(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111527138 B
(45)授权公告日 2022.08.05

(21)申请号 201880066696.4
(22)申请日 2018.10.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111527138 A
(43)申请公布日 2020.08.11
(30)优先权数据
62/571,026 2017.10.11 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/055413 2018.10.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/075201 EN 2019.04.18
(73)专利权人 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 萨蒂什·库马尔·佩迪尼
奥古斯特·查尔斯·克虏伯
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 刘明海 胡彬
(51)Int.Cl.
C08K 3/04(2006.01)
C08K 5/11(2006.01)
(56)对比文件
WO 2014143140 A1,2014.09.18
CN 105459284 A,2016.04.06
US 2016020466 A1,2016.01.21
审查员 李晓帆

权利要求书2页 说明书27页 附图11页

(54)发明名称

离散碳纳米管和干液体浓缩物及其配制剂

(57)摘要

干燥的液体浓缩物允许碳纳米管在标准橡胶加工条件下分散在橡胶配制剂中。碳纳米管的引入可以以许多方式增强所得橡胶材料的物理性能,包括产生抗磨耗、撕裂和碎裂的更有弹性的橡胶。

CN 111527138 B

1.一种干燥的液体浓缩物的组合物,其包含多个缠结的碳纳米管和加工油,其中所述多个缠结的碳纳米管占所述组合物的5重量%至50重量%,其中所述多个缠结的碳纳米管包含离散的碳纳米管,其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面,且其中所述内表面包含相对于碳纳米管重量0.01%至小于1%的氧化物质含量,且所述外表面包含相对于碳纳米管重量大于1%至3%的氧化物质含量。

2.如权利要求1所述的组合物,其中所述多个缠结的碳纳米管占所述组合物的10重量%至40重量%。

3.如权利要求1所述的组合物,其中所述多个缠结的碳纳米管占所述组合物的15重量%至30重量%。

4.如权利要求1所述的组合物,其中所述橡胶加工油包含偏苯三酸三辛酯油。

5.如权利要求1所述的组合物,其中所述橡胶加工油包含己二酸二丁氧基乙氧基乙酯油。

6.如权利要求1所述的组合物,其中所述橡胶加工油包含环烷油。

7.如权利要求1所述的组合物,其中所述多个缠结的碳碳纳米管包含多壁碳纳米管。

8.如权利要求1所述的组合物,其进一步包含至少一种橡胶化合物,由此形成离散的碳纳米管、油、橡胶组合物。

9.如权利要求1所述的组合物,其进一步包含至少一种橡胶化合物,由此形成氧化的离散碳纳米管、油、橡胶组合物。

10.一种用于将碳纳米管分散在聚合物中的方法,包括如下步骤:

(a)在25℃以上的温度下,将缠结的碳纳米管在包含至少一种水溶液的第一介质中进行浸泡和/或搅拌,

(b)使第一介质中的缠结的碳纳米管相转移至包含油溶液的第二介质中,

(c)在第二介质中在选定的剪切条件下和在25℃以上的温度下混合所述缠结的碳纳米管,

(d)从第二介质中除去过量或分离的水溶液,和

(e)在配混设备中使用比(c)中所用的剪切条件高的剪切条件进行混合以形成最终的聚合物/分散的碳纳米管配制剂。

11.如权利要求10所述的方法,其中所述步骤(a)至(e)是顺序的。

12.如权利要求10所述的方法,其中步骤(a)中缠结的碳纳米管是可商购的并且没有被物理或化学改变。

13.如权利要求10所述的方法,其中步骤(a)中的温度为35℃至100℃。

14.如权利要求10所述的方法,其中步骤(a)中的搅拌使用高剪切混合机进行,其中剪切速率为10^6至10^8J/m^3。

15.如权利要求10所述的方法,其中步骤(b)中向第二介质的相转移在剪切依赖性时间尺度上发生,使得较高的剪切对应于较短的处理时间,其中剪切速率为10^6至10^8J/m^3。

16.如权利要求10所述的方法,其中在35℃至100℃的温度下发生步骤(b)中从第一介质向第二介质的相转移。

17.如权利要求10所述的方法,其中步骤(b)中的第二介质包含加工助剂和/或橡胶配混成分。

18.如权利要求17所述的方法，其中所述加工助剂和/或成分选自偏苯三酸三辛酯(TOTM)、己二酸二辛酯(DOA)、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯、蓖麻油、环烷油、残余芳族萃取油(RAE)、经处理的馏分芳族萃取油(TDAE)、芳族油、石蜡油、巴西棕榈蜡、固化助剂、天然蜡、合成蜡和过氧化物固化剂。

19.如权利要求10所述的方法，其中步骤(d)中的聚合物选自热塑性塑料、弹性聚合物、合成橡胶、天然橡胶、烃基聚合物及其共混物。

20.如权利要求10所述的方法，其中步骤(a)中的聚合物包含选自如下的化合物：天然橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、氢化的丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、氟化聚合物和全氟聚合物。

21.如权利要求10所述的方法，其中步骤(d)中最终的聚合物配制剂具有的填料含量每100份橡胶高于15份。

22.如权利要求10所述的方法，其中步骤(d)中的高剪切配混设备对化合物采用10^6至$10^8 J/m^3$的剪切力。

23.如权利要求10所述的方法，其中所述高剪切配混设备选自切向型混合机、啮合型混合机、2辊磨机、压延磨机和螺杆型挤出机或其组合。

24.如权利要求10所述的方法，其中步骤(a)中缠结的碳纳米管以1重量％至3重量％的碳纳米管的浓度存在于第一介质中。

25.如权利要求10所述的方法，其中步骤(b)中缠结的碳纳米管以10重量％至30重量％的碳纳米管的浓度存在于第二介质中。

26.如权利要求10所述的方法，其中步骤(d)中分散的碳纳米管以0.25重量％至0.5重量％的碳纳米管的浓度存在于最终的聚合物/分散的碳纳米管配制剂中。

27.如权利要求26所述的方法，其中聚合物/分散的碳纳米管配制剂中的分散的碳纳米管是均匀分散的。

28.如权利要求27所述的方法，其中聚合物/分散的碳纳米管配制剂中的分散的碳纳米管是离散的。

29.如权利要求10所述的方法，其中步骤(a)中缠结的碳纳米管浸泡和/或搅拌持续5分钟至3小时的时间。

30.一种形成耐磨橡胶/碳纳米管组合物的方法，包括以下步骤：

(a)在25℃以上的温度下，将缠结的碳纳米管在包含至少一种水溶液的第一介质中进行浸泡和/或搅拌，

(b)将所述缠结的碳纳米管相转移至第二介质，

(c)在选定的剪切条件下和在25℃以上的温度下进行混合，

(d)除去过量的或分离的水溶液，

(e)干燥油-纳米管溶液以形成干燥的液体浓缩物，和

(f)将所述干燥的液体浓缩物分散到至少一种橡胶中以形成最终的耐磨橡胶/分散的碳纳米管配制剂。

31.如权利要求30所述的方法，其中步骤(f)通过在高于(c)中使用的剪切条件的剪切条件下混合来完成。

离散碳纳米管和干液体浓缩物及其配制剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年10月11日提交的美国临时申请序列号62/571,026的权益。申请人通过引用将申请序列号62/571,026整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及新型碳纳米管组合物及其配制剂,例如与油和橡胶。

背景技术

[0004] 碳纳米管可以通过管中的壁数来分类:单壁、双壁和多壁。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。在弹性体组合物、聚合物复合材料和橡胶复合材料中使用碳纳米管作为增强剂是其中碳纳米管已经显示具有显著效用的领域。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基质中的能力,因此在这些应用中碳纳米管的利用在以前受到了阻碍。Bosnyak等人在各个不同的专利申请(例如,US2012-0183770A1和US2011-0294013A1)中公开的以前的研究通过明智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,形成个体化的或离散的管。

发明内容

[0005] 本发明不同于那些早前Bosnyak等人的申请和公开内容。本发明描述了碳纳米管的组合物和制造技术,其允许产生干燥的液体浓缩物,该浓缩物可以被引入橡胶组合物中以有效地产生具有分散的、个体化的、离散的碳纳米管的橡胶复合材料。这些新的组合物和制造技术可用于许多应用,包括干燥的液体浓缩物,然后可将其在橡胶复合材料的配混和配制中用作添加剂,以改善机械、电和热性能。

[0006] 所讨论的碳纳米管可以是单壁、双壁或多壁碳纳米管。所述碳纳米管在内和/或外表面上可以被氧化或可以不被氧化,并且不限于任何长径比。

[0007] 本文讨论的碳纳米管可以是离散的个体化的碳纳米管,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。这种碳纳米管可以几乎没有或没有内管表面氧化,或者在管的内表面和外表面之间的氧化量和/或类型不同。这样的管可用于许多应用,包括增塑剂,然后可将其在橡胶、弹性、热塑性和热固性复合材料的配混和配制中用作添加剂,以改善机械、电和热性能。

