



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111148718 B

(45) 授权公告日 2023.06.09

(21) 申请号 201880046762.1

C01B 32/198 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.12

C09D 7/61 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09D 7/62 (2006.01)

申请公布号 CN 111148718 A

C09J 11/04 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.05.12

(56) 对比文件

US 2011251343 A1, 2011.10.13

(30) 优先权数据

JP 特开2013-100212 A, 2013.05.23

17181233.2 2017.07.13 EP

CN 103706337 A, 2014.04.09

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 2006/0252871 A1, 2006.11.09

2020.01.13

WO 2017/109693 A1, 2017.06.29

(86) PCT国际申请的申请数据

F. Beckert et al. Mechanochemical Route

PCT/IB2018/055156 2018.07.12

to Graphene-Supported Iron Catalysts for

(87) PCT国际申请的公布数据

Olefin Polymerization and in Situ

W02019/012474 EN 2019.01.17

Formation of Carbon/Polyolefin

(73) 专利权人 碳循环技术有限公司

Nanocomposites.《Macromolecules》.2014, 第47

地址 加拿大阿尔伯塔省卡尔加里市

卷(第20期), 第7037页左栏第5段, 第7038页左栏

(72) 发明人 阿波娃·辛哈

第一段、右栏第5段, 第7039页左栏第1段和图1、

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

6.

有限公司 11006

F. Beckert et al. Mechanochemical Route

专利代理人 徐金国 吴启超

to Graphene-Supported Iron Catalysts for

(51) Int.Cl.

Olefin Polymerization and in Situ

C01B 32/154 (2006.01)

Formation of Carbon/Polyolefin

B01D 71/00 (2006.01)

Nanocomposites.《Macromolecules》.2014, 第47

B01J 20/00 (2006.01)

卷(第20期), 第7037页左栏第5段, 第7038页左栏

C01B 32/15 (2006.01)

第一段、右栏第5段, 第7039页左栏第1段和图1、

C01B 32/19 (2006.01)

6.

审查员 韩星

权利要求书1页 说明书10页 附图8页

(54) 发明名称

元中使存在于所述氧化气体中的所述固态原料的所述材料经受机械搅拌操作。本发明进一步涉及通过所述机械化学方法可获得的纳米粒子及这类纳米粒子的使用。

用以生产剥离型纳米粒子的机械化学方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用以生产剥离型纳米粒子的机械化学方法,所述方法包括以下步骤: - 提供固态原料,所述固态原料包括含碳及/或矿物类材料; - 提供氧化气体流; - 将所述固态原料及所述氧化气体流引入到机械搅拌单元中, - 在至少1标准大气压(15psi)的压力下在所述机械搅拌单

1. 一种用以生产剥离型纳米粒子的机械化学方法,所述方法包括以下步骤
 - 提供固态原料,所述固态原料包括含碳及/或矿物类材料;
 - 提供氧化气体流,其中所述氧化气体包括二氧化碳,
 - 将所述固态原料及所述氧化气体流引入到机械搅拌单元中,
 - 在至少1标准大气压的压力下在所述机械搅拌单元中使存在于所述氧化气体中的所述固态原料的所述材料经受机械搅拌操作,
 - 其中所述方法进一步包括向所述固态原料中添加金属氧化物催化剂,其中所述催化剂包括选自由以下各者组成的群的金属氧化物:氧化铁、氧化钴、氧化镁、氧化钛,及其组合;
 - 其中所述原料处于固态干燥状态;
 - 其中所述氧化气体不处于超临界状态。
2. 根据权利要求1所述的机械化学方法,其中所述含碳材料包括以下材料中的至少一者:飞灰、底灰、石墨、石油焦炭、无烟煤、烟煤、活性炭,及其组合。
3. 根据权利要求1所述的机械化学方法,其中所述矿物类材料包括以下材料中的至少一者:橄榄石、滑石、蛇纹石,及其组合。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的机械化学方法,其中所述机械搅拌操作包括混合。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的机械化学方法,其中所述机械搅拌操作包括搅动。
6. 根据权利要求1-3中任一项所述的机械化学方法,其中所述机械搅拌操作包括剪切。
7. 根据权利要求1-3中任一项所述的机械化学方法,其中所述机械搅拌操作包括震动。
8. 根据权利要求1-3中任一项所述的机械化学方法,其中所述机械搅拌操作包括超声波处理。
9. 根据权利要求1-3中任一项所述的机械化学方法,其中所述方法进一步包括引入至少一种夹间剂的步骤,其中所述夹间剂包括选自由以下各者组成的群的酸:盐酸、硫酸、硝酸,及其组合。

用以生产剥离型纳米粒子的机械化学方法

[0001] 本发明的技术领域

[0002] 本发明涉及一种用以生产剥离型纳米粒子的机械化学方法。本发明进一步涉及通过这种机械化学方法可获得的纳米粒子及所述纳米粒子的使用。

背景技术

[0003] 近年来,石墨烯及石墨纳米片因为其性质的独特组合作为非常有前景的材料显现,从而开辟出其在广泛范围应用中的探索的道路。

[0004] 用以生产石墨烯的目前已知的方法包括基于化学裂解或机械裂解的技术、化学气相沉积技术、外延生长方法、液相剥离技术。

[0005] 这些技术中的一些使用有毒化学品或产生有害废料或有毒气体,且可因此并不被视作用以生产石墨烯的有价值技术。

[0006] 此外,有挑战性的是找寻一种方法,所述方法允许石墨烯生产的比例放大,从而致使以合理成本且以可再生方式生产高质量石墨烯。

[0007] 因此,需要提供一种用以提供石墨烯、纳米片及石墨纳米片的改良方法。

[0008] 本发明的概述

[0009] 本发明的目标为提供一种用以生产剥离型纳米粒子,如例如剥离型石墨烯纳米粒子的方法。

[0010] 另一目标为提供一种用以生产可按比例放大的剥离型纳米粒子的方法。

[0011] 本发明的又一目标为提供一种并不需要有毒化学品的方法。

[0012] 此外,本发明的目标为提供一种方法,所述方法允许以适用于数种不同应用的稳定固态形式螯合二氧化碳(CO_2),例如来自 CO_2 排放的二氧化碳。

[0013] 本发明的再一目标为使用废料 CO_2 及低廉的固态原料产生纳米粒子。

[0014] 根据本发明的第一方面,提供一种用以生产剥离型纳米粒子的机械化学方法。所述方法包括以下步骤:

[0015] -提供固态原料,所述固态原料包括含碳及/或矿物类材料,

[0016] -提供氧化气体流,如例如二氧化碳流,

[0017] -将所述固态原料及氧化气体流引入到机械搅拌单元中,

[0018] -使存在于氧化气体中的固态原料在高于1标准大气压(15psi)的压力下在机械搅拌单元中经受机械搅拌操作。

[0019] 详细来说,根据本发明的方法允许对诸如 CO_2 排放的排放及诸如含碳原料的固态原料进行升级改造以产生纳米粒子,成为例如石墨烯纳米粒子。

[0020] 根据本发明的第二方面,提供通过上述机械化学方法可获得的纳米粒子。本发明的发明人已确立在各种方面具有优于现有材料的优异性质。因此,本发明的纳米粒子在大量多种应用中提供显著益处。

