(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109563302 A
(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780035582.9

(22)申请日 2017.04.07

(30)优先权数据
62/319,599 2016.04.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/026655 2017.04.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/177166 EN 2017.10.12

(71)申请人 钢筋分子设计有限责任公司
地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 库尔特·W·斯沃格
克莱夫·P·波斯尼亚克
南希·亨德森 马尔科姆·芬利森
布莱斯·D·斯特蒂文特
史蒂夫·霍尼格

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
代理人 刘明海 宁涛

(51)Int.Cl.
C08K 3/04(2006.01)
C01B 32/158(2006.01)
C01B 32/168(2006.01)
C08K 7/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

具有靶向氧化水平的离散碳纳米管及其制剂

(57)摘要

要求离散的个体化碳纳米管在管壁的内部和外部具有靶向或选择性的氧化水平和/或含量。这种碳纳米管可以有很少至没有内管表面氧化，或者在管的内表面和外表面之间的氧化量和/或类型不同。这些新的离散管可用于增塑剂中，然后所述增塑剂可在弹性体、热塑性和热固性复合材料的配混和配制中用作添加剂，用于改善机械、电和热性能。

CN 109563302 A

1.一种包含多个离散碳纳米管的组合物,其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面,内表面包含内表面氧化物质含量且外表面包含外表面氧化物质含量,其中所述内表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计约0.01至小于约1%,外表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计大于约1%至约3%。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中所述离散的碳纳米管包含多个端部开放的管。

3.一种包含多个离散的碳纳米管的组合物,其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面,内表面包含内表面氧化物质含量且外表面包含外表面氧化物质含量,其中内表面氧化物质含量与外表面氧化物质含量相差至少20%,并且最高达100%。

4.根据权利要求3所述的组合物,其中多个离散的碳纳米管包含多个端部开放的管。

5.根据权利要求3所述的组合物,其中内表面氧化物质含量小于外表面氧化物质含量。

6.根据权利要求3所述的组合物,其中内表面氧化物质含量达以碳纳米管重量计3重量%。

7.根据权利要求3所述的组合物,其中外表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计约1至约6重量%。

8.根据权利要求3所述的组合物,其中内外表面氧化物质含量总计为以碳纳米管重量计约1至约9重量%。

9.根据权利要求16所述的组合物,其中内外表面氧化差为至少约0.2重量%。

10.根据权利要求3所述的组合物,其中所述氧化物质选自:羧酸、酚、醛、酮、醚键及其组合。

11.根据权利要求3所述的组合物,其中内表面和外表面的总氧化物质含量为碳纳米管重量的约1重量%至15重量%。

12.根据权利要求3所述的组合物,为自由流动的颗粒形式。

13.根据权利要求3所述的组合物,其中所述组合物进一步与至少一种橡胶混合。

14.根据权利要求3所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种热塑性聚合物、至少一种热塑性弹性体,或其组合。

15.根据权利要求3所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种选自环氧、聚氨酯及其组合的热固性聚合物。

16.一种用于处理受污染的地下水的组合物,其包含多个离散的碳纳米管和至少一种附着在至少一部分所述多个离散碳纳米管的内表面或外表面上的降解分子,其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面,所述内表面包含内表面氧化物质含量,所述外表面包含外表面氧化物质含量。

17.一种制备根据权利要求3所述的组合物的方法,包括如下步骤:a)选择多个离散碳纳米管,其具有约10至约500的平均长径比和约1至约15重量%的氧化物质含量总水平,b)将离散的碳纳米管以约1%至约10%(重量)的纳米管浓度悬浮在水性介质中,以形成水性介质/纳米管浆料,c)将碳纳米管/水性介质浆料与至少一种增塑剂在约30℃至约100℃的温度下混合足够的时间,使碳纳米管从水性介质迁移至增塑剂以形成湿的纳米管/增塑剂混合物,e)将水性介质与湿的碳纳米管/增塑剂混合物分离以形成干燥的纳米管/增塑剂混合物,和f)通过从约40℃干燥至约120℃从干燥的纳米管/增塑剂混合物中除去残留的水性介质,形成无水纳米管/增塑剂混合物。

具有靶向氧化水平的离散碳纳米管及其制剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及2011年6月20日提交的USSN13/164,456及其后续申请;以及2011年8月9日提交的USSN13/140,029及其后续申请,其各自的公开内容通过引用并入本文。本申请要求2016年8月7日提交的US临时申请号62/319,599的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及新型的离散碳纳米管组合物,其具有靶向氧化水平和/或含量,及其制剂,如与增塑剂。

[0004] 背景技术与发明内容

[0005] 碳纳米管可以通过管中壁的数量:单壁、双壁和多壁来分类。目前,碳纳米管被制造为附着于基底的附聚纳米管球、束或丛。在弹性体、热塑性或热固性聚合物复合材料中使用碳纳米管作为增强剂是预计碳纳米管具有显著效用的领域。然而,由于通常不能可靠地生产个体化的碳纳米管以及将个体化的碳纳米管分散在聚合物基质中的能力,因此碳纳米管在这些应用中的利用受到了阻碍。Bosnyak等人在各个不同的专利申请(例如,US2012-0183770A1和US2011-0294013A1)中通过慎重地基本上同时使用氧化和剪切力制造离散的碳纳米管,从而氧化纳米管的内表面和外表面,通常在内表面和外表面上达到大致相同的氧化程度,形成单独的或离散的管。

[0006] 本发明不同于那些早前Bosnyak等人的申请和公开内容。本发明描述了离散的个体化的碳纳米管的组合物,其在管壁的外部和/或内部具有靶向或选择性的氧化水平和/或含量。这种新型碳纳米管可以有很少至没有内管表面氧化,或者在管的内表面和外表面之间的氧化量和/或类型不同。这些新的离散管可用于许多应用,包括增塑剂,然后所述增塑剂可在弹性体、热塑性和热固性复合材料的配混和配制中用作添加剂,用于改善机械、电和热性能。

[0007] 本发明的一个实施方案是一种包含多个离散的碳纳米管的组合物,其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面,各表面包含内表面氧化物质含量和外表面氧化物质含量,其中内表面氧化物质含量与外表面氧化物质含量相差至少20%,并且最高达100%,优选其中内表面氧化物质含量小于外表面氧化物质含量。