[0008] 本文讨论的碳纳米管可以包含内表面和外表面,每个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。

[0009] 相对于碳纳米管重量,内表面氧化物质含量可以为至多3重量%,优选相对于碳纳米管重量为约0.01至约3重量%,更优选为约0.01至约2,最优选约0.01至约1。特别优选的内表面氧化物质含量相对于碳纳米管重量为0至约0.01重量%。

[0010] 相对于碳纳米管重量,外表面氧化物质含量可以为约1至约6重量%,优选相对于碳纳米管重量为约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种纳米管相对于所述多种纳米管的总重量的外表面氧化物质含量进行测定。

[0011] 内表面氧化物质和外表面氧化物质含量总数相对于碳纳米管重量为约1至约9重量%。

[0012] 本文讨论的碳纳米管可以附加地或替代地包含内表面和外表面,每个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相对于碳纳米管重量为约0.01至小于约1%,外表面氧化物质含量相对于碳纳米管重量大于约1%至约3%。

[0013] 本文讨论的碳纳米管可包含多种端部开放的管。本文描述的任何组合物或实施方案的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%。

附图说明

[0014] 图1示出了示例性的受限撕裂试验样品。

[0015] 图2示出了NBR配制剂72B的样品的TEM图像。

[0016] 图3示出了含有由DLC分散的碳纳米管而没有炭黑的HNBR样品。

[0017] 图4示出了含有50phr炭黑而没有碳纳米管的HNBR样品。

[0018] 图5示出了含有3phr碳纳米管和50phr炭黑的HNBR样品。

[0019] 图6示出了含有通过DLC分散的MR的HNBR样品。

[0020] 图7示出了含有通过DLC分散的CNT的HNBR样品。

[0021] 图8a和8b示出了含有干燥CNT的HNBR样品。

[0022] 图9示出了B.F.Goodrich切割和碎裂试验装置的示意图。

[0023] 图10示出了压缩形变试验结果的图。

[0024] 图11示出了受限撕裂试验结果的图。

[0025] 图12示出了模具C撕裂强度结果的图。

[0026] 图13示出了受限撕裂试验数据的图。

[0027] 图14示出了切割和碎裂试验结果的图。

具体实施方式

[0028] 干燥的液体浓缩物

[0029] 本发明的一个实施方案是包含碳纳米管和橡胶加工油的干燥液体浓缩物(“DLC”),其在典型的配混条件下分散到橡胶化合物中。DLC中的碳纳米管不是分散的,而是将分散到橡胶化合物中,并且由于该方法较低的能量需求,也可用于在其它加工操作中分散碳纳米管。

[0030] 所公开的发明的一个方面是DLC组合物中的碳纳米管可以是如所制造的原始碳纳米管,并且在形成DLC之前不需要从其原始状态解缠结。一旦处于DLC形式,所述碳纳米管则被解缠结并分散在最终的橡胶配制剂中。

[0031] 原始CNT可用于产生干燥的液体浓缩物并在最终橡胶化合物中提供益处。这种令人惊讶和意想不到的结果降低了制造成本和难度。以前使用的解缠结碳纳米管的方法是更加能量密集的和更加昂贵的。所公开的方法保持相同的物理性能改进。所得组合物还保持

与先前制造干燥的液体浓缩物的方法相同的环境健康和安全(“EH&S”)改进,所述先前制造干燥的液体浓缩物的方法需要碳纳米管在并入DLC之前解缠结。

[0032] 产生所公开DLC的一个示例性方法包括在去离子水中混合原始的、如所制成的碳纳米管,并加热至65摄氏度,同时用顶置式搅拌和高剪切叶片进行搅拌。当达到所需温度时,将油加入到水/CNT溶液中,并使溶液混合直至发生相分离。一旦发生相分离,碳纳米管将被含在油层中。当碳纳米管/油层与水层分离时,可以将水滤出,并可将所得的油/CNT组合物在烘箱中干燥。

[0033] 去离子水中CNT的浓度不应超过约1.8重量%。令人惊讶的是,所使用的顶置式混合可具有比传统上在水或油溶液中分散或解缠结CNT所需的剪切力更低的剪切力。

[0034] DLC组合物的实施方案可以包含少至5重量%,或少至10重量%,或少至15重量%的碳纳米管。所公开的DLC组合物的优选实施方案包含约20%重量的碳纳米管。DLC组合物的实施方案可以包含多达25重量%、多达30重量%、多达35重量%、多达40重量%、多达50重量%的碳纳米管。DLC组合物的其余部分基本上由橡胶加工油组成。碳纳米管与油的比率影响所得产物及其性能。橡胶加工油可以包括,例如,TOTM油、TP-95、HyPrene100环烷油、蓖麻油、巴西棕榈蜡、固化助剂和/或癸二酸酯。

[0035] 生产具有靶向氧化的离散碳纳米管的一般方法

[0036] 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、倾析和其它固液分离技术。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。使用工艺设备使该溶液经受剪切(湍流)和/或空化产生的强烈破坏性力,所述工艺设备能够产生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均化器、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,其公开内容在此引入作为参考。在剪切处理之后,氧化的碳纳米管是离散的和个体化的碳纳米管。通常,基于给定的起始量的缠结的如收到的和如制造的碳纳米管,由该过程产生多种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,通常大量少数管仍然保持缠结或未完全单独化。

[0037] 制备离散碳纳米管的另一种说明性方法如下: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%碳纳米管,优选3重量%的纳米管的混合物。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、倾析和其它固液分离技术。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。使用工艺设备使该溶液经受剪切(湍流)和/或空化产生的强烈破坏性力,所述工艺设备能够产生10^6至10^8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均化器、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如收到的和如制造的碳纳米管，由该过程产生多种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，通常大量少数管仍然保持缠结或未完全单独化。

[0038] 实施例1：缠结的氧化的原MWCNT-3小时(oMWCNT-3)

[0039] 将100毫升>64％的硝酸加热至85℃。向该酸中加入3克如收到的多壁碳纳米管(C9000，CNano Technology)。如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。

[0040] 实施例2：缠结的氧化的原MWCNT-6小时(oMWCNT-6)

[0041] 将100毫升>64％的硝酸加热至85℃。向该酸中加入3克如收到的多壁碳纳米管(C9000，CNano Technology)。如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Ph 3-4。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。

[0042] 实施例3：离散碳纳米管-氧化最外壁(外-dMWCNT)

[0043] 在容器中，将922千克的64％的硝酸加热至83℃。向该酸中加入20千克如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口端的缠结球。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。使用工艺设备使RO水和氧化的缠结纳米管溶液经受剪切(湍流)和/或空化产生的强烈破坏性力，所述工艺设备能够产生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均化器、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手段使氧化的碳纳米管解缠和离散，所述机械手段导致管破裂和由于破裂导致的端部打开，特别是在通常是6元碳环的CNT结构中的缺陷处。缺陷发生在管中不是6元碳环的位置处。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。

[0044] 实施例4：离散碳纳米管-氧化的外壁和内壁(外/内-dMWCNT)

[0045] 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pH 3-4。将该样品标记为“外/内-dMWCNT”，表示外壁和内壁氧化，“d”表示离散。

[0046] 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的去了皮重的铂锅中加入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)。

[0047] 比较表(下表2)显示了仅在外部氧化(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,其中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,其中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。

[0048] 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,其中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制成离散批次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。

[0049] 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,其中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批次的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。

[0050] 表1

[0051]

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	基于注射自发转化	低 10^3

[0052] 摘录自Engineering Aspects of Food Emulsification and Homogenization, M.

[0053] Rayner和P.Dejmek编辑,CRC出版社,纽约2015。

[0054] 表2.碳纳米管的氧化重量百分比

[0055]

	批次1：oMWCNT-3 % Ox	批次2：oMWCNT-6 % Ox	批次3：外-dMWCNT % Ox	批次4：外/内-dMWCNT % Ox	% Ox差值（批次4 - 批次3）	*%Ox的差%（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%
标准偏差	0.108	0.169	0.130	0.030	n/a	n/a

[0056] NM＝未测量

[0057] *内部和外部氧化表面之间的差％(批次4对批次3)＝(((外部氧化％)-(内部氧化％))÷(外部氧化％))×100

[0058] 形成包含增塑剂中的离散碳纳米管的组合物的说明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％。然后使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、倾析或其它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。

[0059] 实施例5

[0060] 将如实施例3中仅外壁氧化的水中的离散碳纳米管浓缩物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。结果是可流动的粉末。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。

[0061] 实施例6

[0062] 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2份每100份树脂(phr)和3份每100份树脂(phr)的浓度加入丁腈橡胶配制剂中(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张力计进行受限撕裂测试。使用模具冲压受限的撕裂样品，制成1.5英寸×1英寸×1英寸的矩形，其中样品中心的凹口1/2英寸长，垂直于最长尺寸切割。将样品夹在距凹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。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。

[0063] 表3

[0064]

成分	对照	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
香豆酮茚树脂(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