[0021] 根据本发明的第三方面,提供通过上述机械化学方法可获得的纳米粒子的使用。

[0022] 图式的简单说明

- [0023] 本发明将参看随附图式在下文更详细地论述,在所述随附图式中
- [0024] -图1描绘根据本发明的方法的流程图;
- [0025] -图2显示HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的杨氏模数(A及B)、峰值应力(C及D)、弹力(E及F)及最大伸长率(G及F);
- [0026] -图3显示HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的存储模数(A及B)、损耗模数(C及D)、损耗正切(E及F);
- [0027] -图4显示HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的差式扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry thermogram)图。
- [0028] -图5显示不同石墨烯衍生物在不同浓度($\mu\text{g/mL}$)下的胞元存活率的结果。
- [0029] 实施方案的描述
- [0030] 根据本发明的用以生产剥离型纳米粒子的方法图示于图1中。
- [0031] 固态原料11及氧化气体流12引入到机械搅拌单元13中。存在于氧化气体中的固态原料11的材料在至少1标准大气压(15psi)的压力下在机械搅拌单元13中经受机械搅拌操作。更优选地,机械搅拌单元13经加压处于至少2个标准大气压(29.4psi)的压力下。
- [0032] 出于本发明的目的,含碳材料界定为包括碳或碳化合物的材料。包括含碳材料的原料的示例包括飞灰、底灰(焚化炉灰)、石墨、石油焦炭、无烟煤、烟煤、活性炭、木炭或其组合。
- [0033] 出于本发明的目的,矿物类材料包括无机材料,如例如氧化物及硅酸盐。包括无机材料的原料的示例包括橄榄石、滑石、黄石、蛇纹石、锯屑或非晶形粉末,或其组合。
- [0034] 根据本发明,方法可简单地通过处置呈固态干燥状态的原料来执行。因此,根据本发明的实施方案,提供如本文中界定的方法,其中固态原料包括基于原料的总重量计小于10%的水,例如,小于8%、小于6%、小于5%、小于4%、小于3%、小于2%、小于1%、小于0.5%或小于0.1%的水。根据本发明的实施方案,提供如本文中所界定的方法,其中方法并不包括其中大量的水或溶剂被添加到原料的任何步骤。在本发明的优选实施方案中,根本无水或溶剂被添加到原料。在本发明的其他实施方案中,基于原料的总重量,添加小于10%的水及/或溶剂,例如,添加小于8%、小于6%、小于5%、小于4%、小于3%、小于2%、小于1%、小于0.5%或小于0.1%的水及/或溶剂。
- [0035] 氧化气体流可包括任何类型的氧化气体,如例如氧气、二氧化硫、二氧化氮及二氧化碳。优选氧化气体包括二氧化碳(CO_2)。二氧化碳可例如包括来自如煤、煤气或石油的化石燃料的燃烧的二氧化碳(CO_2)排放,或者来自诸如水泥制造的工业工艺的二氧化碳排放。
- [0036] 相较于这项技术中已知的方法,本发明的优势中的一个存在于如下事实:方法可运用相对低纯度的氧化气体,诸如二氧化碳气体执行。可行的示例为使用衍生自工业方法的二氧化碳气体排放,即如废料流或侧流。因此,在本发明的优选实施方案中,提供如本文中所界定的方法,其中使用相对不纯的气体,例如,以在如下范围内的水平包括二氧化碳的气体:70%到95%,例如70%到90%、70%到85%、75%到95%、75%到90%、75%到85%、80%到95%或80%到90%。
- [0037] 相较于这项技术中已知的方法,本发明的另一优势存在于如下事实:方法并不需要氧化气体处于超临界状态。因此,固态原料可运用氧化气体处置而并非必须施加足够高以将氧化气体带到及/或保持于超临界状态的压力及温度。因此,根据本发明,提供如本文

中所界定的方法,其中氧化气体处于气态,这从方法的一般描述及特定方法条件以及自随附示例将显而易见。根据本发明,氧化气体典型地不处于超临界状态。

[0038] 出于本发明的目的,机械搅拌操作可包括用以施加动能到所述固态原料以促成与氧化气体流的相互作用的任何方法。机械搅拌的示例包括混合、搅动、剪切、震动、掺合、超声波处理及其组合。剪切的示例包括低扭矩或高扭矩剪切。搅动的示例包括低速度或高速度搅动、离心法或声波处理。

[0039] 相较于这项技术中已知的方法,本发明的特定优势存在于如下事实:成功地实行方法需要的动能为相对低的。因此,在本发明的优选实施方案中,提供如本文中界定的方法,其中所施加的动能对于所生产的终端产品小于5MW/吨,优选地小于4MW/吨,更优选地3MW/吨。

[0040] 可优选的是添加催化剂到固态原料。优选催化剂包括金属氧化物,如例如氧化铁、氧化钴、氧化镁、氧化钛及其组合催化剂。可通过衬里,例如机械搅拌单元的内壁上或机械搅拌单元的组件上的衬里来添加催化剂。衬里包括例如经溅镀衬里。或者,催化剂可通过混合有原料的材料的溶液添加。

[0041] 在根据本发明的较佳机械化学方法中,在方法期间添加夹间剂 (intercalant agent)。优选夹间剂包括诸如盐酸、硫酸或硝酸的酸。

[0042] 夹间剂可在固态原料的材料的机械搅拌操作之前、期间或之后添加。

[0043] 优选地,机械搅拌单元经加压处于至少1标准大气压 (15psi) 的压力。更优选地,机械搅拌单元经加压处于至少2标准大气压 (29.4psi) 的压力。

[0044] 通过根据本发明的机械化学方法可获得的纳米粒子可包括纳米板片、纳米粒子或纳米片。

[0045] 纳米粒子优选地具有在如下范围内的BET表面:10m²/克与1000m²/克之间,更优选地50m²/克与1000m²/克之间,如例如100m²/克、200m²/克、300m²/克、500m²/克、600m²/克、700m²/克、800m²/克、900m²/克或950m²/克。

[0046] 纳米粒子优选地具有如下范围的D50粒子大小分布:20nm与10μm之间且更优选地50nm与5μm之间,如例如100nm、200nm、300nm、500nm、1μm、2μm或3μm。将D50粒子大小分布定义为粒子大小分布的中数直径或中数值,所述中数直径或中数值为累积分布中50%处的粒子直径(或粒子等效直径)的值。

[0047] 通过根据本发明的机械化学方法可获得的纳米粒子可具有具纳米粒子的第一集合及纳米粒子的第二集合的双峰分布。纳米粒子的第一集合优选地具有范围为50nm与300nm之间且更优选地100nm与300nm之间的粒子大小,而纳米粒子的第二集合优选地具有范围为nm 1μm与10μm之间且更优选地1μm与5μm之间的粒子大小。双峰分布通过用于剥离型方法中的催化剂的最佳使用来达成。

[0048] 在本发明的实施方案中,通过机械化学方法可获得的纳米粒子具有双峰分布,所述双峰分布具有:纳米粒子的第一集合,所述第一集合具有在50nm与300nm之间的范围内且更优选地在100nm与300nm的范围内的D50;及纳米粒子的第二集合,所述第二集合具有在1μm与10μm的范围内且更优选地在1μm与5μm的范围内的D50。

[0049] 在本发明的优选实施方案中,诸如D50值的粒子大小特性在具有介于0.1mg/mL与5mg/mL之间的浓度的乙醇散布情况下使用动态光散射方法来确定。

[0050] 倘若固态原料包括含碳原料,那么通过上述机械化学方法可获得的纳米粒子优选地具有范围为1与40之间的C/0比率,例如,5、10、20、25、30或35的C/0比率。

[0051] 通过上述机械化学方法可获得的纳米粒子优选地显示范围为纳米粒子的质量的5wt%与35wt%的CO₂的释放。CO₂通过暴露纳米粒子到高温来释放。CO₂释放对于含碳原料在180°C与200°C之间的温度下开始且对于矿物类原料在600°C的温度下起始,且随着周围温度升高继续增大。CO₂释放可基于温度来调谐。对于含碳原料,仅夹带CO₂的20%在最佳化生产中在300°C之前被释放,且100%的CO₂在温度提高到600°C时被释放。对于矿物类原料,产品在800°C下释放100%的夹带CO₂。

[0052] 通过上述机械化学方法可获得的纳米粒子适合于用作添加剂,例如,用作到聚合物材料的添加剂。纳米粒子可用作热固性材料,例如环氧树脂的添加剂;或用作热塑性材料的添加剂,所述热塑性材料为例如聚乙烯,详细来说高密度聚乙烯 (high density polyethylene; HDPE)、低密度聚乙烯 (low density polyethylene; LDPE)、线性低密度聚乙烯 (linear low density polyethylene; LLDPE)、中间密度聚乙烯 (medium density polyethylene; MDPE)、聚丙烯、热塑性聚氨酯、诸如尼龙6或尼龙6 6的聚酰胺。纳米粒子还适合于添加到生物降解聚合物材料,诸如聚羟基烷基酸酯 (polyhydroxyalkanoate; PHA) 或聚乳酸 (polylactic acid; PLA)。通过添加纳米粒子到聚合物材料,聚合物材料的性质可受到影。可例如添加纳米粒子以修改以下性质中的一或多者:

[0053] -增大聚合物材料的基料树脂的抗拉强度及/或拉伸模数,

[0054] -增大聚合物材料的基料树脂的抗UV性,

[0055] -增大聚合物材料的基料树脂的结晶温度,

[0056] -增大聚合物材料的基料树脂的摩擦系数,

[0057] -例如通过影响聚合物材料的基料树脂的表面的亲水性来影响聚合物材料的基料树脂的表面性质且因此影响聚合物材料在水或其他流体中的湿式操作中的行为,

[0058] -影响聚合物材料的基料树脂的热导率,

[0059] -产生具有针对露珠成核 (dew nucleation) 潜能、促成蒸汽冷凝及湿气的空气过滤的纳米复合物,

[0060] -降低气体的气体渗透性,例如以降低甲烷、乙烷、氢气或氧气的气体渗透性。

[0061] 纳米粒子可例如以范围为0.05wt%与10wt%的浓度添加。

[0062] 通过上述机械化学方法可获得的纳米粒子还适合于用作涂层的添加剂,诸如添加到聚合物涂层、金属涂层、环氧树脂涂层或无机涂层的添加剂。可添加纳米粒子以影响涂层的性质,诸如涂层的耐腐蚀性或润滑性。纳米粒子可例如在陶瓷化学组份,诸如氧化镁涂层中有效地散布从而达成纳米水平交联、更好润滑性及较高耐腐蚀性,特别是在高温下。

[0063] 通过本发明可获得的纳米粒子可添加到粘着剂,例如,聚氨酯类粘着剂。通过添加根据本发明的纳米粒子到如例如聚氨酯类涂层的粘着剂,可增大搭接剪切强度及拉脱强度。搭接剪切强度可加倍,且拉脱强度可增大例如30%。

[0064] 纳米粒子可用作油墨,如例如导电油墨(诸如,用于印刷电子元件的导电油墨)中的添加剂。

[0065] 纳米粒子此外适合于用作水泥材料中的添加剂。通过添加纳米粒子到水泥材料,可影响水泥材料的微观性质及宏观性质。添加纳米粒子到如例如砂浆的水泥材料可增强抗

压强度。此外,添加根据本发明的纳米粒子可使例如通过酸性溶液诱发的化学腐蚀减慢,且可改良水泥材料的耐腐蚀性。此外,添加诸如石墨烯纳米粒子或石墨烯氧化物纳米粒子的纳米粒子可促成纳米粒子与纳米粒子周围的碳硅酸盐水合物凝胶(C-S-H凝胶)之间的界面结合。此外,通过添加纳米粒子到沥青水泥,可改良沥青混合物的诸如抗冻性能的性质。

[0066] 根据本发明的纳米粒子可添加到膜,例如聚合物膜,或可添加到施加于膜上的涂层。详细来说,纳米粒子可经添加作为聚合物膜中的添加剂,例如以增强膜的离子拒斥、水逆流及压缩强度。详细来说,纳米粒子聚合物膜适合于用作分离膜或滤膜,详细来说适合于用作纳米滤膜。详细来说,石墨烯氧化物膜或经石墨烯氧化物涂布的膜适合于用作纳米滤膜。经石墨烯氧化物涂布的聚合物膜包括例如聚合物膜,诸如聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVDF)、聚乙酸乙烯酯(polyvinyl acetate;PVA)或聚酰胺(尼龙)膜。纳米粒子也可例如通过溶液处理或生产后涂布工艺施加到陶瓷及无机膜。

[0067] 根据本发明的纳米粒子可用于生物医学应用中,如例如下文提及的示例中:

[0068] -在水溶液中具有长时间散布稳定性的缩氨酸官能化石墨烯作为用以加载癌症药物及/或RNA用于治疗应用的平台,

[0069] -石墨烯氧化物/缩氨酸官能复合物作为用以加载癌症药物及RNA两者的平台,

[0070] -用以使细胞生长且研究细胞的生物相容性的石墨烯氧化物类支架,

[0071] -生物环境中石墨烯粒子周围的蛋白冠的识别以检测癌症细胞的受体且使用抗体的有目标递送。

[0072] 根据本发明的纳米粒子可此外用于能量存储器,例如在如例如以下示例中提及的电池中的能量存储器:

[0073] -石墨烯纳米粒子,详细来说导电石墨烯纳米粒子可用作到水及非水锂电池系统的阴极及阳极的添加剂;

[0074] -石墨烯纳米粒子或石墨烯涂层可施加于电极的表面上以抑制活性材料的溶解及/或分别减小水及非水锂电池系统的阴极及阳极中的枝晶的成核位点,

[0075] -石墨烯氧化物薄膜可施加于隔板上以加强隔板对自阳极朝向阴极的枝晶传播的抵抗力,

[0076] -包括石墨烯薄膜的导电集流器可用以减小成品电池的大小及重量。包括石墨烯薄膜的导电电流可替换市售集流器,所述集流器包括较厚石墨纸张或包括导电聚合物膜。

[0077] 此外,纳米粒子适合于用作能量存储装置中的石墨烯类染料敏化太阳能电池。

[0078] 此外,纳米粒子适用于针对三次或增强型采油率的石墨烯类两亲性碳纳米板片。

[0079] 通过根据本发明的方法可获得的纳米粒子还适合于提供量子点,例如金属量子点,以改良p-n接面或提供石墨烯量子点以用于下一代太阳能电池中从而相较于金属类量子点具有减小的成本,或提供发白光石墨烯量子点或UV-吸收石墨量子点。点亦可用于发光屏幕中,诸如电视及电脑屏幕中。

[0080] 根据本发明的纳米粒子可为了超声波、超音波中的一致性用于金属及聚合物冷喷涂应用中,或为了无针孔沉积及表面上的一致涂层沉积用于习知冷喷涂技术中。

[0081] 此外,根据本发明的纳米粒子可用作吸附剂(adsorbent或absorbent),例如作为采矿应用中的吸附剂,所述采矿应用是诸如自剥落溶液吸取金氰化物粒子的金氰化法;或用作用以吸收浮动于水上的油的浮油回收中的吸附剂。

[0082] 通过本发明的机械化学方法可获得的纳米粒子可另外适合于用作基板,如例如金属或非金属基板上的透明、导电或抗反射膜或涂层。详细来说,纳米粒子适合于用作显示器及电极的透明的柔性导电膜。

[0083] 示例

[0084] 在第一示例中,石墨样本使用低功率超音波探针(100W,30kHz频率)在腔室中进行声处理从而在氧化铁催化剂及用于散布的表面活性剂的存在情况下促成原料的剥离。腔室由正压力的CO₂包围。

[0085] 在第二示例中,超声波浴(40kHz)用以在表面活性剂及作为催化剂的氧化钴(II)存在情况下搅拌固态原料(例如,石墨)材料以促成石墨烯板片的剥离。腔室由正压力的CO₂包围。

[0086] 在其他示例中,使用散料混合方法,在所述方法中,固态原料(石墨)在表面活性剂及作为催化剂的氧化铼存在情况下在正压力的CO₂下混合以促成纳米粒子的双峰分布的产生。纳米粒子的一个集合具有范围为50nm与300nm的粒子大小,且纳米粒子的另一集合具有介于1μm与10μm之间的粒子大小。

[0087] 在另一示例中,使用高功率声处理法,在所述方法中,固态原料(橄榄石)在表面活性剂及作为催化剂的氧化钴存在情况下在正压力的CO₂下混合以促成纳米粒子的双峰分布的产生。纳米粒子的一个集合具有范围为50nm与600nm的粒子大小,且纳米粒子的另一集合具有介于1μm与15μm之间的粒子大小。

[0088] 在另一示例中,使用低功率混合方法,在所述方法中,固态原料(石墨)在表面活性剂及作为催化剂的氧化铁存在情况下在正压力的CO₂下混合以促成纳米粒子的双峰分布的产生。纳米粒子的一个集合具有范围为20nm与250nm的粒子大小,且纳米粒子的另一集合具有介于0.8μm与7μm之间的粒子大小。

[0089] 纳米粒子到聚合物材料的添加

[0090] 下文说明详细来说GNP(石墨烯纳米片)及GO(石墨烯氧化物)的纳米粒子作为填充剂在聚合物材料,如例如熔融化合的高密度聚乙烯(HDPE)的添加的效应。添加了GNP的HDPE被称作HDPE-GNP,添加了GO的HDPE被称作HDPE-GO。

[0091] GNP填充剂通过根据本发明的方法获得。GO填充剂使用经修改的哈姆斯(Hummers)法自同一GNP合成。HDPE具有等级HD 6908(ExxonMobil)、具有为0.965g/cm³的密度的均聚物及8.2g/10分钟的熔融指数(ASTM D1238,190°C/2.16kg)。用于HDPE-GNP复合物的乙烯基三甲氧基硅烷(vinyltrimethoxysilane;VTMS)增容剂由Evonik Industries供应,而用于HDPE-GO复合物的马来酸化聚乙烯(maleated polyethylene;MAPE)增容剂为Epolene C-26。

