006. 01)

2015. 02. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/049533 2013. 07. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/011527 EN 2014. 01. 16

(71) 申请人 分子钢筋设计有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 克莱夫·P·博什尼亚克

库尔特·W·斯沃格

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 顾晋伟 冷永华

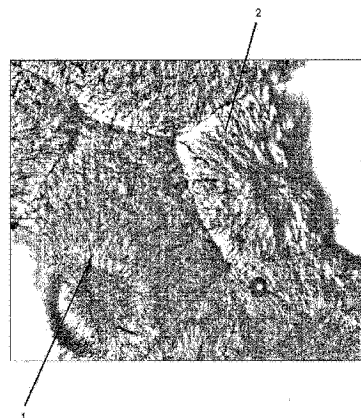
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

使用离散的碳纳米管分子钢筋制成的聚氨酯聚合物和组合物

(57) 摘要

公开了在各种实施方案中包含特定组合物的氨酯 / 分子钢筋制剂。该组合物包含氨酯聚合物或预聚物 / 离散的碳纳米管的制剂。氨酯 / 分子钢筋组合物的用途包括改进的泡沫和粘合剂。另一个实施方案是包含分子钢筋的水泥, 其中水泥具有改进的抗裂性。



1. 一种组合物,其包含至少一种基于氨酯的聚合物或预聚物和至少一部分离散的碳纳米管分子钢筋以形成为或聚合成聚氨酯 / 分子钢筋制剂。

2. 一种组合物,其包含至少一种基于氨酯的聚合物或预聚物和至少一部分离散的碳纳米管分子钢筋,其中所述氨酯聚合物或预聚物包含至少一种多元醇和 / 或至少一种氰酸酯,并且其中使所述离散的碳纳米管分子钢筋与所述多元醇、所述氨酯聚合物或预聚物中至少之一接触。

3. 权利要求 2 的组合物,其中使所述离散的碳纳米管分子钢筋与所述多元醇接触。

4. 权利要求 2 的组合物,其中使所述离散的碳纳米管在聚合之前、之中和 / 或之后与所述多元醇接触。

5. 权利要求 2 的组合物,其中使所述离散的碳纳米管分子钢筋在聚合之前、之中和 / 或之后与所述氰酸酯接触。

6. 权利要求 2 的组合物,其中所述氰酸酯包含芳香族或脂肪族基团。

7. 一种泡沫,其包含权利要求 1 所限定的制剂,其中所述泡沫相比于不存在离散的碳纳米管分子钢筋的制剂而言在给定密度下具有提高的刚性、提高的强度、改进的形成泡沫的能力、改进的抗压碎性和改进的静电传导性。

8. 一种粘合剂,其包含权利要求 1 所限定的制剂,其中所述粘合剂相较于在不存在离散的碳纳米管分子钢筋的情况下而制成的对比粘合剂具有改进的粘合性和内聚力,以及改进的电性能。

9. 一种包含分子钢筋的水泥,其中所述水泥具有改进的抗裂性。

10. 一种包含分子钢筋的水泥,用于石油和天然气钻探和加工工业、核能发电工业、采矿和发电工业。

11. 一种包含权利要求 10 的水泥的砂浆,与水泥块和水泥岩一起使用,其中所述砂浆抗开裂和破碎以确保相比于不含分子钢筋的砂浆更长的寿命。

12. 权利要求 1 的组合物,其中所述部分的离散的碳纳米管是末端开口的。

13. 权利要求 1 的组合物,其还包含不同于氨酯聚合物或预聚物的至少一种聚合物。

14. 权利要求 1 的组合物,其中所述碳纳米管被进一步官能化。

15. 权利要求 1 的组合物,其中所述离散的碳纳米管具有小于所述碳纳米管的约 4 重量%的残留金属水平。

16. 权利要求 1 的组合物,其中所述碳纳米管纤维包含约 1 重量%到约 15 重量%的氧化含量。

17. 权利要求 13 的组合物,其中所述聚合物选自作为接枝共聚物、嵌段共聚物或无规共聚物,及其混合物的乙烯基聚合物、氟化聚合物、导电聚合物、源于天然来源的聚合物和基于纤维素的材料、聚醚、聚酯、聚氨酯和聚酰胺。

18. 权利要求 1 的组合物,其中所述离散的碳纳米管纤维占约 0.1 重量%到约 90 重量%。

19. 权利要求 1 的组合物,其呈自由流动的颗粒形式。

20. 权利要求 1 的组合物,包含另外的无机结构。

21. 权利要求 20 的组合物,其中所述另外的无机结构包含选自元素周期表第 2 族到第 14 族的元素。

22. 权利要求 21 的组合物, 其中所述元素选自银、金、硅、钒、钛、铬、铁、锰、锡、镍、钪、铂、钴、铝、镓、锗、铟、铋、铜和锌、镉、汞、或其混合物, 包括氧化物和其它衍生物在内。

23. 权利要求 20 的组合物, 其中所述另外的无机结构包括非纤维碳结构。

24. 权利要求 23 的组合物, 其中所述非纤维碳结构包含选自炭黑、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯及其混合物的组分。