[0065] 表4

[0066]

描述	受限撕裂(psi)
对照	482
2phr dCNT	537
3phr dCNT	574

[0067] 实施例7

[0068] 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3份每100份树脂(phr)的浓度加入到丁腈橡胶配制剂中(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，使得所有配制剂具有相等的油浓度。用如收到的碳纳米管(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“如收到的(As is)”碳纳米管(C9000)为68。如实施例6中所述测量受限撕裂。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。缠结碳纳米管C9000的撕裂能比对照物差。(表6)

[0069] 表5

[0070]

成分	对照	3phr dCNT	3phr C9000
丁腈橡胶(Nipol 3640S)	100	100	100
在 TOTM 中的 20% dCNT	0	15	0
如收到的 MWCNT(C9000, CNano)	0	0	3
N774 炭黑	80	75	75

[0071]

聚酯癸二酸酯增塑剂 (Paraplex G-25)	15	3	15
香豆酮茚树脂(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

[0072] 表6

[0073]

描述	受限撕裂(psi)
对照	482
3phr dCNT	574
3phr C9000	394

[0074] 本领域技术人员已知,向橡胶化合物中加入填料将增加所述化合物的粘度。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。发现含有本发明和实施例7中描述的离散碳纳米管的化合物与对照物相等,同时含有缠结的碳纳米管(C9000)的化合物高于对照物(表7)。

[0075] 表7

[0076]

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

[0077] 所公开的实施方案还可涉及一种可用于通过处理、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它污染物的化合物。所公开的实施方案可包含多个离散的碳纳米管，其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面。每个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，其附着在所述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。

[0078] 橡胶和弹性体中的碳纳米管

[0079] 所公开的DLC已经用于将碳纳米管引入到各种橡胶和橡胶配制剂中。当如所述引入所公开的DLC时，标准橡胶加工技术的使用导致离散的、个体化的碳纳米管分散在橡胶中。开发了几种DLC配制剂，并用各种橡胶组合物进行测试。

[0080] 示例性DLC组合物包括：MR 1020 DLC，其在约80重量％偏苯三酸三辛酯油(“TOTM”)中包含约20重量％的官能化的离散CNT；MR 1120 DLC，其包含在约80重量％己二酸二丁氧基乙氧基乙酯油(“TP-95”)中的约20重量％的官能化的离散CNT；MR 1030 DLC，其包含在约70重量％TOTM油中的约30重量％官能化的离散CNT；和MR 1130 DLC，其包含在约70重量％TP-95油中的约30重量％的官能化的离散CNT。应当理解，橡胶配制剂中碳纳米管的含量是橡胶配制剂中包括的DLC的类型和量二者的结果，并且所公开的DLC的引入不仅可以增加橡胶配制剂中的碳纳米管含量，而且可以增加橡胶配制剂中的相关的油含量。

[0081] 丁腈橡胶配制剂

[0082] 测试了丁腈橡胶(NBR)的几种配制剂，以测定通过所公开的DLC技术引入碳纳米管的效果。这些NBR配制剂的一般组成描述在下表8中：

[0083] 表8-丁腈橡胶配制剂

[0084]

配制剂名称	炭黑含量	碳纳米管含量	油含量&类型
72A	80phr	0	12phr TOTM
72B	75phr	3phr CNT 1020 DLC	12phr TOTM
72D	75phr	3phr CNT 1120 DLC	12phr TP-95
72E	75phr	3phr CNT 1030 DLC	12phr TOTM
72F	75phr	3phr CNT 1130 DLC	12phr TP-95
72I	75phr	3phr CNT 1020 DLC	12phr TOTM

[0085] 使用ASTM D395B压缩变定测试所得橡胶配制剂。通常，认为较低的压缩变定(“压缩B”或“Cb”)是较好的。碳纳米管的引入显示在所有样品中提供了在板上较低的压缩变定。结果示于图10中。

[0086] 这些配制剂中的一些还进行了受限撕裂试验。受限撕裂试验使样品经受50mm/分钟的拉伸速率的张力。如图1所示，样品预切割具有12.7mm(1/2″)的切口。

[0087] 受限撕裂试验测量撕裂完全蔓延通过样品所需的能量。受限撕裂试验结果示于图11中。

[0088] 为了确保碳纳米管在使用所公开的DLC技术形成的NBR样品中的分散，对上述NBR配制剂72B的样品拍摄透射电子显微镜(TEM)图像。如在图2所见，离散的、非附聚的、个体化的碳纳米管分散在整个样品中。

[0089] 氢化的丁腈橡胶配制剂

[0090] 使用上述MR 1020 DLC组合物形成氢化丁腈橡胶(“HNBR”)的多种配制剂。另外，使用班伯里密炼机和2辊磨混合机产生含有MR 1020 DLC的一种配制剂和不含碳纳米管的对照物，以测试混合可能对所得样品的效果。这些NBR配制剂的一般组成描述于下表9(班伯里密炼机)和10(辊磨混合机)中：

[0091] 表9-使用班伯里密炼机的氢化丁腈橡胶配制剂：

[0092]

班伯里密炼机	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
	对照	2phr MR	3phr MR	4phr MR
Zetpol 2020	100	100	100	100
N550	50	50	50	50
MR 1020 DLC	0	10	15	20
Kadox 911C	5	5	5	5
Plasthall TOTM	8	0	0	0
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5
Naugard 445	1.5	1.5	1.5	1.5
Vanox ZMTI	1	1	1	1

[0093]

Varox 802-40KE	8	8	8	8

[0094] 表10-使用辊磨混合机的氢化丁腈橡胶配制剂

[0095]

辊磨	样品 5	样品 6
	对照	2phr MR
Zetpol 2020	100	100
N550	50	50
MR 1020 DLC	0	10
Kadox 911C	5	5
Plasthall TOTM	8	0
硬脂酸	0.5	0.5
Naugard 445	1.5	1.5
Vanox ZMTI	1	1
Varox 802-40KE	8	8

[0096] 应当理解，上述配制剂中的成分是示例性的。普通技术人员将理解，类似的成分可以从其它公司以不同的商品名获得，但化学组成将基本上类似。

[0097] 对上述HNBR配制剂1-6进行系列性能测试。这些测试的结果表明，将碳纳米管加入橡胶配制剂中提高了抗撕裂性。测试结果的细节示于下表11中：

[0098] 表11-HNBR测试结果。

[0099]

N085-033-	1	2	3	4	5	6
Mooney应力松弛, ML(1+4+4)@100°C						
温度,(°C)	100	100	100	100	100	100
最终黏度	103.5	102.4	99.5	95.3	92.2	103.1
至80%衰减的时间	4.05	4.06	4.06	4.06	4.04	4.05
斜率	-0.56	-0.51	-0.49	-0.47	-0.59	-0.54
黏度 @ 4.5 mins.	5.8	6.6	6.6	6.8	4.1	6.0
Mooney焦烧 ML @ 100°C, ML(1+30) @ 125°C						
最小黏度	64.3	64.3	62.9	59.8	55.7	64.3
T5, (min)	25.2	26.2	28.7	>30	27.5	25.1
T35, (min)	>30	>30	>30	>30	>30	>30
MDR-2000 流变仪, 100 pphm, 30/180°C, 100 cpm, 0.5°arc						
ML, (lbf·in)	1.4	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5
MH, (lbf·in)	25.3	25.4	23.4	22.4	24.0	24.0
Ts2, (min)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
T'90, (min)	4.2	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
T'90 Tan Delta	0.038	0.045	0.050	0.057	0.043	0.049
固化时间, (min)	11	11	11	11	11	11
原始硫化,						
硬度 A, (pts)	74	75	75	74	75	74
模量 @ 10%, (psi)	130	129	137	112	123	135
模量 @ 25%, (psi)	222	245	243	221	210	241
模量 @ 50 %, (psi)	410	457	438	406	372	424
模量 @ 100 %, (psi	1157	1288	1239	1133	1038	1162
模量 @ 200 %, (psi	3315	3366	3220	2962	3070	3202
拉伸强度(psi)	4236	4105	4115	3806	4148	4243
伸长率, (%)	254	243	262	261	266	268
撕裂强度, 模具C,						
撕裂强度, (ppi)	321	331	336	334	322	343
	班伯里密炼				研磨混合	

[0100] HNBR样品1-6的模具C撕裂强度试验和受限撕裂试验结果的图示在图12和13中示出。模具C试验也称为ASTM D-624,通常测量引发破裂或撕裂所需的每单位厚度的力。这些结果表明,在模具C和受限撕裂试验中,碳纳米管引入橡胶配制剂中都增加了撕裂韧性。这些结果还表明,碳纳米管的引入软化或保持了橡胶密封硬度而没有损失物理性能。

[0101] 表12-HNBR样品的受限撕裂数据

[0102]

样品	曲线下的面积	标准偏差
1	61	5
2	75	5
3	98	8
4	95	4
5	64	8
6	85	8

[0103] 表13-受限撕裂试验结果比较

[0104]