[0008] 内表面氧化物质含量可以为以碳纳米管重量计至多3重量%,优选为以碳纳米管重量计约0.01至约3重量%,更优选为约0.01至约2重量%,最优选约0.01至约1。特别优选的内表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计0至约0.01重量%。

[0009] 外表面氧化物质含量可以为以碳纳米管重量计约1至约6重量%,优选为以碳纳米管重量计约1至约4重量%,更优选为约1至约2重量%。这通过比较给出的多个纳米管的外部氧化物质含量相对于多个纳米管的总重量进行测定。

[0010] 内外表面氧化物质含量总计为以碳纳米管重量计约1至约9重量%。

[0011] 本发明的另一个实施方案是包含多个离散碳纳米管的组合物,其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面,各表面包含内表面氧化物质含量和外表面氧化物质含量,其

中所述内表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计约0.01至小于约1％，外表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计大于约1％至约3％。

[0012] 上述组合物实施方案的离散碳纳米管优选包含多个端部开放的管，更优选所述多个离散的碳纳米管包含多个端部开放的管。上述组合物实施方案的离散碳纳米管是特别优选的，其中内表面和外表面氧化差为至少约0.2重量％。

[0013] 本文所述的组合物可用作离子传输。可以使用证明这种离子传输效应的各种种类或类别的化合物/药物/化学物质，包括离子、一些非离子化合物、疏水或亲水化合物。

[0014] 本文公开的新的碳纳米管也可用于地下水修复。

[0015] 包含新型离散靶向氧化碳纳米管的组合物也可用作传感器中的组件或作为传感器。

[0016] 本文公开的组合物还可以用作药物递送或控制释放制剂中的组分。

[0017] 在一些实施方案中，本文公开的组合物可以用作有效负载分子递送或药物递送或控制释放制剂中的组分。特别地，可以将各种药物，包括小分子治疗剂、肽、核酸或其组合，装载到纳米管上并递送到特定位置。离散的碳纳米管可用于帮助细胞膜不可渗透或者难以穿越细胞膜的小分子/肽/核酸穿过细胞膜进入细胞内部。一旦小分子/肽/核酸穿越细胞膜，它可变得显著更有效。小分子在本文中定义为具有约500道尔顿或更低的分子量。

[0018] 已知促凋亡肽KLAKLAK是细胞膜不可渗透的。通过将肽装载到到离散的碳纳米管上，KLAKLAK能够穿越LNCaP人类前列腺癌细胞的细胞膜并引发细胞凋亡。KLAKLAK-离散碳纳米管构造可导致高达100％的靶向LNCaP人类前列腺癌细胞凋亡。离散的碳纳米管还可用于递送其他小分子/肽/核酸跨越多种其他细胞类型的细胞膜。离散的碳纳米管可以设置成具有高的负载效率，从而能够递送更高量的药物或肽。在一些情况下，可以在不需要靶向或渗透部分来帮助或实现转运的情况下完成这种跨越细胞膜的输送。在其他情况下，离散的碳纳米管可以与靶向部分(例如肽、化学配体、抗体)结合，以帮助药物或小分子/肽/核酸朝向特定靶标的方向。单独的离散碳纳米管具有良好的耐受性，并且不会独立地引发细胞凋亡。

[0019] 肽、小分子、核酸和其他药物可通过范德华力键接、离子键接或共价键接连接到离散碳纳米管的外部。如所讨论的，可以控制氧化水平以促进给定药物或小分子/肽/核酸的特异性相互作用。在一些情况下，足够小的药物或肽可定位于离散碳纳米管的内部。填充离散碳纳米管内部的方法可以在许多温度下进行，包括室温或室温以下。在一些情况下，离散的碳纳米管可以用小分子药物和大分子药物在短至60分钟内填充至容量。

[0020] 有效负载分子可选自药物分子、放射性示踪剂分子、放射疗法分子、诊断成像分子、荧光示踪剂分子、蛋白质分子及其组合。

[0021] 可与本文公开的离散官能化碳纳米管共价或非共价缔合的示例性类型的有效负载分子可包括但不限于质子泵抑制剂、H2-受体拮抗剂、细胞保护剂、前列腺素类似物、β阻滞剂、钙通道阻滞剂、利尿剂、强心苷、抗心律不齐药、抗心绞痛药，血管收缩剂、血管扩张剂、ACE抑制剂、血管紧张素受体阻滞剂、α阻滞剂、抗凝血剂、抗血小板药、纤溶剂、降血脂剂、他汀类药物、安眠药、抗精神病药、抗抑郁药、单胺氧化酶抑制剂、选择性5-羟色胺再吸收抑制剂、止吐药、抗惊厥药、抗焦虑药，巴比妥酸盐、兴奋剂、安非他明、苯二氮卓类药物、多巴胺拮抗剂、抗组胺药、胆碱能药、抗胆碱能药、催吐药、大麻素、5-HT拮抗剂、NSAIDs、阿

片类药物、支气管扩张药、抗过敏药、粘液溶解药、皮质类固醇、β-受体拮抗剂、抗胆碱能药、类固醇、雄激素，抗雄激素、生长激素、甲状腺激素、抗甲状腺药物、加压素类似物、抗生素、抗真菌药，抗结核药、抗疟药、抗病毒药、抗原虫药、辐射防护剂、化疗药、细胞稳定药和细胞毒素药药如紫杉醇。

[0022] 包含本文公开的组合物的电池也是有用的。这种电池包括锂型、镍镉型或铅酸型。

[0023] 包含本文公开的组合物的制剂可进一步包含环氧、聚氨酯或弹性体。这些制剂可以是分散体的形式。所述制剂还可以还可包括纳米片结构。

[0024] 该组合物可进一步包含至少一种与至少一个内表面接触的疏水材料。

[0025] 本发明涉及包含多个离散碳纳米管和增塑剂的组合物，其中所述离散碳纳米管具有10至约500的长径比，并且其中所述碳纳米管在其最外壁表面上用氧物质官能化。所述离散碳纳米管包含内表面和外表面，各表面包含内表面氧化物质含量和外表面氧化物质含量，其中所述内表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计约0.01至小于约1％，外表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计大于约1％至约3％。所述氧化物质可包括羧酸、酚类，或其组合。

[0026] 该组合物可进一步包含选自以下的增塑剂：二羧酸/三羧酸酯、偏苯三甲酸酯(timellitates)、己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、二醇和聚醚、聚合物增塑剂、生物基增塑剂及其混合物。该组合物可包含增塑剂，所述增塑剂包含选自以下的加工油：环烷油、石蜡油、尼泊金油(paraben oils)、芳香油、植物油、种子油及其混合物。