25. 一种形成包含聚氨酯 / 离散的碳纳米管分子钢筋制剂的组合物, 包括以下步骤:

- a) 选择长径比为 10 到 500 的离散的碳纳米管纤维,
- b) 选择氧化水平为约 1 重量%到约 15 重量%的离散的碳纳米管纤维,
- c) 选择离散的碳纳米管纤维, 其中至少一部分所述管是末端开口的 ; 以及
- d) 将所述离散的碳纳米管纤维与氨酯聚合物或预聚物共混以形成氨酯 / 离散的碳纳米管碳纤维混合物。

26. 权利要求 25 的方法, 其中搅动步骤 (g) 包括超声处理。

使用离散的碳纳米管分子钢筋制成的聚氨酯聚合物和组合 物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于 2012 年 7 月 8 日提交的标题为“POLYURETHANE POLYMERS AND COMPOSITIONS MADE USING DISCRETE CARBON NANOTUBE MOLECULAR REBA(使用离散的碳纳米管分子钢筋制成的聚氨酯聚合物和组合物)”的美国临时专利申请第 61/669,109 号以及于 2012 年 12 月 13 日提交的标题为“POLYURETHANE POLYMERS AND COMPOSITIONS MADE USING DISCRETE CARBON NANOTUBE MOLECULAR REBAR(使用离散的碳纳米管分子钢筋制成的聚氨酯聚合物和组合物)”的美国临时专利申请第 61/737,025 号的优先权;并且与 2011 年 6 月 20 日提交的 USSN 13/164456、2010 年 12 月 14 日提交的 USSN 12/968151、2009 年 12 月 18 日提交的 USSN 13/140029、2011 年 6 月 23 日提交的 USSN 61/500561、2011 年 6 月 23 日提交的 USSN 61/500560 和 2012 年 4 月 25 日提交的 USSN61/638454 相关;它们的公开通过引用并入本文。

背景技术

[0003] 多种形式的碳纳米管已经被公开。然而,常规的呈纤维或原纤维的碳纳米管“聚集”在一起,使它们因为纤维的缠绕性质而相对于其全部潜能不够理想甚至不够有用。本发明提供了将这些纳米管分离为单根纤维和原纤维的方法,这些经分离的“离散”(非缠绕)碳纳米管纤维可用在很多应用中,包括其它材料的强化。在本发明的一个实施方案中,离散的碳纳米管纤维用于聚氨酯聚合物和预聚物中,尤其是用于制备刚性和韧性的泡沫、粘合剂、密封剂、涂料和弹性体。

发明内容

[0004] 本发明的一个实施方案是一种组合物,其包含至少一种基于聚氨酯的聚合物或预聚物和至少一部分离散的碳纳米管分子钢筋以形成为或聚合成聚氨酯/分子钢筋制剂。

[0005] 另一个实施方案是一种组合物,其包含至少一种基于聚氨酯的聚合物或预聚物和至少一部分离散的碳纳米管分子钢筋,其中聚氨酯聚合物或预聚物包含至少一种多元醇和/或至少一种氰酸酯,并且其中使离散的碳纳米管分子钢筋与多元醇、聚氨酯聚合物或预聚物中的至少之一接触。

[0006] 优选地,使离散的碳纳米管分子钢筋与多元醇接触。离散的碳纳米管可以在聚合之前、之中和/或之后与多元醇接触。离散的碳纳米管分子钢筋可以在聚合之前、之中和/或之后与氰酸酯接触。

[0007] 氰酸酯可以包含芳香族或脂肪族基团,优选为六亚甲基二异氰酸酯,更优选甲苯二异氰酸酯或最优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0008] 所述部分的离散的碳纳米管可以是末端开口的,由整合到起初封闭的碳纳米管的催化剂颗粒溶解所致。

[0009] 该组合物还可以包含不同于聚氨酯聚合物或预聚物的至少一种聚合物。该聚合物

可以选自作为接枝共聚物、嵌段共聚物或无规共聚物,及其混合物的乙烯基聚合物,优选聚(对苯乙烯-丁二烯)、包含部分或全部氢化的聚(对苯乙烯-丁二烯)的共聚物、官能化的聚(对苯乙烯-丁二烯)共聚物比如羧基化的聚(对苯乙烯-丁二烯)等,聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸)、聚(丙烯酸)、聚(乙烯醇)和聚(乙酸乙烯酯);氟化聚合物,优选聚(偏二氟乙烯)(poly(vinylidene difluoride))和聚(偏二氟乙烯)共聚物;导电聚合物,优选聚(乙炔)、聚(苯撑)、聚(吡咯)和聚(丙烯腈);源于天然来源的聚合物,优选藻酸酯、多糖、木质素磺酸酯和基于纤维素的材料;聚醚;聚酯;聚氨酯和聚酰胺。

[0010] 碳纳米管可以被进一步官能化,优选地包含质量大于 50 克/摩尔的分子,更优选地包含羧基、羟基、酯、醚或酰胺基团,或其组合。

[0011] 离散的碳纳米管可以具有小于碳纳米管的约 4 重量%的残留金属水平。碳纳米管纤维可以包含约 1 重量%到约 15 重量%的氧化含量。离散的碳纳米管纤维占组合物的约 0.1 重量%到约 90 重量%,优选约 0.5 重量%到约 49 重量%。