对比	提高%
1->2	22%
1->3	60%
1->4	55%
5->6	34%

[0105] 对具有和没有引入的碳纳米管的HNBR样品拍摄透射电子显微(“TEM”)图像。图像示于图3、4和5中。

[0106] 如通过比较图3和5可以看出,无论配制剂是否含有炭黑,碳纳米管都近似相等地分散在橡胶配制剂中。

[0107] 包含来自DLC的碳纳米管以及干碳纳米管的各种HNBR配制剂的另外测试在下文公开。HNBR配制剂和测试结果详述如下。在下面的图表中,“CNT OC”表示在干燥的液体浓缩物中CNANO C9000缠结碳纳米管,“DRY CNT”表示如所制造的CNANO C9000缠结管,其没有形成DLC。

[0108] 表14a-HNBR配制剂中的碳纳米管

[0109]

	HNBR-FA-01	HNBR-FA-02	HNBR-FA-03	HNBR-FA-04	HNBR-FA-07	HNBR-FA-08	HNBR-FA-09	HNBR-FA-10
材料	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR
HNBR-Zetpol 2020	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
N550 CB	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
MR 1020 DLC			7.07	7.07				
Plasthall TOTM	8.00	5.57	2.43		2.20		8.00	5.57
CNT OC					7.30	7.30		
干燥的CNT							1.50	1.50
硬脂酸	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
氧化锌	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
CDPA	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
ZMTI	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Varox 802 40-KE	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00

[0110] 表14b-HNBR配制剂中碳纳米管的流变固化数据

[0111]

	ODR (0.5° Arc) 20 Min/180°C,							
	HNBR-FA-01	HNBR-FA-02	HNBR-FA-03	HNBR-FA-04	HNBR-FA-07	HNBR-FA-08	HNBR-FA-09	HNBR-FA-10
ML, (lbf-in)	7.06	7.88	7.83	8.54	8.13	8.13	7.87	7.86
MH, (lbf-in)	59.87	61.1	57.21	61.19	60.83	61.45	60.46	60.5
MH-ML (lbf.in)	52.81	53.22	49.38	52.65	52.70	53.32	52.59	52.64
Ts1, (min)	01:03.3	01:03.7	1:04	01:03.0	01:04.9	01:04.2	01:03.3	01:01.4
T'90, (min)	05:57.6	05:51.0	05:54.2	05:12.2	05:18.0	05:13.2	05:59.4	05:54.6
固化时间 (T90+2) min	07:57.6	07:51.0	07:54.2	07:12.2	07:18.0	07:13.2	07:59.4	07:54.6

[0112] 表15a-基本物理性能-拉伸、伸长、模量-平均数据

[0113]

				平均				
	总的油含量	总的MR/CNT含量	样品ID	断裂拉伸应力(psi)	断裂伸长率(%)	模量(psi)	拉伸应力@100%(psi)	拉伸应力@200%(psi)
	8	0	HNBR-FA-01	3,985	250	2,108	1,375	3,301
	5.57	0	HNBR-FA-02	3,895	240	2,123	1,376	3,213
MR-DLC	8	1.5	HNBR-FA-03	3,911	260	2,074	1,336	3,188
MR-DLC	5.57	1.5	HNBR-FA-04	3,839	250	2,043	1,369	3,239
CNT-OC	8	1.5	HNBR-FA-07	3,612	220	2,116	1,408	3,310
CNT-OC	5.8	1.5	HNBR-FA-08	3,838	220	2,231	1,582	3,556
干燥的-CNT	8	1.5	HNBR-FA-09	3,801	200	2,409	1,690	3,633
干燥的-CNT	5.57	1.5	HNBR-FA-10	3,941	190	2,811	1,989	4,034

[0114] 表15b-基本物理性能-拉伸、伸长、模量-标准偏差数据

[0115]

				标准偏差				
	总的油含量	总的MR/CNT含量	样品ID	断裂拉伸应力(psi)	断裂伸长率(%)	模量(psi)	拉伸应力@100%(psi)	拉伸应力@200%(psi)
	8	0	HNBR-FA-01	112	10	80	85	115
	5.57	0	HNBR-FA-02	251	30	234	216	225
MR-DLC	8	1.5	HNBR-FA-03	129	10	47	82	91

[0116]

MR-DLC	5.57	1.5	HNBR-FA-04	141	20	72	71	125
CNT-OC	8	1.5	HNBR-FA-07	130	10	114	103	140
CNT-OC	5.8	1.5	HNBR-FA-08	143	20	106	107	126
干燥的-CNT	8	1.5	HNBR-FA-09	78	10	145	132	108
干燥的-CNT	5.57	1.5	HNBR-FA-10	101	20	261	192	25

[0117] 表16a-受限撕裂试验平均数据

[0118]

				平均					
	总的油含量	总的MR/CNT含量	样品 ID	断裂拉伸应力(psi)	断裂伸长率(%)	宽度(in)	厚度(in)	AUCi(ksi)	AUCf(psi)
	8	0	HNBR-FA-01	306	28	0.50	0.09	0.07	71
	5.57	0	HNBR-FA-02	333	30	0.50	0.09	0.08	81
MR-DLC	8	1.5	HNBR-FA-03	361	33	0.50	0.10	0.11	106
MR-DLC	5.57	1.5	HNBR-FA-04	385	33	0.50	0.09	0.09	99
CNT-OC	8	1.5	HNBR-FA-07	332	30	0.50	0.09	0.08	86
CNT-OC	5.8	1.5	HNBR-FA-08	367	32	0.50	0.08	0.10	100
干燥的-CNT	8	1.5	HNBR-FA-09	358	32	0.50	0.09	0.09	94
干燥的-CNT	5.57	1.5	HNBR-FA-10	374	33	0.50	0.09	0.10	105

[0119] 表16b-受限撕裂试验标准偏差数据

[0120]

				S.D.			
	总的油含量	总的 MR/CNT 含量	样品 ID	断裂拉伸应力(psi)	断裂伸长率(%)	AUCi (ksi)	AUCf(psi)
	8	0	HNBR-FA-01	10	1	0.01	4
	5.57	0	HNBR-FA-02	18	2	0.00	5
MR-DLC	8	1.5	HNBR-FA-03	19	1	0.01	7
MR-DLC	5.57	1.5	HNBR-FA-04	44	4	0.01	13
CNT-OC	8	1.5	HNBR-FA-07	16	1	0.01	8
CNT-OC	5.8	1.5	HNBR-FA-08	11	1	0.01	5
干燥的-CNT	8	1.5	HNBR-FA-09	8	1	0.00	1
干燥的-CNT	5.57	1.5	HNBR-FA-10	18	2	0.01	8

[0121] 表17a模具C撕裂试验-平均数据

[0122]

				平均值					
	总的油含量	总的MR/CNT含量	样品ID	最大载荷(N)	最大载荷/厚度(N/mm)	最大载荷/厚度(kN/mm)	厚度(mm)	AUC(J)	最大载荷下的能量(J)
	8	0	HNBR-FA-01	63	25336	25.3	2.5	0.9	0.4
	5.57	0	HNBR-FA-02	57	26032	26.0	2.2	0.8	0.4
MR-DLC	8	1.5	HNBR-FA-03	65	28555	28.6	2.3	1.0	0.5
MR-DLC	5.57	1.5	HNBR-FA-04	58	28209	28.2	2.1	0.8	0.4
CNT-OC	8	1.5	HNBR-FA-07	64	27898	27.9	2.3	0.9	0.5
CNT-OC	5.8	1.5	HNBR-FA-08	57	26543	26.5	2.1	0.8	0.4
干燥的-CNT	8	1.5	HNBR-FA-09	70	29696	29.7	2.4	1.1	0.5
干燥的-CNT	5.57	1.5	HNBR-FA-10	67	28589	28.6	2.3	1.0	0.5

[0123] 表17b模具C撕裂试验-平均数据

[0124]

				标准偏差				
	总的油含量	总的MR/CNT含量	样品 ID	最大载荷(N)	最大载荷/厚度(N/mm)	最大载荷/厚度(kN/mm)	AUC (J)	最大载荷下的能量(J)
	8	0	HNBR-FA-01	4.0	1231	1.2	0.1	0.0
	5.57	0	HNBR-FA-02	3.0	1274	1.3	0.1	0.0
MR-DLC	8	1.5	HNBR-FA-03	4.2	1907	1.9	0.1	0.1
MR-DLC	5.57	1.5	HNBR-FA-04	4.3	1579	1.6	0.1	0.0
CNT-OC	8	1.5	HNBR-FA-07	4.9	1926	1.9	0.1	0.1
CNT-OC	5.8	1.5	HNBR-FA-08	4.9	1264	1.3	0.1	0.0
干燥的-CNT	8	1.5	HNBR-FA-09	5.2	2260	2.3	0.2	0.1
干燥的-CNT	5.57	1.5	HNBR-FA-10	7.7	2685	2.7	0.2	0.1