[0092] 填充剂运用适当增容剂与HDPE基质混合,且经熔融掺合。熔融处理运用共转双螺杆混炼机(DSM Xplore 15mL)来执行。基质及填充剂材料首先予以测量且传送到离心管。在HDPE-GNP复合物的状况下,所选择重量分率为HDPE中0.1wt%、0.5wt%、1.5wt%、5wt%、7wt%及10wt%的GNP。在HDPE-GO复合物状况下,使用HDPE中较低重量分率的0.05wt%、0.1wt%、0.25wt%、0.5wt%及1.5wt%的GO。接着,将适当量的增容剂添加到混合物。对于HDPE-GNP复合物,将0.5wt%的VTMS(相对于HDPE)通过微量吸液管添加到离心管,且手动猛烈震动。在HDPE-GO掺合物中,使用呈丸粒形式的25wt%的MAPE(相对于GO)。

[0093] 这些混合物接着被馈送到在185°C及150rpm下操作用于熔融掺合的混炼器。混炼器运转历时8分钟以确保良好散布。在熔融之后,掺合物直接传送到5.5mL的微型注射模具(DSM Xplore)以制造样本以供机械测试。185°C的桶温度及45°C的模具温度用于所有样本。熔融物经注射且以110巴的压力固持历时1分钟。剪裁来自所制造样本的过量塑料材料,且用作用于差式扫描量热法(DSC)图的样本。

[0094] 样本通过下文描述的测试表征其形态学、拉伸、动态机械性质及热性质,以确定填充剂的效应。

[0095] 形态学

[0096] HDPE-GNP及HDPE-GO复合物的形态学表征运用量子FEG 250ESEM (FEI) 通过扫描电子显微镜检查法(scanning electron microscopy; SEM) 执行。用于成像的净截面通过液氮压裂,继之以运用铂进行溅镀涂布来产生以在SEM成像期间防止电荷累积。针对HDPE-GNE及HDPE-GO复合物的SEM显微图允许查看填充剂在聚合物基质中的散布度且允许检测团聚体。

[0097] HDPE-GNP复合物的SEM显微图展示,GNP填充剂良好散布于10wt%的合成物中,尽管许多区因为作用于片晶之间的范德尔斯(van der Waals)力看到片晶之间的显著团聚体。对于具有10wt%的GNP的HDPE-GNP复合物,多板结构为清楚可见的,其中总厚度为数百nm。板直径在良好散布的区与具有显著团聚体的区之间发生变化。在具有0.1%wt%的GNP的HDPE-GNP复合物中未观测到团聚体,在所述复合物处,未发现大的板。

[0098] 相较于HDPE-GNP复合物,HDPE-GO复合物看到大得多的团聚体,尽管使用较低填充剂重量百分数。在所供应的GO预期为侧向大小低于500nm时,长度超出10μm的团聚体指示差的散布。这可因为如下事实:GO倾向于本质上为亲水性的,从而导致与高度疏水性聚乙烯基质的不匹配。尽管团聚体经均匀地散布,但所使用的熔融处理未能散布个别GO片晶。通过视觉观测,存在于0.25wt%的GO的HDPE-GO复合物中的团聚体通常小于在1.5wt%的GO的HDPE-GO复合物中发现的那些团聚体。

[0099] 机械性质

[0100] 复合物的机械性质通过单轴拉伸测试及动态机械测试(dynamic mechanical testing; DMA) 来测试。根据ASTM D638,拉伸测试运用Microtester 5848 (Instron) 执行。注射模制哑铃型样本具有类型IV,由ASTM标准所指定。样本接着以50mm/分钟的速率按单轴拉伸加载,直到失效,或机器达到其物理限值。测试了每一合成物的七个样本,自测试结果计算并分析七个样本的杨氏模数、峰值应力、弹性模数及伸长断裂应变。DMA测试运用DMA Q800 (TA Instruments) 进行,其中薄的矩形梁样本加载到双悬臂夹具中且经受循环三点弯曲测试。样本以三个不同振荡振幅(30、60及120μm) 在35°C下运用从0到60Hz的线性频率扫描测试。从这个测试,可获得样本的存储模数、损耗模数及损耗切线。

[0101] HDPE-GNP及HDPE-GO复合物的拉伸性质展示于图2中:A及B分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的杨氏模数,C及D分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的峰值应力,E及F分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的弹力,且G及H分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的最大伸长。

[0102] 拉伸测试显示,HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物两者的杨氏模数的显著改良,而不管通过SEM成像证明的较高载荷下具有显著团聚体。最大所测量的杨氏模数出现于

10wt%的GNP HDPE-GNP复合物中,其中在纯净HDPE上杨氏模数的增大为大于55%。也看到峰值应力的22%的较小增大。

[0103] 在HDPE-GNP复合物的状况下,弹性模数及峰值应力的一般向上趋势在增大的填充剂载荷情况下被观测到。然而,0.1wt%的GNP载荷标记出杨氏模数的峰值及最大应力,其分别继之以0.5wt%及1.5wt%下的模数及强度的局部极小值。这情形暗示,总加强度取决于多个因数。更具体来说,在极低GNP载荷下,散布为优良的,且团聚体并非问题,从而导致在0.1wt%载荷下看到的良好加强。随着GNP载荷增大,团聚体的量将增大,从而导致效力较差的加强而不管充裕的加强填充剂。这反映于从0.1wt%到0.5wt%的杨氏模数的降低,及峰值应力的从0.1%到1.5%的类似降低。随着填充剂载荷进一步增大,团聚体大小由于混炼器中存在的剪切将达到限值,且因此填充剂数量变成占优变量,这将使模数及拉伸强度两者中的正趋势继续。HDPE-GNP复合物在较大填充剂载荷情况下看到断裂应变显著的减低。亦应注意到,将纯净HDPE物质延伸,直到约200%的伸长,从而在断裂之前到达机器的机械限值。通过整合从零应变直到峰值应力的应力-应变曲线,从而忽略曲线中的应变平衡而计算弹性模数。对于HDPE-GNP复合物,由于材料相容性随着增大填充剂载荷而减小,较低载荷相较于纯净HDPE的较低载荷显现弹性,而较高载荷证明逐渐较低的弹性。

[0104] 由于经测试的较狭窄范围的载荷,HDPE-GO复合物显现较不突出的趋势。尽管如此,观测到模数及峰值应力两者相较于纯净HDPE的在所有载荷上的增大。模数及峰值的最显著增大为从纯净HDPE到0.05wt%,从而分别显示31.6%及10%的增大。在0.05wt%GO与后续三个载荷之间,都测量模数及峰值应力值以在彼此的一个标准差内,从而分别指示0.05wt%周围的渐近线原点。从SEM图像看出,HDPE基质中的GO粒子证明所有重量含量下的显著团聚体。相信,0.05wt%的添加通过促成到填充剂的所要求剪切传递而增大性质。然而,增大填充剂含量还导致团聚体大小的增大,从而由于团聚体大小的增大导致填充剂的加强作用与负载承载损耗之间的竞争。断裂应变显示随着填充剂含量增大而降低的趋势。

[0105] HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的动态机械特性呈现于图3中:A及B分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的存储模数,C及D分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的损耗模数,E及F分别显示具有不同浓度的GNP及GO的HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物的损耗正切。

[0106] 对于HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物两者,大体在增大的填充剂载荷情况下观测到存储模数的增大。这些测量值与从拉伸测试获得的弹性模数结果紧密地匹配。根据Kelvin-Voigt模型[33],检验损耗模数,值随着较大的填充剂载荷而增大,这是由于刚度的所得增大固有地导致材料的较高有效粘度。检验损耗正切,在纯净HDPE中感知到最低量的粘弹性损耗,且大体随着较高填充剂载荷而增大。这可归功于填充剂与基质之间的相对弱的界面结合,相对弱的界面结合通过填充剂与基质之间的粘滑运动将充当摩擦耗散机构。摩擦损耗在团聚体更广泛散布的具有较高填充剂载荷的复合物中还为更占优,其中除存在于填充剂-基质界面中的相互作用外,弱的填充剂-填充剂相互作用将在复合物中诱发额外滑动及旋转自由度。将这些耗散力测量为其他粘性损耗。在所有状况下,损耗正切极低,从而指示HDPE基质并不良好适合于减振应用。