[0012] 该组合物可以呈自由流动的颗粒的形式。

[0013] 该组合物可以包含另外的无机结构。另外的无机结构可以包含选自元素周期表第 2 族到第 14 族的元素,优选地,其中该元素选自银、金、硅、钒、钛、铬、铁、锰、锡、镍、钯、铂、钴、铝、镓、锗、镉、铜和锌、镉、汞,或其混合物,包括氧化物和其它衍生物在内。另外的无机结构也可以包含非纤维碳结构,比如选自炭黑、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯及其混合物的组分。

[0014] 本发明的另一个实施方案是包含本发明制剂的泡沫,其中该泡沫相比于不存在离散的碳纳米管分子钢筋的制剂而言在给定密度下具有提高的刚性、提高的强度、改进的形成泡沫的能力、改进的抗压碎性和改进的静电传导性。

[0015] 另一个实施方案是包含该制剂的粘合剂,其中粘合剂相较于在不存在离散的碳纳米管分子钢筋的情况下而制成的对比粘合剂具有改进的粘合性和内聚力,以及改进的电性能。

[0016] 第四实施方案是包含分子钢筋的水泥,其中水泥具有改进的抗裂性,优选地,相比于不含分子钢筋的水泥而言对放置与水泥接触的其它材料具有改进的粘合性。包含分子钢筋的水泥在石油和天然气钻探和加工工业,核能发电工业,采矿和发电工业尤其有用。相比于不含分子钢筋的砂浆,包含本发明制剂的水泥的用于水泥块和水泥岩的砂浆抗开裂和破碎,这确保更长的寿命。

[0017] 另一个实施方案是一种形成包含聚氨酯/离散的碳纳米管分子钢筋制剂的组合物的方法,包括以下步骤:

[0018] a) 选择长径比为 10 到 500 的离散的碳纳米管纤维,

[0019] b) 选择氧化水平为约 1 重量%到约 15 重量%的离散的碳纳米管纤维,

[0020] c) 选择离散的碳纳米管纤维,其中至少一部分所述管是末端开口的;以及

[0021] d) 将离散的碳纳米管纤维与氨酯聚合物或预聚物共混以形成氨酯/离散的碳纳米管碳纤维混合物;

[0022] e) 任选地,使该氨酯/纤维混合物与多元醇和/或氰酸酯聚合以形成聚氨酯/分子钢筋制剂,

[0023] f) 任选地,使该氨酯/离散碳纤维纳米管混合物与另外的无机结构结合,以及

[0024] g) 任选地,搅动或超声处理、优选超声处理该聚酯 / 分散碳纤维纳米管混合物至足以分散该纤维的程度。

附图说明

[0025] 如下附图构成本说明书的一部分,包含在此以进一步说明本发明的某些方面。通过参照这些附图中的一副或更多副并结合下文给出的特定实施方案的详述可更好地理解本发明。

[0026] 图 1 显示了分散在聚环氧乙烷中的分子钢筋 1 (离散的碳纳米管) 的高倍光学照片。聚环氧乙烷已结晶化,展示出众所周知的球晶。如图中箭头 1 所示,本发明的离散的碳纳米管基本上位于结晶 - 非晶区域的边界处以及在非晶 (非结晶部分) 之内。箭头 2 显示了球晶的结晶层状臂。

[0027] 发明详述

[0028] 在以下描述中,阐述了某些细节例如具体的量、尺寸等,以便提供对本文中所公开的实施方案的透彻理解。但是,对于本领域普通技术人员明显的是,本公开可在没有这些具体细节的情况下实施。在许多情况下,由于关于这些考虑等的细节对于获得本公开的全面理解而言不是必须的并且在相关领域普通技术人员的技能范围内,所以省略了这样的细节。

[0029] 虽然本文中使用的的大多数术语是本领域普通技术人员知道的,但是应理解,当没有明确定义时,术语应理解为采用本领域普通技术人员目前认可的意思。在术语的构成使得其无意义或基本无意义的情况下,定义应取自 2009 年第 3 版韦氏词典。定义和 / 或解释不应从相关或不相关的其他专利申请、专利或公开并入,除非本说明书中有特别指出。

[0030] 通用术语“聚氨酯”是指用氨酯键 $-NCO+HO- \Rightarrow NH-CO-O$ 的基本结构嵌段根据二异氰酸酯 - 加成聚合原理制得的聚合物。它们可以结合各种各样的其它化学基团,包括但不限于醚、酯和脲基团。这些产物可以命名为聚醚脲、聚脲、聚异氰脲酸酯和聚碳化二亚胺并且包含的氨酯键的量低至聚合物中所有键数目的约 4%。它们可以以闭孔泡沫或开孔泡沫、涂层、纤维或固体膜和片材的形式制成。取决于“软相”(即玻璃化转变温度低于 25℃ 的部分) 的量 and “硬相”(即玻璃化转变点或结晶段熔点高于约 25℃ 的部分) 的量,在 25℃ 下聚氨酯的机械性能可以从刚性到韧性变动。