[0125] 与通过DLC分散CNT相比的MR的分散

[0126] 对具有通过DLC分散的MR和CNT的HNBR样品以及具有干燥CNT的HNBR样品拍摄透射电子显微镜(“TEM”)图像。图像示于图6、7、8a和8b中。

[0127] 如图6-8b中可见,干燥的CNT在橡胶配制剂中的分散是不相似的,并且事实上完全不同于通过DLC分散的MR和CNT的分散。当将干燥的CNT引入橡胶配制剂中时,分散不均匀,导致部分橡胶含有高CNT浓度以及空隙,如果存在任何CNT的话,空隙相对较少。这会导致材料在应力/应变事件过程中过早失效。干燥CNT的非均匀负载导致所得橡胶不可预测和可变的性能。

[0128] 天然橡胶胶乳中的切割和碎裂增强

[0129] 测试了几种橡胶配制剂,以测定使用凝结的天然橡胶胶乳作为输送机理引入碳纳

米管对切割和碎裂试验结果的影响。与聚丁二烯橡胶(“BR”)配制剂共混的这些天然橡胶(“NR”)通常类似于用于商业卡车胎面的橡胶配制剂,并且当2.5和3.5phr的官能化的离散CNT,也称为MR,被引入到橡胶配制剂中时,在切割和碎裂测试中显示出大的改进。这些NR/BR配制剂的一般组成描述于下表中。

[0130] 表18-用于切割和碎裂测试的NR配制剂。

[0131]

成分	对照	+2.5phr MR	+3.5phr MR
CV60天然橡胶	80	80	80
BR 1207	20	20	20
CB N220	45	45	45

[0132] 切割和碎裂试验由B.F.Goodrich开发,并一般性地描述于图9中。

[0133] 切割和碎裂试验表明作为测试结果从原始样品损失了多少重量。较少的重量损失通常表示较高的耐久性和耐损坏性。切割和碎裂测试结果示于图14中。

[0134] 表19-切割和碎裂试验数据

[0135]

化合物识别	对照	3.5 phr CNT	2.5 phr CNT
重量损失(克)			
样品1	1.6783	0.3923	0.7050
样品2	0.9116	0.6678	0.4701
平均	1.2950	0.5301	0.5876
直径损失(英寸)			
样品1	0.13	0.01	0.04
样品2	0.07	0.02	0.02
平均	0.10	0.02	0.03

[0136] 所公开的发明的应用

[0137] 如上所述,将碳纳米管引入橡胶配制剂中可以提高橡胶的物理性能,从而允许更大的耐切割、耐碎裂或通常的耐磨耗性。引入碳纳米管的橡胶配制剂可用于采矿和研磨操作。耐久橡胶涂层,有时也称为牺牲橡胶涂层,可以施加到混合装置、碎石机中的暴露或工作表面,以及暴露于严酷操作条件的各种其它表面。其它应用包括不必暴露于操作条件或元素的那些应用,并且包括耐磨衬里,如含有磨蚀流体如水泥或岩浆的管衬里,和传送带。

[0138] 耐磨橡胶涂层可用于制造具有增加的耐久性和更长的使用寿命的轮胎和胎面。预期用于客车以及商用车辆和飞机的轮胎,以及用于大型设备如挖掘机、自卸卡车、农业设备、军事设备和其它重型机械的轮胎。

[0139] 耐磨橡胶可以作为涂层施加,用于保护下面的表面不受物理损害以及化学或氧化损害。这些应用包括涂覆船舶的船体,由此使它们与潜在的化学氧化剂如盐水隔离,以及保护船体表面在入坞、停泊或一般磨损时免受冲击。这些涂层也可用于衬在可能与苛刻的或其它反应性化学试剂接触和/或暴露于物理损害的反应容器的内部和外部。保护性橡胶涂层可以施加到气瓶和其它压力容器的表面,以便防止当它们移动、装载、卸载或运输时的损坏,并且可以暴露以与运输设备以及其它类似容器接触。这种涂层可用于涂覆卡车车身,包括客车皮卡车和自卸卡车集装箱以及船运和货车运输集装箱的内部、叉车和手推车部件,以及经常暴露于磨耗或其它恶劣条件的其它表面。

[0140] 耐磨橡胶配制剂可以进行调整以包括纹理添加剂，以产生高度耐用的防滑涂层，该防滑涂层可以用于可能变湿或变滑的表面，以保护顾客、乘客、雇员和其他人员。这样的用途包括建筑工地、钻机、采矿设备、船舶、工厂、制造厂、木材厂和任何需要预防滑动的环境中的涂层楼梯、平台和走道。

[0141] 耐久橡胶配制剂也可用于制造具有增加的寿命的橡胶部件。这至少包括用于钻井、采矿、建筑、混合和许多其它工业应用的橡胶垫圈和密封件。这样的垫圈和密封件也可用于发动机、马达和其中较长的寿命和因此垫圈和密封件维护不太频繁是有利的其它高压应用中。

[0142] 高耐久性橡胶也可用于长寿命的振动和声音阻尼部件。这些部件可以包括用于客车和商用车的衬套。重型设备和飞机可以看到特别的优点，因为在这样的应用中的衬套和阻尼部件通常暴露于大于正常的力和苛刻的操作条件。

[0143] 应当理解，本公开中提及的碳纳米管可以是单壁、双壁或多壁纳米管。所讨论的纳米管可以在内表面和/或外表面上单独或组合氧化。纳米管可以具有封闭或开放的末端，并且可以具有通过共价键、离子键、范德华键、电磁键或任何形式的键附着到内表面或外表面的其它分子。

[0144] 还应理解，虽然为了示例性目的提供了实验数据，但是所公开的具体橡胶并不旨在是限制性的。预期，如全文所公开的，碳纳米管的引入将在各种各样的橡胶、弹性体、聚合物和类似材料中产生类似的结果。

[0145] 本发明的实施方案

[0146] 1.一种干燥液体浓缩物的组合物，其包含多个缠结的碳纳米管和加工油，其中所述纳米管占所述组合物的约5重量％至约50重量％。

[0147] 2.如实施方案1所述的组合物，其中所述纳米管占所述组合物的约10重量％至约40重量％。

[0148] 3.如实施方案1所述的组合物，其中所述纳米管占所述组合物的约15重量％至约30重量％。

[0149] 4.如实施方案1所述的组合物，其中所述橡胶加工油包含偏苯三酸三辛酯油。

[0150] 5.如实施方案1所述的组合物，其中所述橡胶加工油包含己二酸二丁氧基乙氧基乙酯油。

[0151] 6.如实施方案1所述的组合物，其中所述橡胶加工油包含环烷油。

[0152] 7.如实施方案1所述的组合物，其中所述碳纳米管包含多壁碳纳米管。

[0153] 8.如实施方案1所述的组合物，其进一步包含至少一种橡胶化合物，由此形成离散的碳纳米管、油、橡胶组合物。

[0154] 9.如实施方案1所述的组合物，其中所述缠结的碳纳米管包含离散的碳纳米管，其中所述离散的碳纳米管包含内表面和外表面，且其中所述内表面包含相对于碳纳米管重量约0.01％至小于约1％的氧化物质含量，且所述外表面包含相对于碳纳米管重量大于约1％至约3％的氧化物质含量。

[0155] 10.如实施方案9所述的组合物，其进一步包含至少一种橡胶化合物，由此形成氧化的离散碳纳米管、油、橡胶组合物。

[0156] 11.一种用于将碳纳米管分散在聚合物中的方法，包括如下步骤：

[0157] (a)在约25℃以上的温度下,将缠结的碳纳米管在包含至少一种水溶液的第一介质中进行浸泡和/或搅拌,

[0158] (b)使第一介质中的缠结的碳纳米管相转移至包含油溶液的第二介质中,

[0159] (c)在第二介质中在选定的剪切条件下和在约25℃以上的温度下混合所述缠结的碳纳米管,

[0160] (d)从第二介质中除去过量或分离的水溶液,和

[0161] (e)在配混设备中使用比(c)中所用的剪切条件高的剪切条件进行混合以形成最终的聚合物/分散的碳纳米管配制剂。

[0162] 12.如实施方案11所述的方法,其中所述步骤(a)至(e)是顺序的。

[0163] 13.如实施方案11所述的方法,其中步骤(a)中缠结的碳纳米管是可商购的并且没有被物理或化学改变。

[0164] 14.如实施方案11所述的方法,其中步骤(a)中的温度优选为约35℃至约100℃,且尤其是约55℃至约75℃。

[0165] 15.如实施方案11所述的方法,其中步骤(a)中的搅拌使用高剪切混合机进行,其中剪切速率为约10^6至约10^8J/m^3。

[0166] 16.如实施方案11所述的方法,其中步骤(b)中向第二介质的相转移在剪切依赖性时间尺度上发生,使得较高的剪切对应于较短的处理时间,其中剪切速率为约10^6至10^8J/m^3。