[0027] 该组合物可进一步包含选自水不溶性溶剂的增塑剂，所述水不溶性溶剂包括但不限于二甲苯、戊烷、甲基乙基酮、己烷、庚烷、乙酸乙酯、醚、二氯甲烷、二氯乙烷、环己烷、氯仿、四氯化碳、乙酸丁酯丁醇、苯或其混合物。

[0028] 在另一个实施方案中，该组合物进一步包含选自二氧化硅、纳米粘土、炭黑、石墨烯、玻璃纤维及其混合物的无机填料。

[0029] 在另一个实施方案中，该组合物是自由流动颗粒的形式。

[0030] 在另一个实施方案中，该组合物包含多个离散的碳纳米管和增塑剂，其中离散的碳纳米管为约10重量％至约90重量％，优选10重量％至40重量％，最优选10至20重量％。

[0031] 另一个实施方案是形成在增塑剂中包含离散碳纳米管的组合物的方法，包括以下步骤：a)选择多个离散碳纳米管，其具有约10至约500的平均长径比的和氧化物质含量总水平为约1至约15重量％，b)将离散的碳纳米管以约1％至约10％(重量)的纳米管浓度悬浮在水性介质(水)中，以形成水性介质/纳米管浆料，c)将碳纳米管/水性介质(例如水)浆料与至少一种增塑剂在约30℃至约100℃的温度下混合足够的时间，使碳纳米管从水迁移至增塑剂以形成湿的纳米管/增塑剂混合物，e)将水与湿的碳纳米管/增塑剂混合物分离以形成干燥的纳米管/增塑剂混合物，和f)通过从约40℃干燥至约120℃从干燥的纳米管/增塑剂混合物中除去残留的水，形成无水纳米管/增塑剂混合物。

[0032] 另一个实施方案是离散碳纳米管在增塑剂中的组合物进一步与至少一种橡胶混合。橡胶可以是天然橡胶或合成橡胶，优选选自天然橡胶、聚异丁烯、聚丁二烯和苯乙烯-丁二烯橡胶，丁基橡胶、聚异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、乙烯、丙烯二烯橡胶、有机硅、聚氨酯、聚酯-聚醚、氢化和非氢化丁腈橡胶、卤素改性的弹性体、氟弹性体及其组合。

[0033] 另一个实施方案是离散碳纳米管在增塑剂中的组合物进一步与至少一种热塑性聚合物或至少一种热塑性弹性体混合。热塑性塑料可选自但不限于丙烯酸类、聚酰胺类、聚乙烯类、聚苯乙烯类、聚碳酸酯类、甲基丙烯酸类、酚类、聚丙烯类、聚烯烃类(如聚烯烃塑性体和弹性体)、EPDM,以及乙烯、丙烯和官能性单体的共聚物。

[0034] 另一个实施方案是离散碳纳米管在增塑剂中的组合物进一步与至少一种热固性聚合物(优选环氧树脂或聚氨酯)混合。热固性聚合物可选自但不限于环氧树脂、聚氨酯或不饱和聚酯树脂。

[0035] 为了更完整地理解本公开内容及其优点,现在参考描述了本公开内容的具体实施方案的以下描述。

具体实施方式

[0036] 在以下描述中,阐述了某些细节,如具体数量、尺寸等,以便提供对本文公开的本发明实施方案的透彻理解。然而,对于本领域普通技术人员显而易见的是,可以在没有这些具体细节的情况下实践本公开内容。在许多情况下,省略了关于这些考虑等的细节,因为这些细节对于获得对本公开内容的完整理解不是必需的并且在相关领域的普通技术人员的技能范围内。

[0037] 虽然本文使用的大多数术语对于本领域普通技术人员来说是可识别的,但是应该理解,当没有明确定义时,术语应被解释为采用目前普通技术人员接受的含义。在本领域中如果术语的构造使其无意义或基本无意义,则该定义应取自Webster's Dictionary,第三版,2009。定义和/或解释不应或不引自其他专利申请、专利或出版物。

[0038] 本公开内容的官能化碳纳米管通常是指上文描述的任何碳纳米管类型的化学改性。这些改性可涉及纳米管末端、侧壁,或两者都有。化学改性可以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、切割、溶剂化及其组合。在一些实施方案中,碳纳米管可在剥离之前、过程中和之后被官能化。

[0039] 在各种实施方案中,公开了多个碳纳米管,其包含具有的长径比为约10至约500,优选约40至约200的单壁、双壁或多壁碳纳米管纤维,和总体(总的)氧化水平为约1%重量至约15%重量,优选约1%重量至约10%重量,更优选约1%重量至5%重量,更优选约1%重量至3%重量。氧化水平定义为以重量计的与碳纳米管共价结合的氧化物质的量。用于测定碳纳米管上氧化物质的重量百分比的热重分析方法包括取约7-15mg干燥的氧化碳纳米管并在干燥氮气氛中以5℃/分钟从100摄氏度加热至700摄氏度。将200至600摄氏度的重量损失百分比视为含氧物质的重量损失百分比。氧化物质也可以使用傅立叶变换红外光谱FTIR定量,特别是在1730-1680cm^{-1}的波长范围内。

[0040] 碳纳米管可具有包含羧酸或衍生的含羰基物质的氧化物质,并且基本上是离散的单个纳米管,不是块状缠结。通常,完成氧化和剪切处理后的离散碳纳米管的量是很大的多数(即多个),并且可以高达70%、80%、90%或甚至99%的离散碳纳米管,其余的管仍然以某种形式部分缠结在一起。最优选将纳米管完全转化(即,100%)为离散的个体化管。衍生的羰基物质可包括酚、酮、季胺、酰胺、酯、酰基卤、一价金属盐等,并且可在管的内外表面之间变化。

[0041] 例如,可以使用一种类型的酸来氧化管外表面,然后水洗和诱导剪切,从而破坏和

分离所述管。如果需要，形成的离散管，其基本上没有(或零)内管壁氧化，可以使用不同的氧化剂或者甚至使用在不同浓度下的与用于管外壁表面相同的氧化剂进一步氧化，导致内部和表面氧化的不同量和/或不同类型。