[0031] 典型的商品化二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷 (或亚甲基二苯基) 二异氰酸酯 (MDI) 和六亚甲基二异氰酸酯。取决于其制造方法,这些二异氰酸酯的各种异构体是可得。典型的软相组分即是,聚合物比如羟基封端的聚醚,例如数均分子量值高达 8000 克 / 摩尔的聚醚。二醇、三醇比如乙二醇和三羟甲基丙烷,和多官能的羟基如季戊四醇 (或总体来说,多元醇) 可以与二异氰酸酯一起用作扩链剂或交联剂。二胺、三胺和多胺也可以用作比羟基对二异氰酸酯更具反应性的实体。

[0032] 聚氨酯也可制成用于涂料或粘合剂的水性或溶剂性体系。可以加入添加剂,例如但不限于阻燃剂、填料如矿物或玻璃、脱模剂、颜料、杀生物药剂、阻断剂、泡沫稳定剂和抗氧化剂以进一步提供期望的特征。发泡剂包括低沸点流体,例如但不限于二氧化碳、水和碳氟化合物。

[0033] 在制成分散或经剥离的碳纳米管 (其可以是单壁、双壁和多壁构型) 的过程中,将

纳米管切割成具有至少一个开口末端的片段并且去除在原样获自制造商的碳纳米管内部的残留催化剂颗粒。管的这种切割有助于剥离。管的切割将管的长度减小至碳纳米管段，本文定义为分子钢筋。与碳纳米管中催化剂颗粒的类型和分布相关的碳纳米管原料的适当选择使得能够对所得到的单根管长度和总体管长度分布进行更多控制。优选的选择为，其中内部催化剂位点间隔均匀并且其中催化剂最为有效。为了粘度特性和机械特性的平衡，优选的长径比（长度相对于直径的比率）大于约 25 并且小于约 100。该选择可以用电子显微镜和测定离散或经剥离的管的分布来评价。

[0034] 分子钢筋在表面上具有氧化物种。氧化物种包括但不限于羧酸酯、羟基和内酯。该氧化物种可以有利地与氨酯内的物种例如异氰酸酯基、羟基或氨基反应。该反应提高了分子钢筋和基体之间的结合强度。分子钢筋还可以包含分散剂，其粘合地或共价地结合于分子钢筋表面。作为上述的结果，当加入其它材料中时分子钢筋给出了相比于无分子钢筋的材料有利的机械性能和传输性能。

[0035] 本公开的离散的经氧化的碳纳米管（或 DCNT）或者称为经剥离的碳纳米管，利用了由单根碳纳米管所提供的性能例如电性能、热性能、物理性能和离子传输性能，这些性能在碳纳米管聚集成束时不明显。

[0036] 本发明中，离散的经氧化的碳纳米管，或者称为经剥离的碳纳米管，通过例如使用浓硫酸和硝酸的组合进行氧化的方法获自即制的成束碳纳米管。然而，在其公开内容通过引用并入本文的 USSN 13/164456 和 USSN13/140029 公开的技术在生产用于本发明的离散的碳纳米管方面特别有效。成束的碳纳米管可由任意已知方式例如化学气相沉积、激光烧蚀和高压一氧化碳合成制备。成束的碳纳米管可以多种形式存在，包括例如烟灰、粉末、纤维和巴克纸 (bucky paper)。此外，成束的碳纳米管可具有任意长度、直径或手性。基于其手性和壁的数目，碳纳米管可以是金属性的、半金属性的、半导体性的或非金属性的。离散的经氧化的碳纳米管可包括例如单壁碳纳米管、双壁碳纳米管或多壁碳纳米管及其组合。本领域的普通技术人员将认识到，本发明的利用特定类型碳纳米管来阐明的很多具体方面，可以在本公开的精神和范围内利用其它类型的碳纳米管来等价地实施。

[0037] 制造分子钢筋的离散的碳纳米管

[0038] 用于生产离散的碳纳米管的示例性方法如下：将 3 升硫酸（包含 97% 的硫酸和 3% 的水）和 1 升浓硝酸（包含 70% 的硝酸和 30% 的水）加入安装有超声发生器和搅拌器的 10 升温度受控的反应容器。在搅拌酸混合物的同时将 40 克来自 CNano 公司 Flowtube 9000 级的非离散的碳纳米管装载到反应容器中，并且温度维持在 30℃。超声发生器的功率设定为 130–150 瓦特，并且继续反应 3 小时。3 小时之后，把粘性溶液转移到具有 5 微米滤网的过滤器，通过用 100psi 的压强过滤去除大部分酸混合物。滤饼用约 4 升去离子水洗涤一次，随后用约 4 升 pH 大于 9 的氢氧化铵溶液洗涤一次，然后用 4 升去离子水再洗涤 2 次，最后洗涤所产生的 pH 是 4.5。