[0167] 17.如实施方案11所述的方法,其中在约35℃至约100℃,优选约55℃至约75℃的温度下发生步骤(b)中从第一介质向第二介质的相转移。

[0168] 18.如实施方案11所述的方法,其中步骤(b)中的第二介质包含加工助剂和/或橡胶配混成分。

[0169] 19.如实施方案18所述的方法,其中所述加工助剂和/或成分选自偏苯三酸三辛酯(TOTM)、己二酸二辛酯(DOA)、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯、蓖麻油、环烷油、残余芳族萃取油(RAE)、经处理的馏分芳族萃取油(TDAE)、芳族油、石蜡油、巴西棕榈蜡、固化助剂、天然蜡、合成蜡和过氧化物固化剂。

[0170] 20.如实施方案11所述的方法,其中步骤(d)中的聚合物选自热塑性塑料、弹性聚合物、合成橡胶、天然橡胶、烃基聚合物及其共混物。

[0171] 21.如实施方案11所述的方法,其中步骤(a)中的聚合物包含选自如下的化合物:天然橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、氢化的丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、氟化聚合物和全氟聚合物。

[0172] 22.如实施方案11所述的方法,其中步骤(d)中最终的聚合物配制剂具有的填料含量每100份橡胶高于15份,优选每100份橡胶约20至约90份。

[0173] 23.如实施方案11所述的方法,其中步骤(d)中的高剪切配混设备对化合物采用10^6-10^8J/m^3的剪切力。

[0174] 24.如实施方案11所述的方法,其中所述高剪切配混设备选自切向型混合机、啮合型混合机、2辊磨机、压延磨机和螺杆型挤出机或其组合。

[0175] 25.如实施方案11所述的方法,其中步骤(a)中缠结的碳纳米管以约1重量%至约3重量%的碳纳米管的浓度存在于第一介质中。

[0176] 26.如实施方案11所述的方法，其中步骤(b)中缠结的碳纳米管以约10重量％至约30重量％的碳纳米管的浓度存在于第二介质中。

[0177] 27.如实施方案11所述的方法，其中步骤(d)中分散的碳纳米管以约0.25重量％至约0.5重量％的碳纳米管的浓度存在于最终的聚合物/分散的碳纳米管配制剂中。