[0107] 热性质

[0108] 两种复合物的结晶及熔融特性通过差式扫描量热法(DSC)来确定。具体而言,利用

DSC Q2000 (TA Instalments), 从而使复合物样本都以10°C/分钟的速率通过从周围室温(22°C)到180°C、下降到-40°C且升高回到180°C的加热-冷却-加热循环。样本由质量范围为10mg到12mg的复合物薄片组成。

[0109] HDPE-GNP及HDPE-GO的由DSC确定的熔融及结晶行为显示于图4中及表1中。

[0110] 表1-HDPE GNP及HDPE-GO复合物的熔融及结晶点以及百分比结晶度

合成物	熔融温度(°C)	结晶温度(°C)	结晶度(%)
[0111]	纯净 HDPE	135.95 ± 0.33	65.12 ± 0.82
	0.1% GNP	133.69 ± 0.04	56.10 ± 0.39
	0.5% GNP	134.31 ± 0.26	53.85 ± 0.10
	1.5% GNP	134.29 ± 0.12	58.35 ± 0.73
	5% GNP	133.86 ± 0.35	60.00 ± 0.32
	7% GNP	133.69 ± 0.19	59.97 ± 0.44
	0.05% GO		52.52 ± 1.25
		134.10 ± 0.04	119.00 ± 0.50
	0.1% GO	134.61 ± 0.28	55.69 ± 0.97
	0.25% GO	133.91 ± 0.01	56.46 ± 0.70
	0.5% GO	133.82 ± 0.06	57.76 ± 0.86
	1.5% GO	133.57 ± 0.12	58.14 ± 1.73
		119.81 ± 0.07	

[0112] DSC分析展示HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物两个相对于纯净HDPE的熔融温度的降低。这个现象可归功于GNP及GO填充剂对HEPE聚合物链的破坏性效应。通过约束聚合物链的移动且促成较小微晶的形成,添加填充剂轻微地降低聚合物复合物的熔融温度。在冷却曲线上,在HDPE-GNP复合物中观测到结晶温度的增大,但大体对于HDPE-GO复合物并非如此。所述增大可通过填充剂的促成聚合物中异质晶体成核的趋势来解释,只要填充剂大小足够小且经良好散布即可。在HDPE-GO复合物的状况下,团聚体比HDPE-GNP复合物存在更多,且散布不一致,从而又导致较少成核位点。因此,对于测试的HDPE-GO复合物,不存在结晶温度的明确趋势。

[0113] 复合物的结晶度基于在DSC测试的初始加热曲线中在熔融期间显现的融化焓来计算。所使用公式为如下公式:

$$[0114] X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 (1 - w_{filler})} \times 100\% \quad (1)$$

[0115] 其中Xc为材料的结晶度, ΔH_f^0 为理论100%结晶HDPE基质的熔融的融化焓, ΔH_f 为通过DSC软件中的线性峰值积分方法获得的测试材料的所测量融化焓, 且 w_{filler} 为测试中使用的GNP或GO的重量分率。从文献来说,发现HDPE的 ΔH_f^0 为293J/g。复合物集合的结晶度计算显示,纯净HDPE具有65%的最高结晶度,而HDPE-GNP复合物及HDPE-GO复合物两者的复合物样本测量为在52%与60%之间的结晶度。这个现象可再次通过填充剂的抑制某些聚合物基质中晶体生长的趋势来解释。由于纯净HDPE已显现相对高的结晶度,包括GNP或GO用来更

多地减小自由体积且阻碍聚合物链移动性,因此妨碍更大、更有序晶体的形成。尽管如此,由于起因于复合物中成核位点的偏航数目的增大的成核潜能的差,较高填充剂载荷复合物相对于较低载荷大体展示较高结晶度。

[0116] 石墨烯氧化物纳米粒子的毒性

[0117] 在毒性研究中比较不同石墨烯衍生物。选择结肠癌肿瘤细胞系HCT 116作为目标细胞。这些细胞运用各种浓度的多种石墨烯衍生物来培育,所述石墨烯衍生物显著地为石墨烯氧化物纳米带(graphene oxide nanoribbon;GONR)、经还原的石墨烯氧化物(reduced graphene oxide;RGO)、从本发明的纳米粒子所生产的石墨烯氧化物(GO)(使用酸处理工艺)、运用10%的CO₂提取的经研磨石墨及石墨烯氧化物纳米帽(graphene oxide nanocaps;GONC)。这些衍生物在大小、结构及表面功能方面不同。结果展示,所有石墨烯样本通过增大其在细胞介质中的浓度(μg/mL)对于细胞变得更具毒性(较低生存能力%)。然而,GO样本展示对细胞的最小毒性影响,甚至在极高浓度(400μg/mL到500μg/mL)下。虽然在文献中报告的典型石墨烯氧化物物质已经识别为即使在200μg/mL的低浓度下仍为有毒性的,但这一独特GO已展示最低毒性,这将提供针对生化应用的许多潜能。这一独特GO通过经研磨石墨(10%)的化学处理获得。

[0118] 石墨烯氧化物纳米粒子的Zeta

[0119] Zeta电位为粒子之间的静电或电荷排斥/吸引的量值的测量,且为影响稳定性的一个已知基本参数。实际上,Zeta电位为滑动平面的位置处相对于整体流体中远离界面的点的界面双层(double layer;DL)中的电位。换句话说,zeta电位为散布介质与附接到散布粒子的静止流体层之间的电位差。其测量值带来对散布、附聚或絮凝的原因的深刻理解,且可应用来改良散布、乳剂及悬浮液的配方。以下表2展示具有不同大小、结构及功能的广泛范围的石墨烯衍生物的zeta电位值。GO,即从本发明的纳米粒子产生(使用酸处理工艺)的石墨烯氧化物具有-52mV的Zeta电位,且具有最高散布稳定性,而RGO具有最低稳定性与-22mV的Zeta电位。

[0120] 表2:不同石墨烯衍生物的Zeta电位测量值。

石墨烯名称	粒子大小	Zeta 电位 (mV)	描述
GONR	200 nm 的宽度, 500 nm 的长度	-50	石墨烯氧化物纳米带
RGO	200 nm 的侧向大小, 5 nm 的厚度	-2.2	从 CUT-GO 通过肼还原的 石墨烯氧化物
GO	200 nm 的侧向大小, 1 nm 的厚度	-52	来自 GNP 的石墨烯氧化物
经研磨石墨烯 10%	1 um 的侧向大小, 50 nm 的厚度	-41	经研磨的石墨纳米片
GONC	30 nm 的侧向大小, 1 nm 的厚度	-44	石墨烯氧化物纳米帽

[0121]