[0039] 滤饼的一小块样品在 100℃ 下真空干燥 4 小时，进行热重分析。纤维上的氧化物种的量是 4 重量%，用扫描电子显微镜测定的平均长径比是 60。将呈湿形式的离散的碳纳米管 (CNT) 加入水中以形成按重量计 1% 的浓度并且用氢氧化铵将 pH 调节到 9。加入浓度是经氧化的碳纳米管质量的 1.5 倍的十二烷基苯磺酸钠。在搅拌同时超声处理该溶液，直到 CNT 被全部分散在溶液中为止。当 2.5×10^{-5} g CNT/ml 的浓度在 500nm 下的 UV 吸收高于

1.2 个吸收单位时,定义为单根管的充分分散(离散)。

[0040] 本公开的官能化的碳纳米管一般指对上文所述任意类型的碳纳米管的化学修饰。这样的修饰可包括涉及纳米管末端、侧壁或这两者。化学修饰可包括但不限于:共价键合、离子键合、化学吸附、嵌入、表面活性剂相互作用、聚合物包裹、切断、溶剂化及其组合。使用以某些方式化学或机械附着于分子钢筋或离散的碳纳米管的官能化试剂对于将分子钢筋分散在氨酯组分和/或多元醇组分中以及维持离散的碳纳米管在随后聚合过程中的分散是有用的。在聚氨酯中使用可以附着于分子钢筋的特定官能化试剂可以与聚氨酯结构反应,该聚氨酯结构或在氨酯的硬段或软段之中,或在氨酯的硬段和软段两者之中。

[0041] 包含离散的碳纳米管的材料可以具有其它添加剂例如其它纤维(碳纤维、石墨纤维、聚合物纤维(仅举几个,聚丙烯、聚乙烯))和微粒(如粉末(炭黑)、砂、硅藻土、纤维素、胶体、团聚体、抗微生物剂)。

[0042] 添加剂可以被包括在内并且可以与制剂的其它组分进一步反应或是完全惰性。纤维状的添加剂可以是表面活性的,以与周围环境反应。

[0043] 单根离散的碳纳米管纤维的长径比可以为约 10 到约 500,优选 25-200,最优选 50-120。离散的碳纳米管纤维的长径比在加工至终端用途应用之后一般不会显著改变。例如,长径比可能仅仅改变或减小初始长径比的一定百分率。防止离散的碳纳米管或分子钢筋长径比的显著改变,对于防止分子钢筋在最后的终端用途应用中对改进机械性能变得不那么有效是重要的。聚氨酯的应用和分散尤其受益于在形成分散体时小的长径比改变。

[0044] 一般地,最后包含聚氨酯的混合物中的长径比至少是起始纳米管纤维长径比的约 50%到约 99%。长径比保持率的下限范围可以是 60%、70%、80%或 90%。优选地,长径比保持率的下限范围是起始纳米管纤维的初始长径比的约 95%以上。长径比保持率的上限范围是 100%以下、99%以下、97%以下、90%以下、85%以下,或 75%以下。长径比保持率的优选范围是约 80%到约 99%。例如,如果长径比平均是约 100,那么优选地长径比保持率是 100 的约 80%到 100 的约 99%。也就是说,在加工成制品(或分散体)之后,长径比是约 80 到约 99。类似地,在另一实例中对于 200 的起始长径比,长径比保持率是约 160 到约 198。本文描述的长径比保持率的下限和上限范围可以以任何量混合。也就是说,长径比保持率可以是 60%到高范围 75%。或者,长径比保持率可以是 60%到高范围 85%。或者,长径比保持率可以是 60%到高范围 99%。类似的范围和组合适用于不同的上限和下限范围限定。

[0045] 离散的碳纳米管纤维分子钢筋(MR)可以占制剂的 0.1 重量%到 20 重量%,优选制剂的 0.2 重量%到 10 重量%,更优选制剂的 0.25 重量%到 5 重量%。

[0046] 离散的碳纳米管纤维可以均具有 $\pm 10\%$ 的大致相同的长径比(长度相对于直径的比率),例如,90 到 110 的 L/D,或对于另一实例,225 到 275 的 L/D;具有均一的 L/D 对于将负载均匀分布于成型制品是有用的。

[0047] 基于应用(如增强泡沫制品),制剂中离散的碳纳米管 MR 的 10 重量%以下可以包含约 100 到 200 的 L/D,并且制剂中离散的碳纳米管 MR 的约 30 重量%以上可以包含 40 到 80 的 L/D。

[0048] 本发明另外的一个实施方案包括含有多根离散的碳纳米管纤维的组合物,所述纤维的长径比为约 10 到约 500,以及其中至少一部分所述离散的碳纳米管纤维是末端开口