[0178] 28.如实施方案27所述的方法，其中聚合物/分散的碳纳米管配制剂中的分散的碳纳米管是均匀分散的。

[0179] 29.如实施方案28所述的方法，其中聚合物/分散的碳纳米管配制剂中的分散的碳纳米管是离散的。

[0180] 30.如实施方案11所述的方法，其中步骤(a)中缠结的碳纳米管浸泡和/或搅拌持续约5分钟至约3小时的时间。

[0181] 31.一种形成耐磨橡胶/碳纳米管组合物的方法，包括以下步骤：

[0182] (a)在约25℃以上的温度下，将缠结的碳纳米管在包含至少一种水溶液的第一介质中进行浸泡和/或搅拌，

[0183] (b)将所述缠结的碳纳米管相转移至第二介质，

[0184] (c)在选定的剪切条件下和在约25℃以上的温度下进行混合，

[0185] (d)除去过量的或分离的水溶液，

[0186] (e)干燥油-纳米管溶液以形成干燥的液体浓缩物，和

[0187] (f)将所述干燥的液体浓缩物分散到至少一种橡胶中以形成最终的耐磨橡胶/分散的碳纳米管配制剂。

[0188] 32.如实施方案31所述的方法，其中步骤(f)通过在高于(c)中使用的剪切条件的剪切条件下混合来完成。