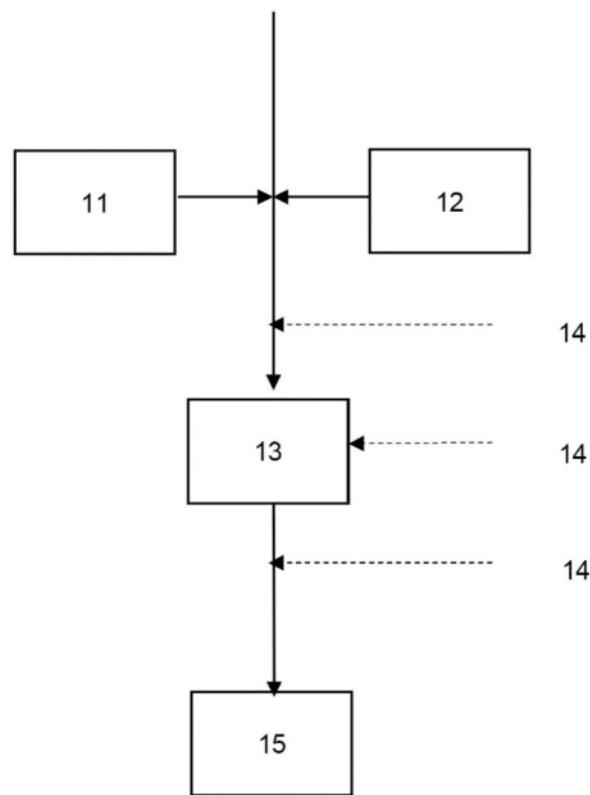


图1

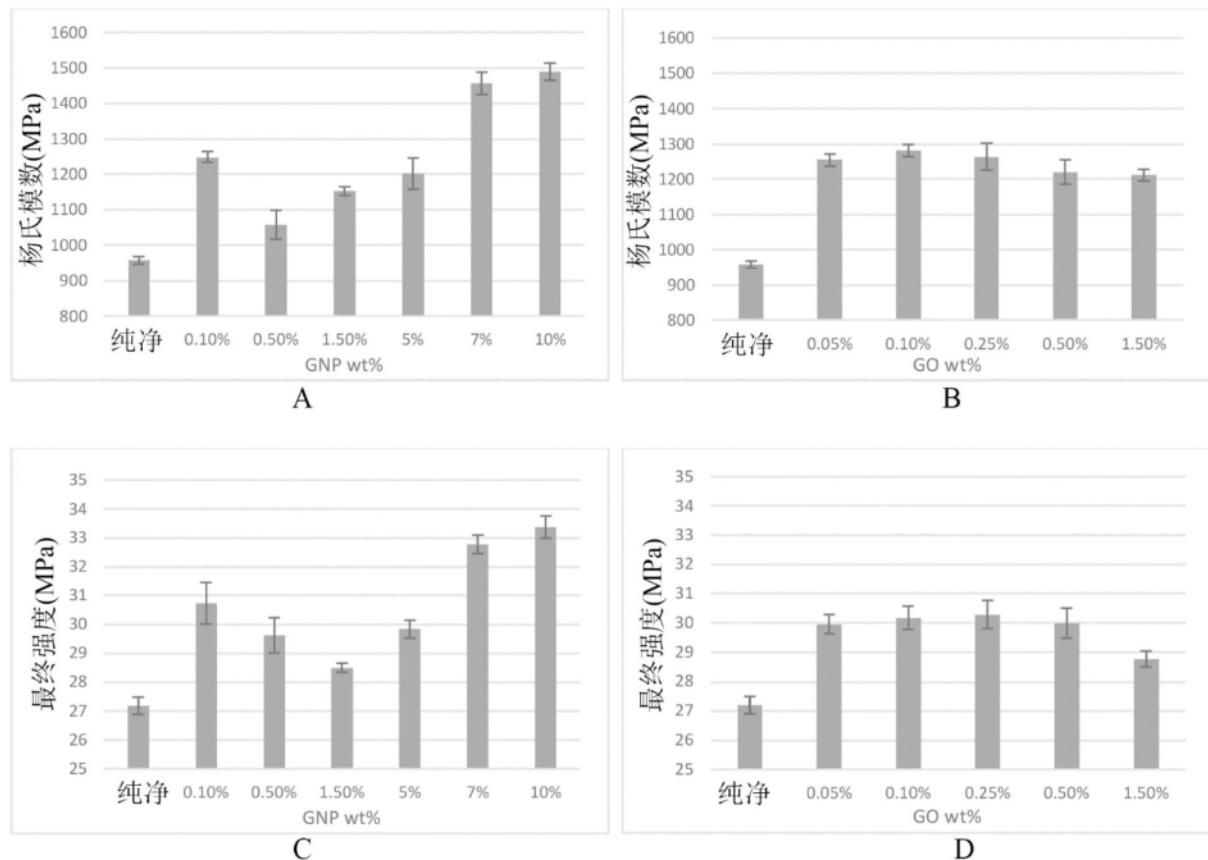


图2

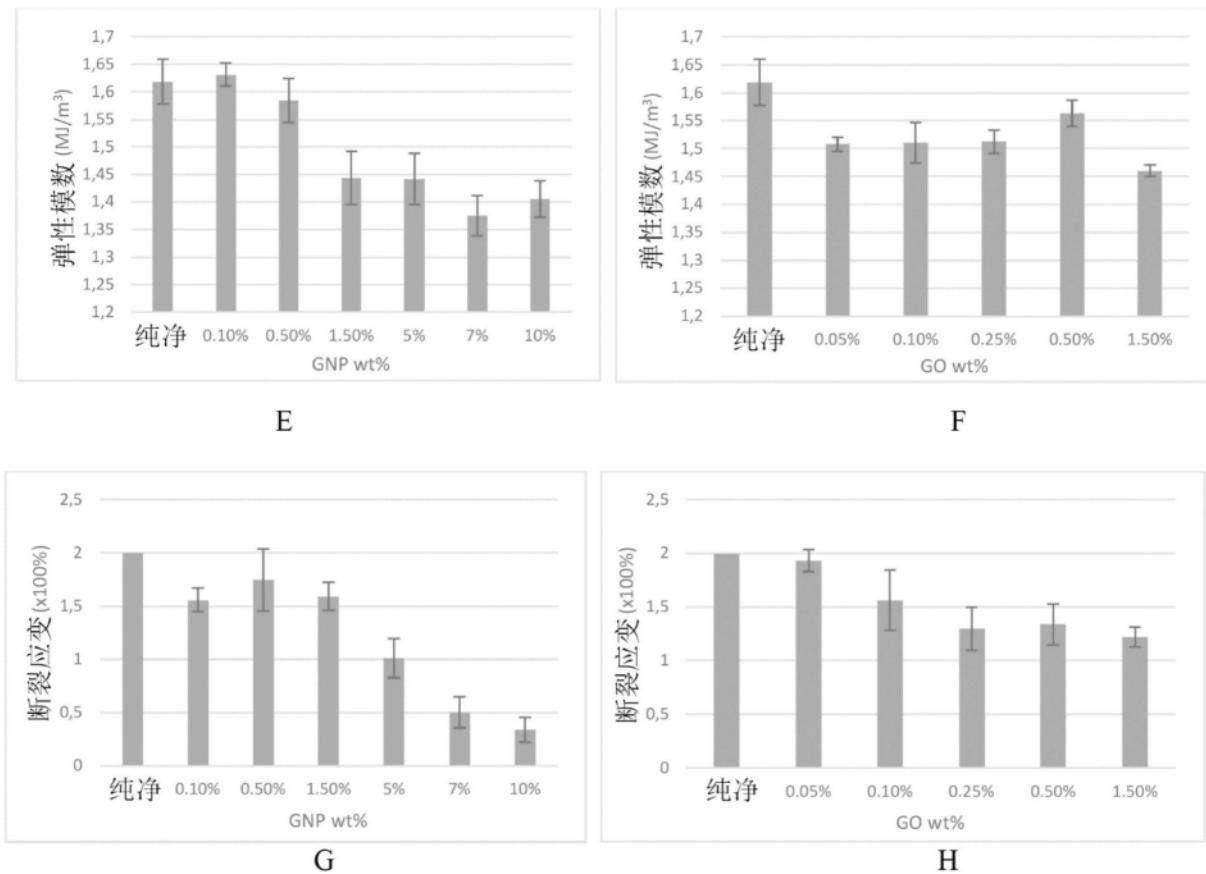


图2 (续)