的,优选其中 40%到 90%数量的碳纳米管的长径比为 30-70,更优选长径比为 40-60,并且 1%到 30%数量的长径比为 80-140,最优选长径比为 90 到 120。统计学上,双峰分布为两种不同模式的连续概率分布。这些表现为概率密度函数中的不同峰(局部最大值)。更一般地,多峰分布为两种或更多种模式的连续概率分布。离散的碳纳米管可具有直径和/或长度的单峰、双峰或多峰分布。例如,离散的碳纳米管可具有直径的双峰分布,其中直径的峰值之一在 1 到 7 纳米范围内,而另一个峰值在 10 到 40 纳米范围内。类似地,离散的碳纳米管的长度可具有双峰分布,使得一个峰的最大值在 150 到 800 纳米范围内,而第二个峰的最大值在 1000 到 3000 纳米范围内。在组合物如聚氨酯中使用特定的长径比相异的碳纳米管或分子钢筋可以具有有益的效果。这些效果包括,在给定碳纳米管纤维的体积分数下在最终组合物中对填隙空隙的填充更完全,而具有均一 L/D(长径比)的碳纳米管纤维可能留下不含纤维的未填充区域-导致较差的机械增强性能。改变长径比,包括使用长径比的特定模态,可以对本发明中的组合物例如聚氨酯组合物提供流变性和均匀增强的平衡的改进。

[0049] 本发明的另一个实施方案包括离散的碳纳米管纤维,所述纤维还包含具有不同的官能性或同一官能性的数量不同的纤维的共混物。不同的官能性或同一官能性的水平不同的纤维共混物的重量比可以从约 95/5 到 50/50 变动,优选地从 75/25 到 50/50 变动。特别地,离散的碳纳米管纤维的 50%到 95%可以具有附着于平均处在一个水平的水平的官能性,(例如碳纳米管纤维的 10 重量%),其中离散的碳纳米管的 5%-50%具有与第一组的官能性水平差别至少 10%的相对官能性。取决于终端用途应用,这些官能性可以是相同或相似的官能性,或它们可以是全然不同的官能性。官能化纤维的共混组分也可以包含特定的长径比模态。这包括将官能性(例如,按重量计 0.5%到 4%,平均 2%的碳纳米管纤维的官能团)布置在具有某个长径比(如相对高的约 300-600 的 L/D)的离散的碳纳米管纤维上,而另一个水平(例如,按重量计 10%到 50%,平均 25%的碳纳米管纤维的官能团)的相同或不同的官能性布置在具有 60-120 的 L/D 的离散的碳纳米管上。

[0050] 优选地,本发明的离散的碳纳米管包含官能化;然而,本文的组合物也可以包括非离散的碳纳米管纤维(如初始制成的并因此仍然缠绕的)-无论有意加入组合物的,还是未制成离散的和/或未官能化的非离散的碳纳米管纤维。

[0051] 本发明公开的关于离散的碳纳米管的任何方面还可在本公开的精神和范围内进行修饰以替代其他管状纳米结构,包括例如无机或矿物纳米管。无机或矿物纳米管包括例如:硅纳米管、氮化硼纳米管和纳米管结构中具有杂原子取代的碳纳米管。纳米管可包括或结合有有机或无机元素例如碳、硅、硼和氮元素。结合可经由范德华力、离子或共价键键合到纳米管表面而处于无机或矿物纳米管的内部或外部上。

[0052] 组合物的弯曲强度或抗断裂性可通过如下方法测定:在三点弯曲夹具及 Instron 拉伸测试机中,使铝或铜薄膜之上的组合物进行弯曲。所述测试类似于 ASTM D-790 中给出的标准测试程序。记录使组合物沿厚度断裂的应力。单位为 MPa。

[0053] 组合物的粘合强度可通过使用搭接剪切强度程序及 Instron 拉伸测试机测定。所述测试类似于 EN1465。试样由两个刚性基底组成,例如铝片或铜片,在搭接接头中通过组合物粘合在一起。这导致试样的两端与测试的垂直装载线发生偏移。组合物置于两个材料条之间。记录拉断搭接的试样的应力。单位为 MPa。组合物流动加工性的改进可以用流变仪测定,例如利用有清晰几何形状的同轴圆筒测量流体的流动阻力并测定其粘性行为。当外

筒的相对转动引起组合物流动的时候,其变形阻力在杯的内壁上施加剪切应力,测量单位是 Pa。在一定的剪切应力下,可发生组合物的微断裂,产生差的匀质性。

[0054] 有利地可以用本发明制成的制品包括泡沫,硬质和软质两者兼有,一般模制品,包括吹塑制品,注塑制品和其它热成型模制品。也可以形成包含本发明组合物的分散体。这些分散体可以包括具有其它材料的规划。或者,本发明的分散体可以独自使用。

[0055] 在聚氨酯中使用分散的分子钢筋可以改进很多不同的物理性能,如模量、强度、疲劳性能、熔体强度、膨胀系数、低温性能、静电和导电性能,和绝缘性能。由于辐射吸收所致,绝缘性能可以通过引入分子钢筋而增强。

[0056] 因为分子钢筋异于大多数其它材料的独特尺寸和长径比,在聚氨酯中使用分子钢筋可以改进泡沫的物理性能,包括使侧壁破损最小化。

[0057] 本发明的另一个实施方案包括离散的碳纳米管纤维,所述离散的碳纳米管纤维在离散的碳纳米管纤维的壁或多个壁之内具有数目充足的缺陷,使得它们能够在形成聚氨酯的至少一个步骤过程中卷曲或伸展。促进沿碳纳米管的长度弯曲或卷曲的缺陷的一个实例是 Stone-Wales 缺陷,其是石墨烯六元环到七边形-五边形对的重排以适应构成碳纳米管壁的稠苯环的六方晶格。