[0042] 使用金属催化剂如铁、铝或钴制成的碳纳米管可以保留大量与碳纳米管缔合或截留的催化剂，最多达5重量％或更多。这些残余金属在如电子器件的应用中可能是有害的，因为腐蚀增强或者可能在固化弹性体复合材料中干扰硫化过程。此外，这些二价或多价金属离子可与碳纳米管上的羧酸基团缔合，并在随后的分散过程中干扰碳纳米管的离散化。在其他实施方案中，氧化的碳纳米管包含小于约10000ppm的残余金属浓度，并优选小于约5,000ppm。可以使用能量色散X射线光谱法或热重分析法方便地测定金属。

[0043] 离散碳纳米管在增塑剂中的组合物可用作各种化合物和复合材料的添加剂，以改善机械性能、热导率和电导率。一个例子是在用于制造油田应用中的具有改进的耐磨性、撕裂强度和热导率的橡胶组件(如密封件、防喷器和钻孔马达)的橡胶化合物中作为添加剂。另一个实例是作为用于制造轮胎、密封件和减振器的橡胶化合物中的添加剂。通过选择合适的增塑剂，该添加剂可用于热塑性塑料、热固性塑料和复合材料的配混和配制。

[0044] 所制造的碳纳米管为成束或缠结的附聚物的形式，并且可以从不同的来源如CNano Technology、Nanocyl、Arkema和Kumho Petrochemical获得，以制备离散的碳纳米管。可以使用酸溶液，优选大于约60重量％浓度的硝酸溶液，更优选高于65％的硝酸浓度，来制备碳纳米管。如US2012-0183770A1和US2011-0294013A1(其公开内容通过引用并入本文)中所公开的混合酸体系(例如硝酸和硫酸)可用于从所制造的成束或纠缠的碳纳米管生产离散的氧化碳纳米管。

[0045] 生产具有靶向氧化的离散碳纳米管的一般方法

[0046] 用CNano级Flotube 9000碳纳米管和65％硝酸制备0.5重量％至5重量％，优选3重量％碳纳米管的混合物。在搅拌的同时，将酸和碳纳米管混合物加热到70至90℃，持续2至4小时。然后将形成的氧化碳纳米管与酸混合物分离。可以使用几种方法来分离氧化的碳纳米管，包括但不限于离心分离、过滤、机械表达、倾析和其他固液分离技术。然后通过用水性介质如水，优选去离子水洗涤氧化的碳纳米管至pH为3至4来除去残留的酸。然后将碳纳米管以0.5重量％至4重量％，优选1.5重量％的浓度悬浮在水中。该溶液受到剪切(湍流)和/或空化产生的强烈破坏性力，其中处理设备能够产生106至108焦耳/m^3的能量密度。符合此规范的设备包括但不限于超声波发生器、空化器、机械均化器、压力均化器和微流化器(表1)。美国专利756,953中示出了一种这样的均化器，其公开内容以引用的方式纳入本文。在剪切处理之后，氧化的碳纳米管是离散的和个性化的碳纳米管。通常，基于给定起始量的缠结的收到和制造的碳纳米管，由该过程产生多个离散的氧化碳纳米管，优选至少约60％，更优选至少约75％，最优选至少约95％和高达100％，其中少数管，通常大部分少数管仍然缠结或未完全个性化。

[0047] 制备离散碳纳米管的另一种例示性方法如下：用CNano Flotube 9000级碳纳米管和由3重量份硫酸(97％硫酸和3％水)和1重量份硝酸(65-70％硝酸)组成的酸混合物制备0.5重量％至5重量％碳，优选3重量％的纳米管混合物。将混合物保持在室温下，同时搅拌3-4小时。然后将形成的氧化碳纳米管与酸混合物分离。可以使用几种方法来分离氧化的碳纳米管，包括但不限于离心分离、过滤、机械表达、倾析和其他固液分离技术。然后通过用水

性介质如水，优选去离子水洗涤氧化的碳纳米管至pH为3至4来除去酸。然后将氧化的碳纳米管以0.5重量％至4重量％，优选1.5重量％的浓度悬浮在水中。该溶液受到剪切(湍流)和/或空化产生的强烈破坏性力，其中处理设备能够产生106至108焦耳/m^3的能量密度。符合此规范的设备包括但不限于超声波发生器、空化器、机械均化器、压力均化器和微流化器(表1)。在剪切和/或空化处理之后，氧化的碳纳米管变成氧化的离散碳纳米管。通常，基于给定的起始量的缠结的收到的和制造的碳纳米管，由该过程产生多个离散的氧化碳纳米管，优选至少约60％，更优选至少约75％，最优选至少约95％和高达100％，其中少数管，通常大部分管仍然缠结或未完全个性化。

[0048] 实施例1:缠结氧化的MWCNT-3小时(oMWCNT-3)

[0049] 将100毫升>64％的硝酸加热至85℃。向该酸中加入3克收到的多壁碳纳米管(C9000,CNano Technology)。收到的管具有缠结的羊毛球的形态。将酸与碳纳米管的混合物混合，同时将溶液在85℃下保持3小时，并标记为“oMWCNT-3”。在反应期结束时，过滤oMWCNT-3以除去酸并用反渗透(RO)水洗涤至pH3-4。酸处理后，碳纳米管仍然是缠结的球。将管在60℃下干燥至恒重。

[0050] 实施例2:作为MWCNT缠结氧化-6小时(oMWCNT-6)

[0051] 将100毫升>64％的硝酸加热至85℃。向该酸中加入3克收到的多壁碳纳米管(C9000,CNano Technology)。收到的管具有缠结的羊毛球的形态。将酸与碳纳米管的混合物混合，同时将溶液在85℃下保持6小时，并标记为“oMWCNT-6”。在反应期结束时，过滤oMWCNT-6以除去酸并用反渗透(RO)水洗涤至pH3-4。酸处理后，碳纳米管仍然是缠结的球。将管在60℃下干燥至恒重。

[0052] 实施例3:离散碳纳米管-氧化的最外壁(外-dMWCNT)