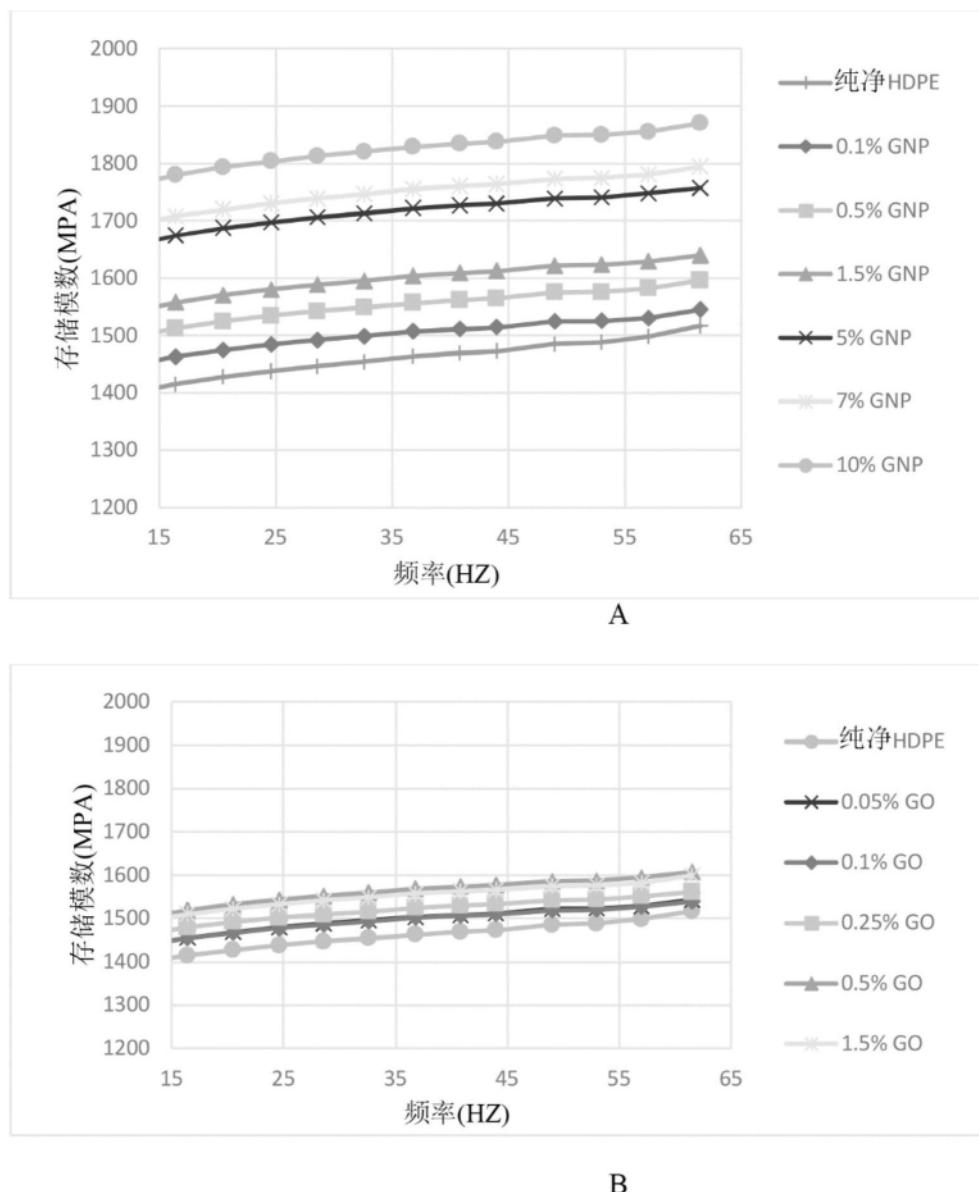
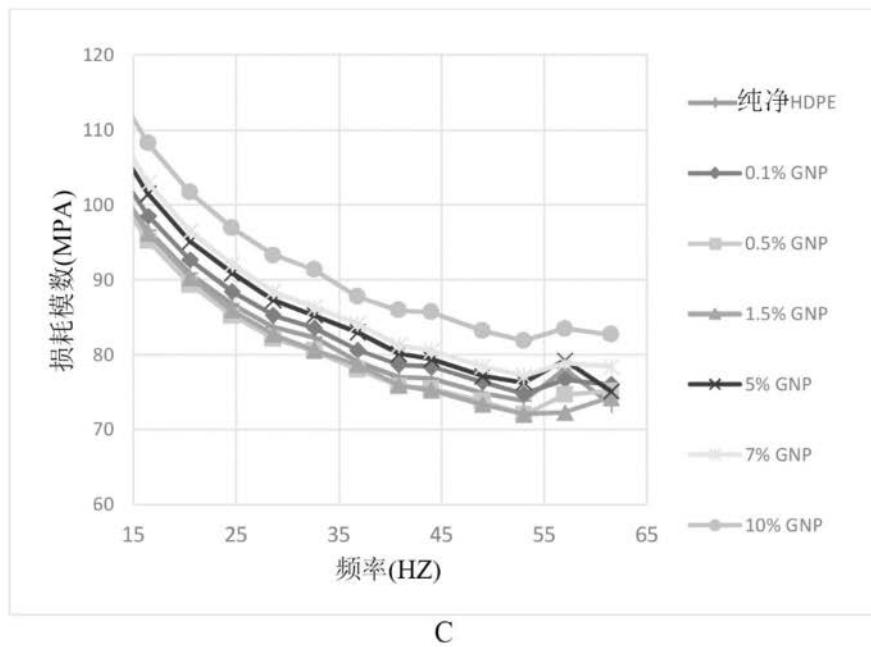
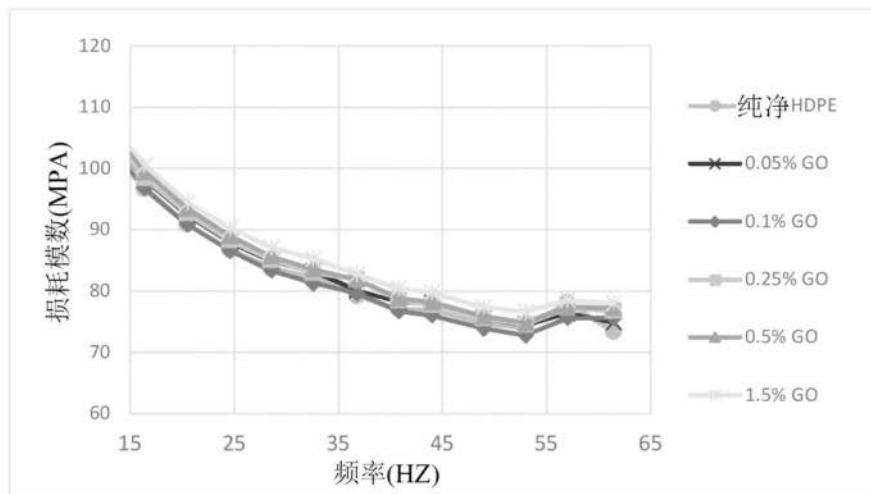


图3

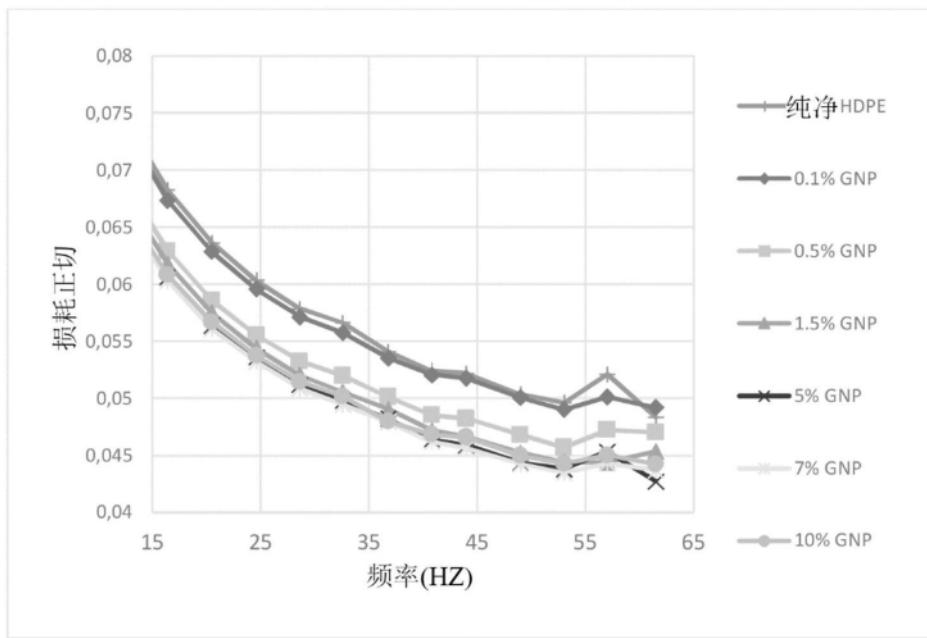


C

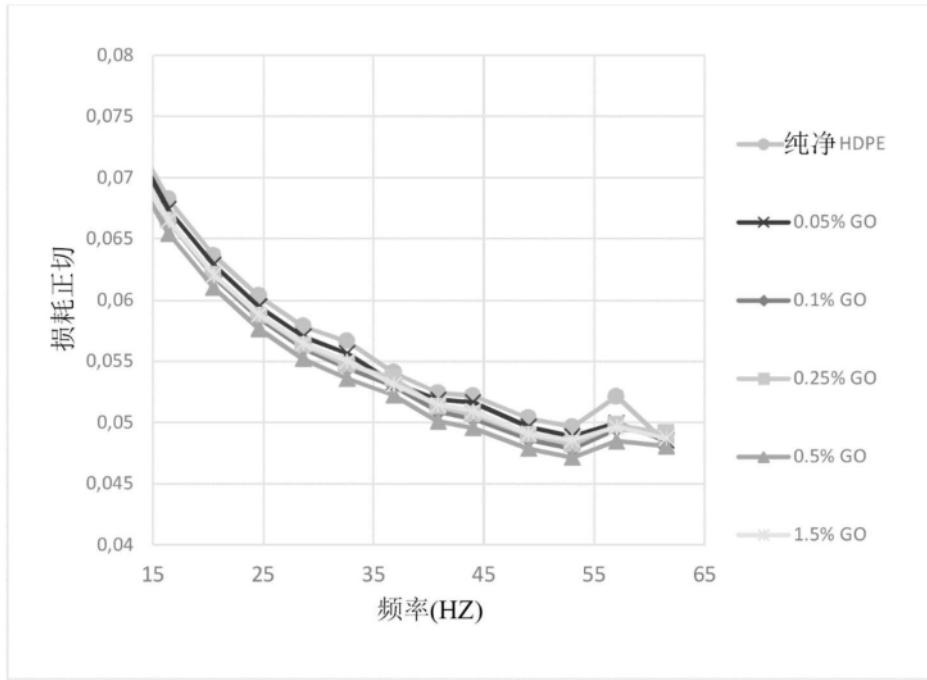


D

图3 (续)