[0058] 认为 Stone-Wales 缺陷在端帽处更流行,以允许碳纳米管壁更高的卷曲度。在氧化过程中碳纳米管的末端可以打开并且还导致比沿壁方向更高的氧化度。认为管的末端处更高的氧化度和因此更高的极性或氢键对帮助提高等高长度 (contour length) 相对于末端到末端距离的平均比率是有用的,其中管存在于较小极性的介质例如天然橡胶、顺丁二烯、苯乙烯-丁二烯、异戊二烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯中。等高长度相对于末端到末端距离的比率可以有利地通过管和介质之间的热力学相互作用程度来控制。也可以有利地利用表面活性物质,以调整管和所选介质之间的热力学相互作用。

[0059] 相对于相同重量分数的等高长度相对于末端到末端距离的平均比率在 1 到 1.1 范围中的离散的碳纳米管来说,等高长度相对于末端到末端距离的平均比率大于约 1.2 对减小包含离散的碳纳米管纤维的多元醇和 / 或异氰酸酯混合物的粘度是有利的。粘度减小有利于改进组分的混合和纤维、泡沫或膜的制造,特别是当产品还要求将包含离散的碳纳米管纤维的聚氨酯浸渍在纤维席纹布如玻璃纤维席纹布或芳纶纤维席纹布 (KEVLAR 或 NOMEX, 来自杜邦) 以进一步增强机械性能时。离散的碳纳米管纤维伸展到某个程度的能力特别有利于泡沫,其中期待离散的碳纳米管在孔壁或支柱之内匹配,而不引起孔壁或支柱的过早破裂。随着泡沫孔的生长,存在材料的取向,这使得具有缺陷的离散的碳纳米管纤维能够减小等高长度相对于末端到末端距离的平均比率。等高长度相对于末端到末端距离的平均比率因在介质中的取向或稀释而减小至少 10% 以上,优选地至少 20% 以上,最优选 50% 以上。

[0060] 结晶作用增强

[0061] 通过形成被称为分子钢筋的离散的碳纳米管并且将它们加入材料中,已经观察到对于各种聚合物和聚合物组分来说结晶作用增强。该增强的结晶作用非常有益于形成更高刚性的材料和更多结晶结构,包括本质上为非结晶的材料。这些本质上非结晶的材料包括合成橡胶和天然橡胶。对本质上非结晶的材料 (通过差示扫描量热法或 x 射线衍射测定结晶度小于约 2 重量%) 或本质上无定形的材料如橡胶,结晶作用增强对提高其热-机械性

能或所得的组合物的强度是有用的。这些组合物可以包括其它添加剂如炭黑或二氧化硅来强化。通过形成晶体,即使是少量的,所得的组合物的可用温度范围也得以提高。因而,举例来说,用离散的碳纳米管或分子钢筋增强的天然橡胶具有高于用非离散的碳纳米管(“鸟巢”或团聚体)修饰的相同天然橡胶的经升高的可用温度范围。通过引入离散的碳纳米管或分子钢筋,其它聚合物和材料的相似行为是有用的。

[0062] 典型的无定形或非结晶聚合物没有熔点,但有熔化范围。通过引入分子钢筋(离散的碳纳米管),在否则为无定形的聚合物中可以形成晶体。然后通过分子钢筋的互连性将这些晶体彼此“绑”在一起,用于增强和提高机械性能和热性能。分子钢筋充当一种类型的成核剂,但它做得更多,因为现在基体用分子水平的碳纳米管增强了。典型的性能增强比未引入分子钢筋的相同性能至少高出 10%。然而,这些性能的改进通常远高于 10%,并且可以变动到多达 100%的改进,或更高。

[0063] 半结晶聚合物也受益于分子钢筋的加入。引入离散的碳纳米管可以提高所得的热成形聚合物的晶体形成。这种热成形可以取决于各种因素,但典型地,加热包含分子钢筋的聚合物或聚合物共混物以成形为部件,然后冷却。冷却可以渐进发生,或冷却可以控制为以每分钟一定的温度进行。也可以利用快速淬火,所得的晶体尺寸、甚至含量可以取决于冷却程度和冷却速率。一般而言,快速淬火产生更小的晶体,而慢的、渐进的淬火条件允许更大的晶体生长。现已发现,引入多种浓度或长径比(或长径比分布)的分子钢筋影响晶体形成并且约束分子互联性。聚合物如半结晶聚合物中的分子钢筋与聚合物分子相互作用,产生更强更硬的聚合物组合物。

[0064] 对于无定形聚合物和半结晶聚合物两者,相比于不含分子钢筋的相同聚合物来说,加入分子钢筋后结晶度可以提高至少 1%,或可以增加多达 75%。典型的结晶度提高为约 1%到约 50%,优选地约 1%到约 40%,更优选地约 1%到约 30%,尤其是约 1%到约 20%。针对结晶度所描述的所有百分数是基于所选聚合物的重量百分数而言的。结晶度通常自通过差示扫描量热法获得的热谱图的吸热来测量,但结晶度也可以通过 X 射线光谱法测定。