[0053] 在容器中，将922千克的64％的硝酸加热至83℃。向该酸中加入20千克收到的多壁碳纳米管(C9000,CNano Technology)。然后将所述混合物混合并在83℃保持3小时。3小时后，通过过滤除去酸，用RO水洗涤碳纳米管至pH3-4。在酸处理之后，碳纳米管仍然是具有很少开放端的缠结球。虽然管的外部被氧化形成各种氧化物质，但是纳米管的内部几乎不暴露于酸并因此几乎没有氧化。然后将氧化的碳纳米管以浓度1.5重量％悬浮在RO水中。RO水和氧化的缠结纳米管溶液受到剪切(湍流)和/或空化产生的强烈破坏性力，其中处理设备能够产生10^6至10^8焦耳/m^3的能量密度。所得样品标记为“外-dMWCNT”，其表示外壁被氧化，“d”表示离散。符合此剪切的设备包括但不限于超声波发生器、空化器、机械均化器、压力均化器和微流化器(表1)。据认为剪切和/或空化处理通过机械方式使氧化的碳纳米管解缠和离散，所述机械方式导致管破裂和由于特别是在CNT结构中的缺陷处的破裂导致的端部打开，CNT结构通常是6元碳环。缺陷发生在管中非6元碳环的位置。由于这是在水中完成的，因此在离散的碳纳米管的内表面中不发生氧化。

[0054] 实施例4:离散碳纳米管-氧化的外壁和内壁(外/内-dMWCNT)

[0055] 为了氧化离散碳纳米管的内部，将3克外-dMWCNT加入到加热至85℃的64％硝酸中。将溶液混合并保持温度3小时。在此期间，硝酸将碳纳米管的内表面氧化。在3小时结束时，过滤所述管以除去酸，然后用RO水洗涤至pH3-4。将该样品标记为“外/内-dMWCNT”，表示外壁和内壁氧化，“d”表示离散。

[0056] 使用热重分析方法测定碳纳米管样品的氧化。在该实施例中，使用TA

Instruments Q50热重分析仪(TGA)。使用振动球磨机研磨干燥的碳纳米管样品。在TGA的涂了焦油的铂锅中加入7-15mg研磨的碳纳米管。测量规程如下。在氮气环境中,温度以每分钟10℃的速率从室温升至100℃,并在该温度下保持45分钟以允许除去残留的水。接下来,以每分钟5℃的速率将温度升至700℃。在此处理过程中,重量百分比变化被记录为温度和时间的函数。对于在100℃等温过程中与残余水去除相关的任何变化,将所有值标准化。通过从200℃下的重量百分比变化减去600℃下的重量百分比变化来测定碳纳米管的氧重量百分比(%Ox)。

[0057] 比较表(下表2)显示了仅在外部(批次1、批次2和批次3)或外部与内部都氧化(批次4)的不同批次的碳纳米管的氧化水平。批次1(如上面实施例1中制备的oMWCNT-3)是一批缠结的碳纳米管,仅当批料仍处于缠结形式时在外部氧化(表2,第一栏)。批次2(如上面实施例2中制备的oMWCNT-6)也是一批缠结的碳纳米管,仅当批料仍处于缠结形式时在外部氧化(表2,第二栏)。批次1的平均氧化百分比(2.04%Ox)和批次2(2.06%Ox)基本相同。由于批次1(暴露于酸的三小时)和批次2(暴露于酸六小时)之间的差异是在批次2中碳纳米管暴露于酸两倍长的时间,这表明额外暴露于酸没有增加碳纳米管表面的氧化量。

[0058] 批次3(如上面实施例3中制备的外-dMWCNT)是一批缠结的碳纳米管,仅当批料仍处于缠结形式时在外部氧化(表2,第三栏)。然后将批次3制成一批离散的碳纳米管而不进行任何进一步的氧化。批次3用作对照样品,用于使缠结的碳纳米管成为离散的纳米管的氧化效应。批次3显示与批次1和批次2基本相同的平均氧化水平(1.99%Ox)。因此,批次3显示使碳纳米管解缠并使它们在水中离散,打开管的末端而不氧化内部。

[0059] 最后,批次4(本文实施例4中制备的外/内-dMWCNT)是一批缠结的碳纳米管,当批料仍处于缠结形式时在外部被氧化,然后在将批料制成离散的一批碳纳米管之后再次氧化(表2,第四栏)。因为离散的碳纳米管是端部开放的,所以在批次4中,酸进入管的内部并氧化内表面。与批次1、批次2和批次3相比,批次4显示了显著升高的平均氧化水平(2.39%Ox)。批次4中的平均氧化水平的显著升高表示碳纳米管在其内表面上的额外氧化。因此,批次4的平均氧化水平(2.39%Ox)比批次3的平均氧化水平(1.99%Ox)高约20%。在下表2中,重复显示了四批管的氧化平均值。氧化百分比在批次1、批次2和批次3的标准偏差范围内。

[0060] 表1

[0061]

均化器类型	流态	能量密度 ($J-m^{-3}$)
搅拌槽	湍流惯性、湍流粘性、层流粘性	10^3-10^6
胶体磨	层流粘性、湍流粘性	10^3-10^8
齿形盘式分散机	湍流粘性	10^3-10^8
高压均化器	湍流惯性、湍流粘性、空化惯性、层流粘性	10^6-10^8
超声探头	空化惯性	10^6-10^8
超声波射流	空化惯性	10^6-10^8
微流化	湍流惯性、湍流粘性	10^6-10^8
膜和微通道	所基于的注射自发转化	低 10^3

[0062] 摘录自Engineering Aspects of Food Emulsification and Homogenization, ed.M.Rayner and P.Dejmek,CRC Press,New York 2015。

[0063] 表2.碳纳米管的氧化重量百分比

[0064]

	批次 1：oMWCNT-3 %Ox	批次 2：oMWCNT-3 %Ox	批次 3：外 -dMWCNT %Ox	批次 4：外/内 -dMWCNT %Ox	差值 %Ox(批次 4-批次 3)	*%Ox 的差值%(批次 4 对批次 3)
	1.92	1.94	2.067	2.42	0.353	17%
	2.01	2.18	1.897	2.40	0.503	26.5%
	2.18	NM	2.12	2.36	0.24	11%
	2.05	NM	1.85	NM	n/a	n/a
平均	2.04	2.06	1.99	2.39	0.4	20%
St.	0.108	0.169	0.130	0.030	n/a	n/a

[0065]

Dev.						