E



F

图3 (续)

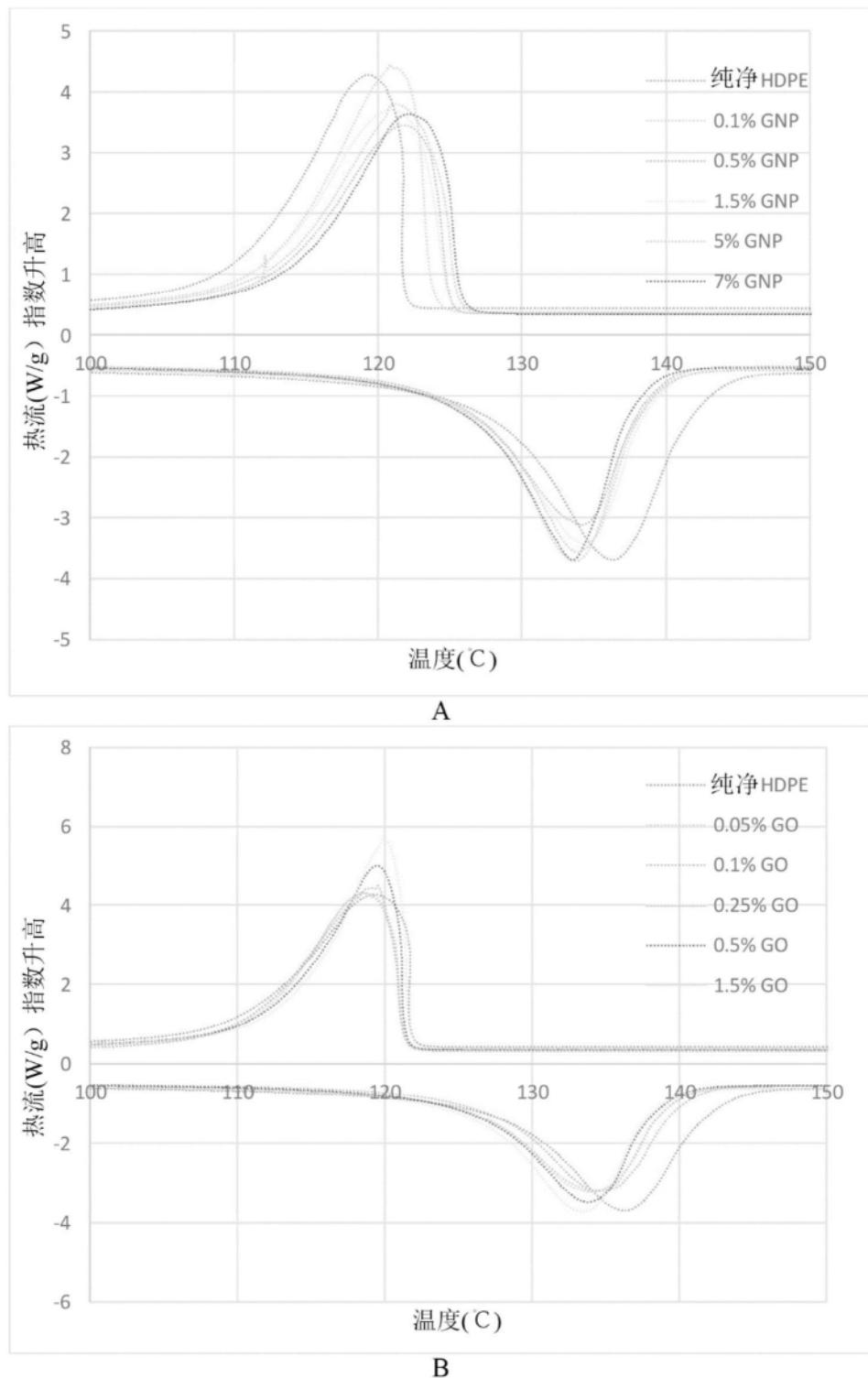


图4

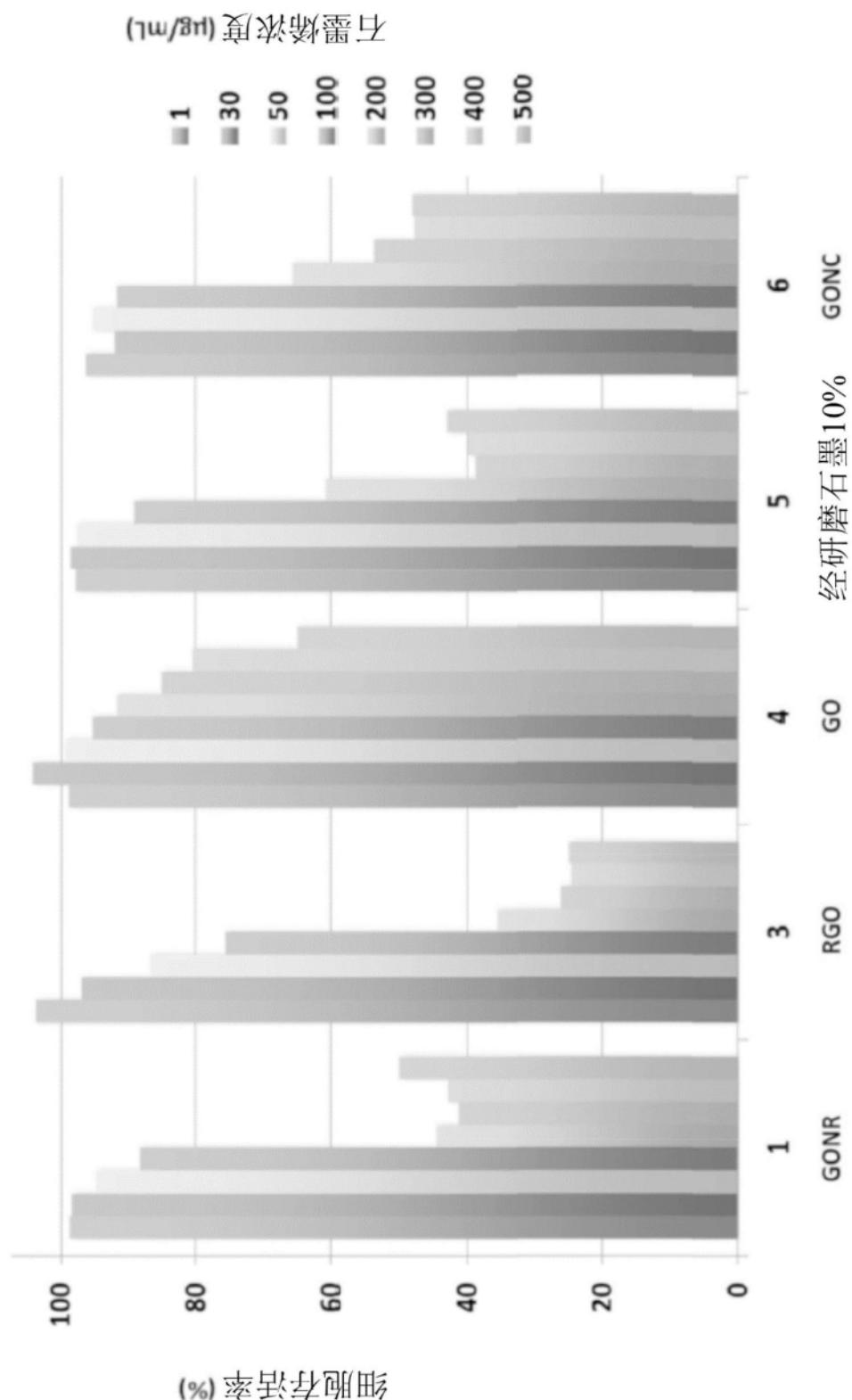


图5