[0065] 可以通过引入分子钢筋进行修饰的半结晶聚合物包括聚乙烯如单中心聚合物,例如 EXACT(埃克森)、AFFINITY 和 ENGAGE(陶氏),齐格勒-纳塔聚合物(来自陶氏的 DOWLEX,和来自联合碳化物-现为陶氏的 FLEXOMER)和高压、自由基低密度聚乙烯(LDPE)。聚乙烯和聚丙烯两者均可以包括乙烯或丙烯和至少一种 α -烯烃(如己烯、丁烯、丙烯、辛烯)的各种共聚物以及共聚单体的组合(例如三聚物)。丙烯共聚物的实例包括 VERSIFY(陶氏)。均聚物(乙烯和丙烯)也可以受益于离散的碳纳米管的加入。其它类型的乙烯聚合物包括 ELITE(陶氏)和 INFUSE 烯烃嵌段共聚物(陶氏)。

[0066] 其它聚合物和共聚物也可以利用分子钢筋,包括但不限于乙烯/丙烯酸共聚物,如 PRIMACOR(陶氏)和 VISTAMAXX(埃克森)和 NUCREL(杜邦)(和由此制成的离聚物如 SURLYN(杜邦))、聚醚、聚酯、氟化聚合物和聚酰胺。

[0067] 也可以采用本文公开的聚合物的共混物,利用分子钢筋来协助结晶作用。该聚合物共混物不仅仅限于本文所记载的,而是在最终聚合物共混物仍可以被加工和可用的程度上还可以包括其它的。

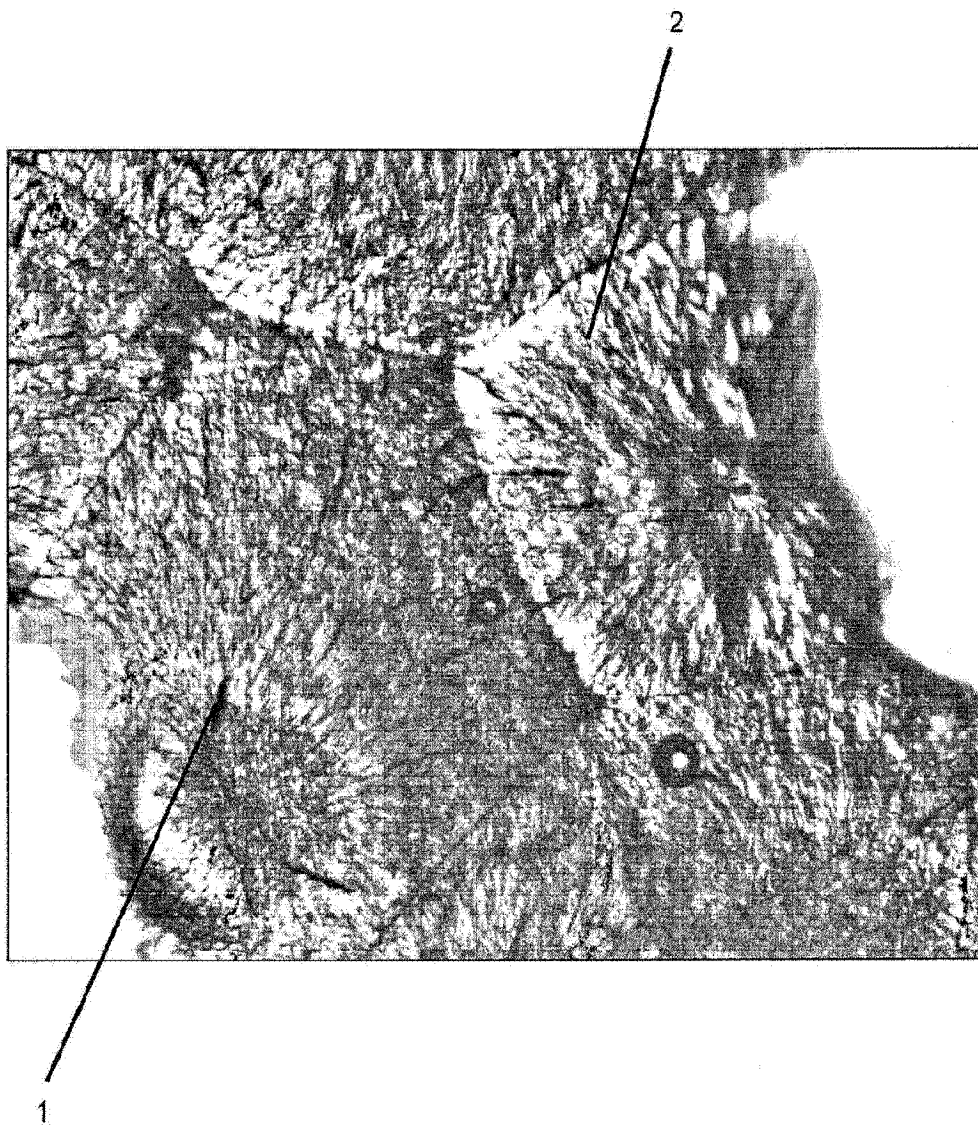


图 1