[0066] NM＝未测量

[0067] *%内部和外部氧化表面之间的差值(批次4相对于批次3)＝

[0068] (((外部氧化%)-(内部氧化%))÷(外部氧化%))×100

[0069] 在增塑剂中形成包含离散碳纳米管的组合物的例示性方法是首先选择具有的平均长径比为约10至约500的多个离散碳纳米管，并且氧化物质含量总水平为约1至约15重量%。然后利用剪切将离散的碳纳米管以纳米管浓度约1重量%至约10重量%悬浮在水中，形成纳米管水浆料。然后将浆料与至少一种增塑剂在约30℃至约100℃的温度下混合足够的时间，使得碳纳米管从水迁移至增塑剂以形成水纳米管/增塑剂混合物。该混合物可包含70%至约99.9%的水。通过过滤、倾析或其他机械分离方式将大部分水与混合物分离。过滤的材料可含有约50%至约10%的水。然后将过滤的材料在约40℃至约120℃的温度下干燥以形成无水的纳米管/增塑剂混合物，其具有少于3重量%的水，最优选少于0.5重量%的水，并且对于一些应用，0重量%的水。

[0070] 实施例5

[0071] 将如实施例3中仅外壁氧化的水中的离散碳纳米管浓度在去离子水中稀释至2重量%。将浆料加热至40℃，同时用顶置式搅拌器以400rpm搅拌。对于每克离散的碳纳米管，将4克来自Sigma Aldrich的TOTM(偏苯三酸三辛酯)加入到搅拌的混合物中。将混合物在750rpm下搅拌并保持在40℃4小时。在此期间，油和离散的碳纳米管漂浮到顶部，在底部留下清水。当发生这种情况时，通过过滤将水与TOTM/碳纳米管混合物分离。将TOTM和离散的碳纳米管在强制空气对流烘箱中在70℃下干燥，直到除去残留的水。得到的是是可流动的粉末。通过热重分析方式测定离散碳纳米管的浓度，发现其为20%离散碳纳米管和80%TOTM。

[0072] 实施例6

[0073] 将包含20%离散碳纳米管和80%TOTM(偏苯三酸三辛酯)的实施例5的离散碳纳米管和增塑剂组合物以每100份树脂(phr)2份和每100份树脂(phr)3份的浓度加入丁腈橡胶制剂中(表3)。调节化合物的油浓度以补偿来自本发明组合物的额外油。然后将化合物固化成斑块用于测试。使用Instron张力计进行约束撕裂测试。使用模具冲压约束的撕裂样品，制成1.5英寸×1英寸×1英寸的矩形，其中样品中心的缺口1/2英寸长，垂直于最长尺寸切割。将样品夹在距缺口相等的距离处并由Instron牵拉。记录剪切应变和应力，并测量从应变零到最终失效的应力-应变曲线下的面积。该面积是总撕裂能量。表4中的结果表明，离散的碳纳米管赋予了撕裂强度的增加。

[0074] 表3

[0075]

成分	对照物	2phr dCNT	3phr dCNT
丁腈橡胶(Nipol 3640S)	100	100	100
在 TOTM 中的 20% dCNT	0	10	15
N774 炭黑	80	75	75
聚酯癸二酸酯增塑剂 (Paraplex G-25)	15	7	3
香豆素茚树脂(Cumar P25)	10	10	10
硬脂酸	1	1	1
氧化锌(Kadox 911)	5	5	5
抗氧化剂(Vanox CDPA)	2	2	2
抗氧化剂(Santoflex 6PPD)	2	2	2
高分子量脂肪酸酯 (Struktol WB212)	2	2	2
加速剂 DTDM	2	2	2
加速剂(Morfax)	2.26	2.26	2.26

[0076]

加速剂 TMTM	1	1	1

[0077] 表4

[0078]

描述	约束撕裂(psi)
对照物	482
2phr dCNT	537
3phr dCNT	574

[0079] 实施例7

[0080] 将包含20％离散碳纳米管和80％TOTM(偏苯三酸三辛酯)的实施例5的离散碳纳米管和增塑剂组合物以每100份树脂(phr)3份的浓度加入到丁腈橡胶制剂中(表5)。调节化合物的油浓度以补偿来自本发明组合物的额外油，使得所有制剂具有相等的油浓度。用收到的碳纳米管(Flotube C9000，CNano)制备对比化合物(表5)。调节炭黑含量，使得三个样品

的测量硬度相同。对照物的肖氏A硬度为67，本发明的3phr CNT为67，3phr“收到的(As is)”碳纳米管(C9000)为68。如实施例6中所述测量约束撕裂。本发明的离散碳纳米管和油组合物(dCNT)具有比缠结的碳纳米管(C9000)和对照物更高的总撕裂能量。缠结DE碳纳米管C9000的撕裂能量比对照物差。(表6)

[0081] 表5

[0082]

成分	对照物	3phr dCNT	3phr C9000
丁腈橡胶(Nipol 3640S)	100	100	100
在 TOTM 中的 20%dCNT	0	15	0
MWCNT，收到的(C9000, CNano)	0	0	3
N774 炭黑	80	75	75
聚酯癸二酸酯增塑剂 (Paraplex G-25)	15	3	15
香豆素茚树脂(Cumar P25)	10	10	10
硬脂酸	1	1	1
氧化锌(Kadox 911)	5	5	5
抗氧化剂(Vanox CDPA)	2	2	2
抗氧化剂(Santoflex 6PPD)	2	2	2
高分子量脂肪酸酯 (Struktol WB212)	2	2	2
加速剂 DTDM	2	2	2
加速剂(Morfax)	2.26	2.26	2.26
加速剂 TMTM	1	1	1

[0083]

[0084] 表6

[0085]

描述	约束撕裂(psi)

对照物	482
3phr dCNT	574
3phr C9000	394

[0086] 本领域技术人员已知,向橡胶化合物中加入填料将增加化合物的粘度。出乎意料的是,加入实施例7的离散碳纳米管和油混合物没有增加粘度,而是降低了粘度,而实施例7的缠结碳纳米管(C9000)增加了粘度。使用门尼流变仪在125℃下测量粘度。测量的初始粘度描述了化合物的可加工性。发现含有实施例7中描述的本发明的离散碳纳米管和化合物等于对照物,同时发现含有缠结的碳纳米管(C9000)的化合物高于对照物(表7)。

[0087] 表7

[0088]

描述	最小门尼粘度 ML(1+30)
对照物	23.1
3phr dCNT	23.1
3phr C9000	26.6

[0089] 所公开的实施方案还可涉及一种用于通过处理、去除、改性、隔离、靶向标记和/或分解至少一部分任何干燥的清洁化合物和相关化合物,如全氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、1,2-二氯乙烯(DCE)、氯乙烯和/或乙烷来处理和/或修复受污染的土壤、地下水和/或废水的组合物。实施方案还可涉及用于处理、去除、改性、隔离、靶向标记和/或分解至少一部分任何油、有害或不期望的化学品和其他污染物的化合物。所公开的实施方案可包含多个离散的碳纳米管,其中离散的碳纳米管包含内表面和外表面。各表面可包含内表面氧化物质含量和/或外表面氧化物质含量。实施方案还可包含至少一种降解的或化学活性的分子,其附着在多个离散的碳纳米管的内表面或外表面上。可以使用这些实施方案将已知的降解和/或化学活性分子递送至任何污染的土壤、地下水和/或废水的位置。

[0090] 添加有效负载分子

[0091] 药物物质的水溶解度是药物产品的预配制研究中的重要参数。若干药物微溶于水,并且对配制和剂量施用提出了挑战。可以使用有机溶剂或油和另外的表面活性剂以产生分散体。如果有效负载分子容易溶解或分散在水性介质中,则滤饼不需要干燥。如果有效负载分子不易溶解或分散在水性介质中,则首先将滤饼在80℃下真空干燥至恒重。将具有所需浓度的液体介质中的有效负载分子添加到离散碳纳米管中并允许在管腔内平衡数小时。然后将混合物过滤以形成厚度小于约1mm的滤饼,然后通过高流速过滤除去未存在于管内的大部分有效负载溶液。选择过滤速率使得有效负载分子从管腔扩散的时间很短。然后,如果需要附着大分子,如生物聚合物、氨基酸、蛋白质或肽的水溶液,则将滤饼加有效负载傲物进行另外的处理。

[0092] 实施例8

[0093] 测定作为烟酸在水中的浓度的函数的烟酸的UV吸收校准曲线。通过将0.0578克本发明的离散官能化碳纳米管与0.0134克烟酸在25毫升水中混合[0.231克烟酸/克碳纳米

管]来制备溶液。使管沉降，每小时取出管上方的等分流体。测量该等分试样的UV-vis吸收并记录溶液中所得的烟酸量。溶液中烟酸的量在6小时后稳定。混合后20小时取最终样品。保留在溶液中的烟酸量与原始量之差被确定为与离散的官能化碳纳米管缔合的烟酸的量。发现每克碳纳米管缔合0.0746克烟酸。由碳纳米管吸收的烟酸总量为0.0043克。假设平均碳纳米管长度为1000nm，外径为12nm，内径为5nm，管内的可用体积为0.093cm^3/g碳纳米管。由于烟酸的密度为1.473g/cm^3，因此可容纳在管中的烟酸的最大量为0.137克。因此，测量的0.0746g烟酸/g CNT量的吸收可以被限制在管的内部。

[0094] 实施例9

[0095] 聚(乙烯醇)PVOH足够大(30kDa-70kDa)，使其不能在碳纳米管内部吸收。PVOH用作碳纳米管的表面活性剂，因为它结合并包裹住碳纳米管的外部。在该实验中，将PVOH加入到在25ml水中的0.0535g碳纳米管和0.0139g烟酸的混合物中(0.26g烟酸:1g碳纳米管)。这可以放置过夜。使用实施例1的UV-vis技术，测定与碳纳米管相关的烟酸的量为每克碳纳米管0.0561克烟酸，小于实施例1中的0.0746克。吸收的烟酸总量为0.003克。

[0096] 假定1000nm的碳纳米管长度、12nm的外径和5nm的内径进行计算。假定PVOH的密度为1.1g/cm^3并且PVOH与碳纳米管的比率为0.23:1，碳纳米管上的PVOH的平均层厚度为0.6nm。因此，存在足够的PVOH以包封碳纳米管并置换管表面上的任何烟酸，并且测量的每克碳纳米管0.0561克的烟酸量是在碳纳米管的内部。

[0097] 在另一个实施例中，离散的官能化碳纳米管可以分散在聚合物基质例如聚环氧乙烷中、熔体中或溶液中并且添加有效负载分子。

[0098] 表8

[0099]

长度 (nm)			
	条件 1	条件 2	条件 3
平均值	424	487	721
标准误差	25.3	34.9	50
中值	407	417.0	672
标准偏差	177	281	315
样本方差	31461	79108	99418
峰度	-0.83	1.5	-0.02
偏度	0.03	1.2	0.64
范围	650	1270.0	1364
最小值	85	85.0	161
最大值	735	1355	1525

[0100] 条件1是具有低平均长度和窄分布的实施例。条件2是具有低平均长度和宽分布的实施例。条件3是具有高平均长度和宽分布的实施例。

[0101] 为了测定管长度，将管样品在异丙醇中稀释并超声处理30分钟。然后将其沉积在二氧化硅晶片上，并通过SEM在15kV和20,000x放大率下拍摄图像。在不同位置拍摄三张图像。利用JEOL软件(包含在SEM中)，每个图像上至少绘制2条线，并测量与该线相交的管的长度。

[0102] 偏度是概率分布的不对称性的量度。正值表示分布直方图右侧的尾部比左侧长，反之亦然。优选正偏度，这表示更多的长管。值为零意味着在平均值两侧具有相对均匀的分

布。峰度是分布曲线形状的量度，并且通常相对于正态分布。偏度和峰度都是无单位的。

[0103] 下表显示了离散碳纳米管直径的代表值：

[0104] 表9：直径(与上述条件不相关)

平均直径(nm*)		12.5	
中值直径(nm)		11.5	
峰度	3.6		
偏度	1.8		
计算的长径比 (L/D)	34	39	58

*nm=纳米

[0106] 将少量滤饼样品在100℃下真空干燥4小时，并以10℃/min的加热速率在100℃至600℃的氮气中进行热重分析。纤维上的氧化物质的量被认为是在200和600℃之间的重量损失。各个管(离散)的分散也通过UV光谱测定。将水加入湿饼中，得到0.5重量％的碳纳米管悬浮液，然后加入十二烷基苯磺酸钠，其浓度为氧化碳纳米管质量的1.5倍。使用超声波浴将溶液超声处理30分钟，然后稀释至2.5×10^{-5}g碳纳米管/ml的浓度。碳纳米管将在500nm处产生至少1.2吸收单位的UV吸收。

[0107] 组合物的流动可加工性的改进可以使用流变仪测定，例如，利用具有明确限定的几何形状的同心圆柱体来测量流体的流动阻力并确定其粘性行为。当外筒的相对旋转导致组合物流动时，其抗变形性在杯的内壁上施加剪切应力，测量以Pa为单位。

[0108] 实施方案

[0109] 本申请中公开的实施方案包括：

[0110] 1.一种包含多个离散的碳纳米管的组合物，其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面，各表面包含内表面氧化物质含量和外表面氧化物质含量，其中内表面氧化物质含量与外表面氧化物质含量相差至少20％，并且最高达100％。

[0111] 2.实施方案1所述的组合物，其中内表面氧化物质含量小于外表面氧化物质含量。

[0112] 3.实施方案1所述的组合物，其中内表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计至多3重量％，优选为以碳纳米管重量计约0.01至约3重量％，更优选为约0.01至约2重量％，最优选约0.01至约1。

[0113] 4.实施方案1所述的组合物，其中外表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计约1至约6重量％，优选为约1至约4重量％，更优选约1至约2。

[0114] 5.实施方案1所述的组合物，其中内外表面氧化物质含量以碳纳米管重量计总计为约1至约9重量％。

[0115] 6.一种包含多个离散碳纳米管的组合物，其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面，各表面包含内表面氧化物质含量和外表面氧化物质含量，其中所述内表面氧化物质含量为以碳纳米管重量计约0.01至小于约1％，外表面氧化物质含量为以碳纳米管重量

计大于约1％至约3％。

[0116] 7.实施方案6所述的组合物，其中离散的碳纳米管包含多个端部开放的管。

[0117] 8.实施方案6所述的组合物，其中多个离散的碳纳米管包含多个端部开放的管。

[0118] 9.实施方案1所述的组合物，其中离散的碳纳米管包含多个端部开放的管。

[0119] 10.实施方案1所述的组合物作为离子迁移的用途。

[0120] 11.实施方案1所述的组合物在地下水修复中作为靶向、隔离和标记试剂的用途。

[0121] 12.一种传感器，其包含实施方案1或实施方案6所述的组合物。

[0122] 13.一种药物递送或控制释放制剂，其包含实施方案1或实施方案6所述的组合物。

[0123] 14.一种电池，其包含实施方案1或实施方案6所述的组合物。

[0124] 15.一种包含实施方案1或实施方案6所述的组合物的制剂，其进一步包含环氧、聚氨酯或弹性体。

[0125] 16.实施方案1或实施方案6所述的组合物，进一步包含至少一种与至少一个内表面接触的疏水材料。

[0126] 17.实施方案1或实施方案6所述的组合物，其中内表面和外表面氧化差为至少约0.2重量％。

[0127] 18.实施方案1或实施方案6所述的组合物和至少一种增塑剂，其中离散碳纳米管具有约10至约500的长径比，并且其中碳纳米管具有约1至3重量％的碳纳米管的氧化水平。

[0128] 19.实施方案18所述的组合物，其中所述组合物包含约10重量％至约90重量％，优选约10重量％至约40重量％的离散碳纳米管。

[0129] 20.实施方案18所述的组合物，其中氧化物质选自：羧酸、酚、醛、酮、醚键及其组合。

[0130] 21.实施方案18所述的组合物，其中内表面和外表面的总氧化物质含量为碳纳米管重量的约1重量％至15重量％。

[0131] 22.实施方案18所述的组合物，其中所述增塑剂选自：二羧酸/三羧酸酯、偏苯三甲酸酯(timellitates)、己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、二醇和聚醚、聚合物增塑剂、生物基增塑剂及其混合物。

[0132] 23.实施方案18所述的组合物，其中所述增塑剂是选自以下的加工油：环烷油、石蜡油、尼泊金油(paraben oils)、芳香油、植物油、种子油及其混合物。

[0133] 24.实施方案23所述的组合物，其粘度等于或小于包含同样比率的同样元素但碳纳米管不是离散的而是如制造的那样缠结的等同组合物。

[0134] 25.实施方案18所述的组合物，其中所述增塑剂是选自以下的水不溶性溶剂：二甲苯、戊烷、甲基乙基酮、己烷、庚烷、乙酸乙酯、醚、二氯甲烷、二氯乙烷、环己烷、氯仿、四氯化碳、乙酸丁酯丁醇、苯及其混合物。

[0135] 26.实施方案18所述的组合物，其进一步包含选自二氧化硅、纳米粘土、炭黑、石墨烯、玻璃纤维及其混合物的无机填料。

[0136] 27.实施方案18所述的组合物为自由流动的颗粒形式。

[0137] 28.一种制备实施方案18所述的组合物的方法，包括如下步骤：a)选择多个离散碳纳米管，其具有约10至约500的平均长径比和约1至约15重量％的氧化物质含量总水平，b)将离散的碳纳米管以约1％至约10％(重量)的纳米管浓度悬浮在水性介质中，以形成水性

介质/纳米管浆料，c)将碳纳米管/水性介质浆料与至少一种增塑剂在约30℃至约100℃的温度下混合足够的时间，使碳纳米管从水性介质迁移至增塑剂以形成湿的纳米管/增塑剂混合物，e)将水性介质与湿的碳纳米管/增塑剂混合物分离以形成干燥的纳米管/增塑剂混合物，和f)通过从约40℃干燥至约120℃从干燥的纳米管/增塑剂混合物中除去残留的水性介质，形成无水纳米管/增塑剂混合物。

[0138] 29.实施方案18所述的组合物，其中所述组合物进一步与至少一种橡胶混合。

[0139] 30.实施方案29所述的组合物，其中所述橡胶是天然橡胶或合成橡胶，其选自天然橡胶、聚异丁烯、聚丁二烯和苯乙烯-丁二烯橡胶，丁基橡胶、聚异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、乙烯、丙烯二烯橡胶、有机硅、聚氨酯、聚酯-聚醚、氢化和非氢化丁腈橡胶、卤素改性的弹性体、氟弹性体及其组合。

[0140] 31.实施方案18所述的组合物，其中所述组合物进一步包含至少一种热塑性聚合物、至少一种热塑性弹性体，或其组合。

[0141] 32.实施方案18所述的组合物，其中所述组合物进一步包含至少一种热固性聚合物，优选环氧或聚氨酯。

[0142] 33.一种用于处理被干燥的清洗化合物污染的地下水的组合物，其包含多个离散的碳纳米管和至少一种附着在所述多个离散碳纳米管的内表面或外表面上的降解分子，其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面，各表面包含内表面氧化物质含量和外表面氧化物质含量。