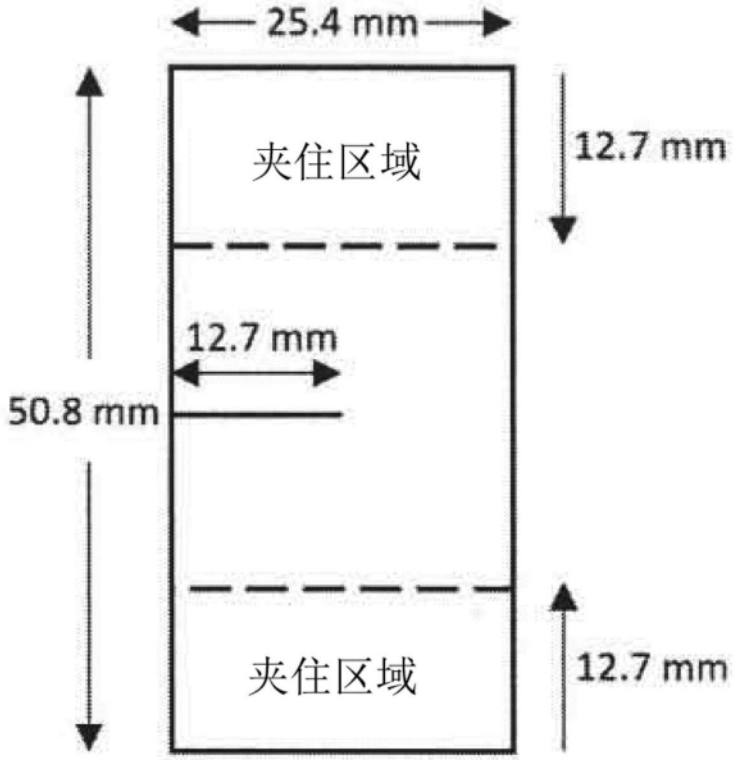


图1

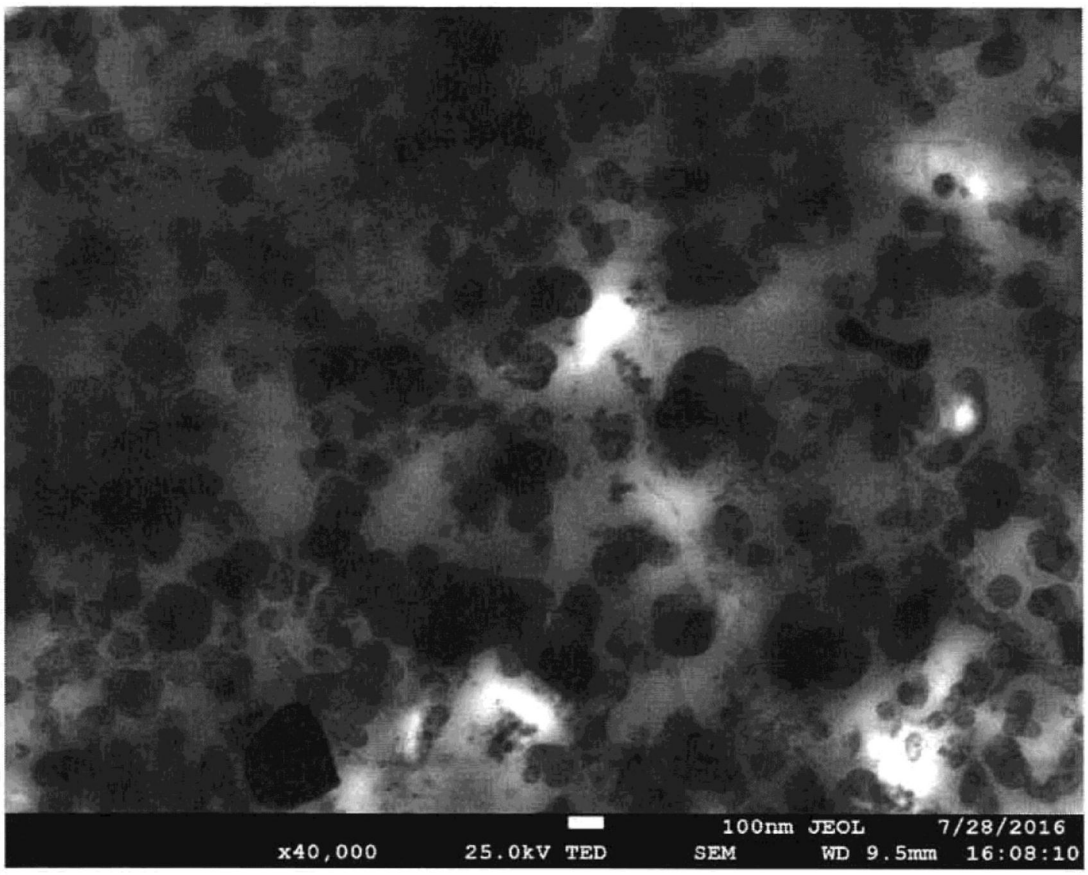


图2

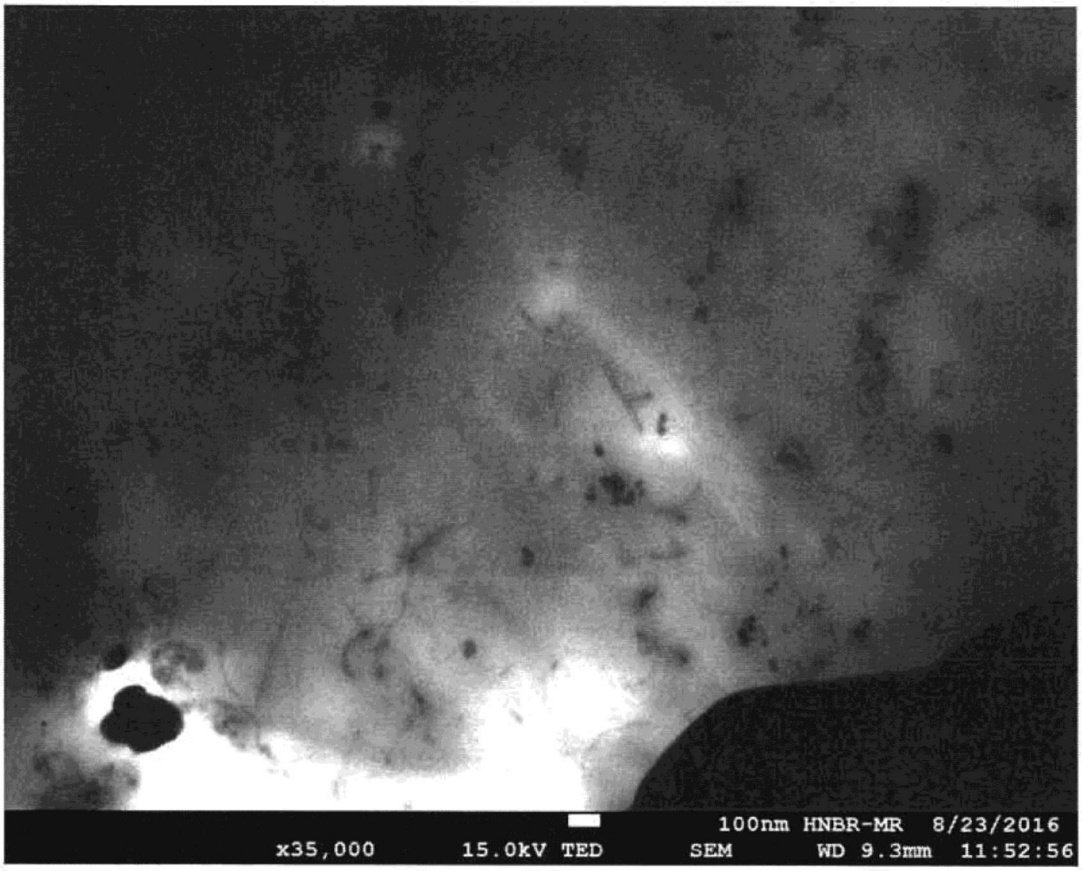

100nm HNBR-MR 8/23/2016
x35,000 15.0kV TED SEM WD 9.3mm 11:52:56

图3

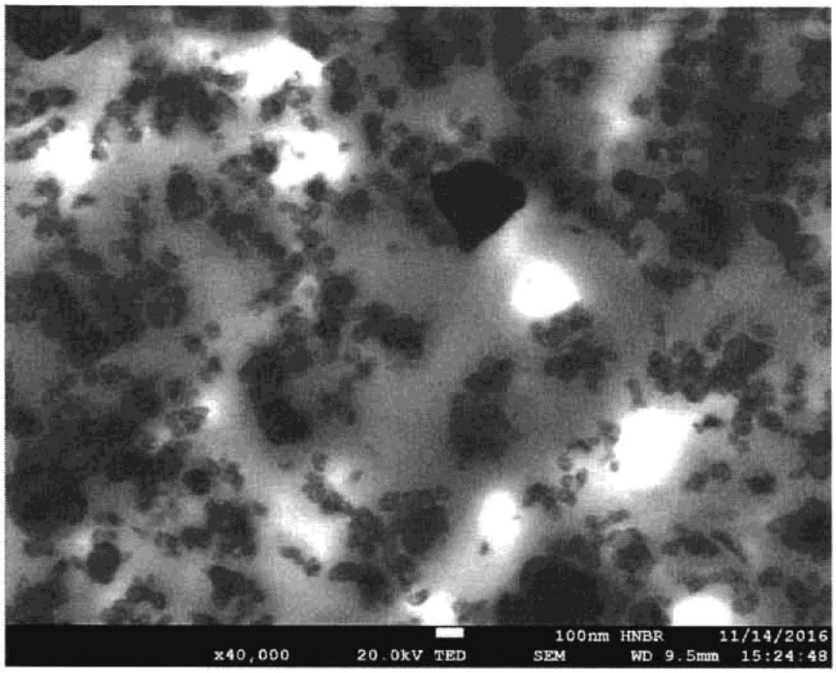

100nm HNBR 11/14/2016
x40,000 20.0kV TED SEM WD 9.5mm 15:24:48

图4

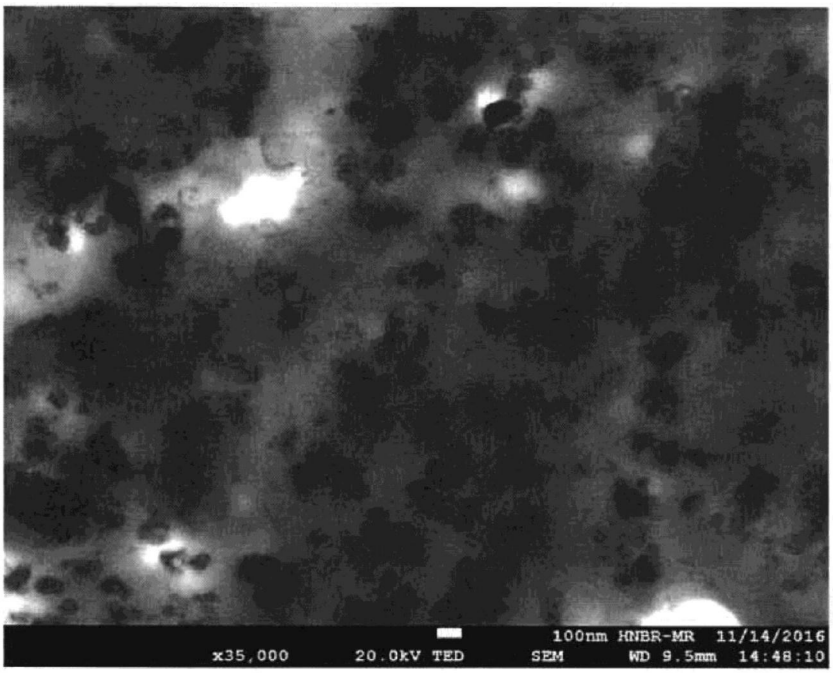


图5

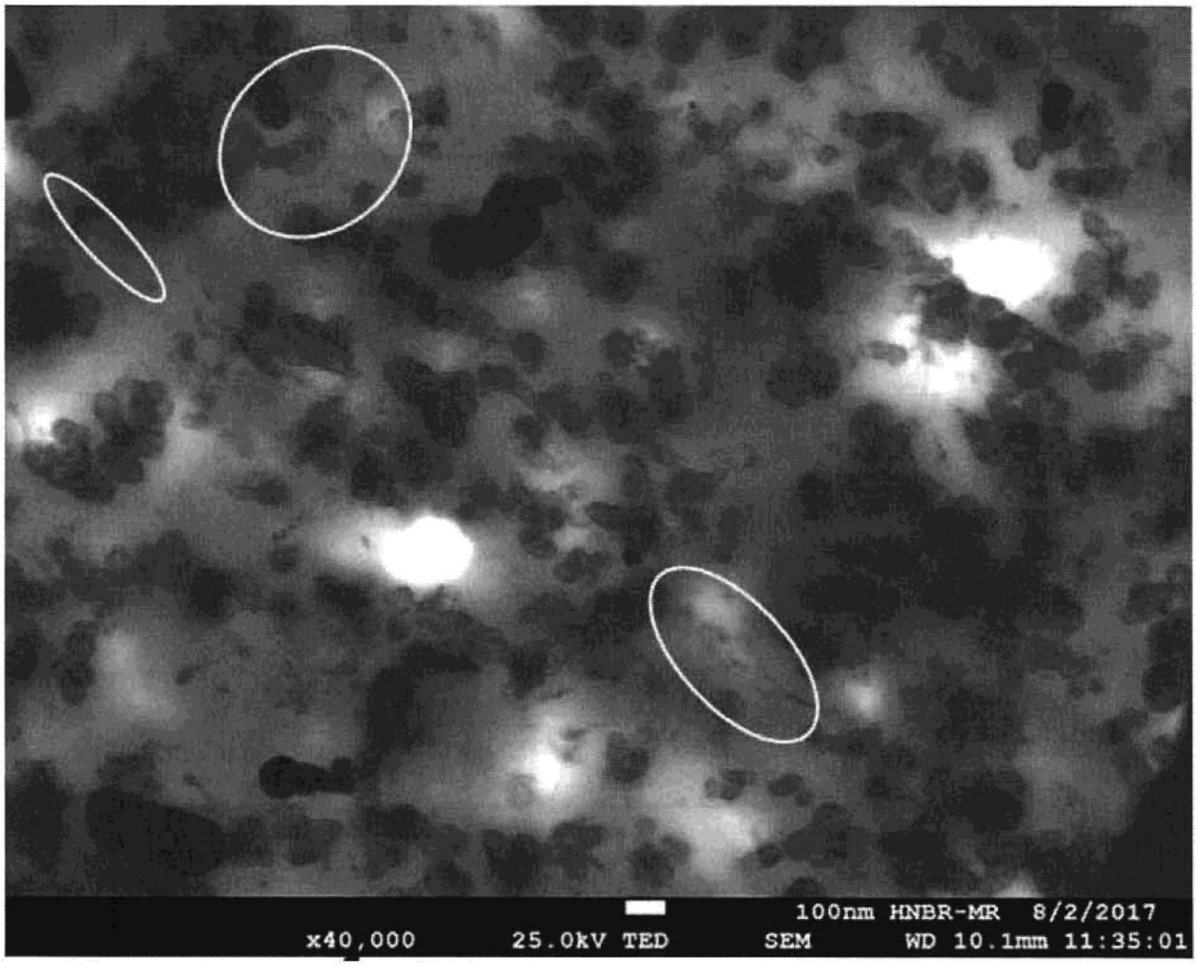


图6

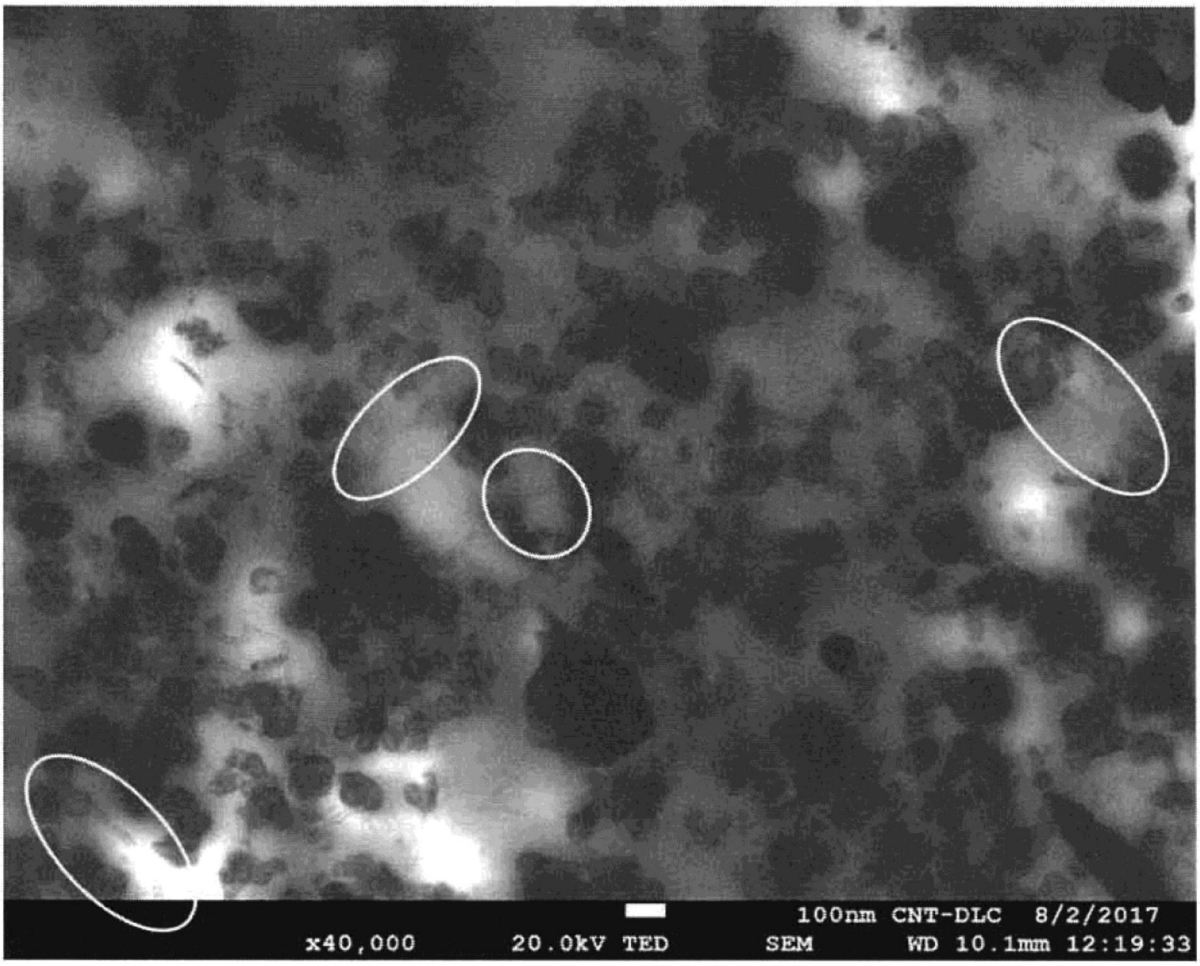


图7

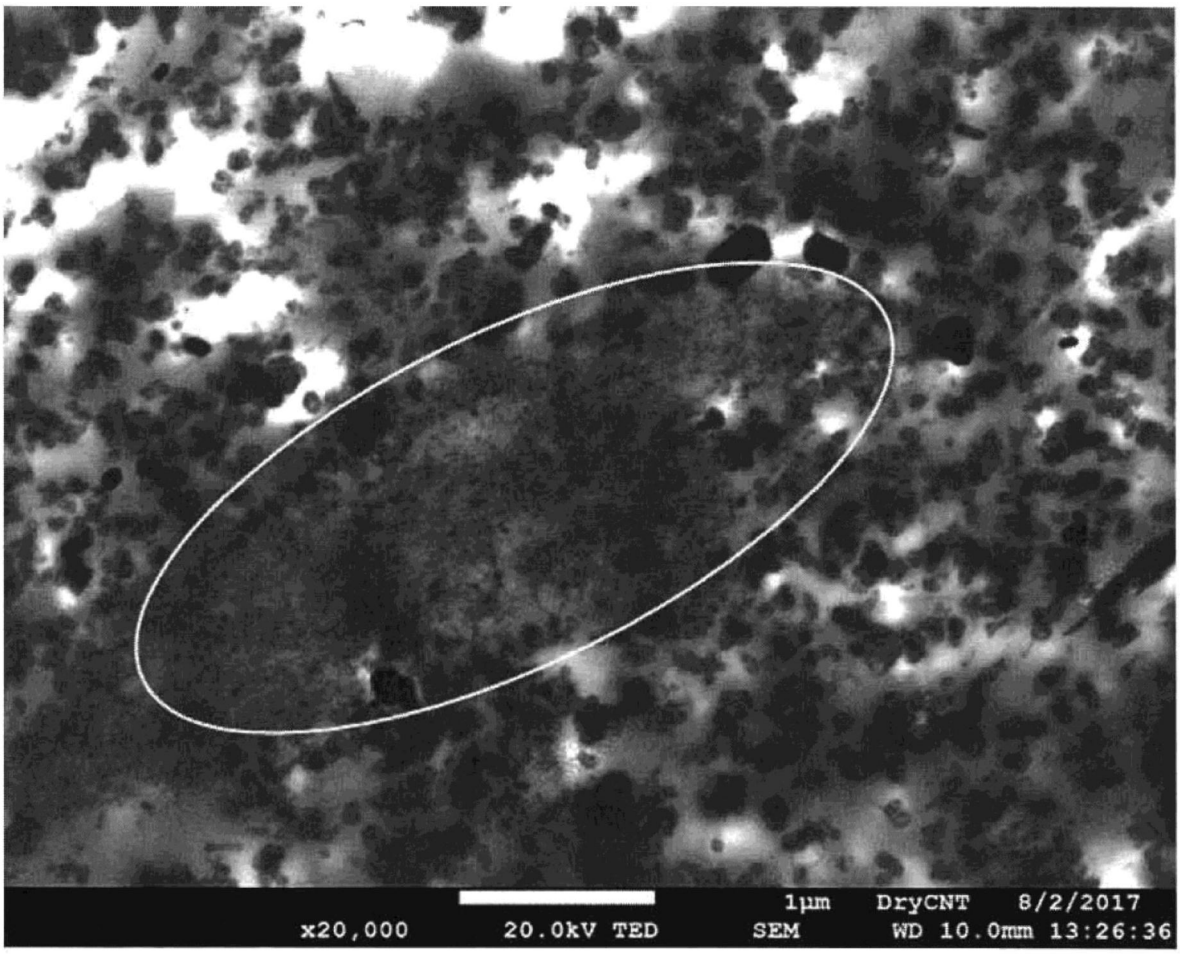


图8a

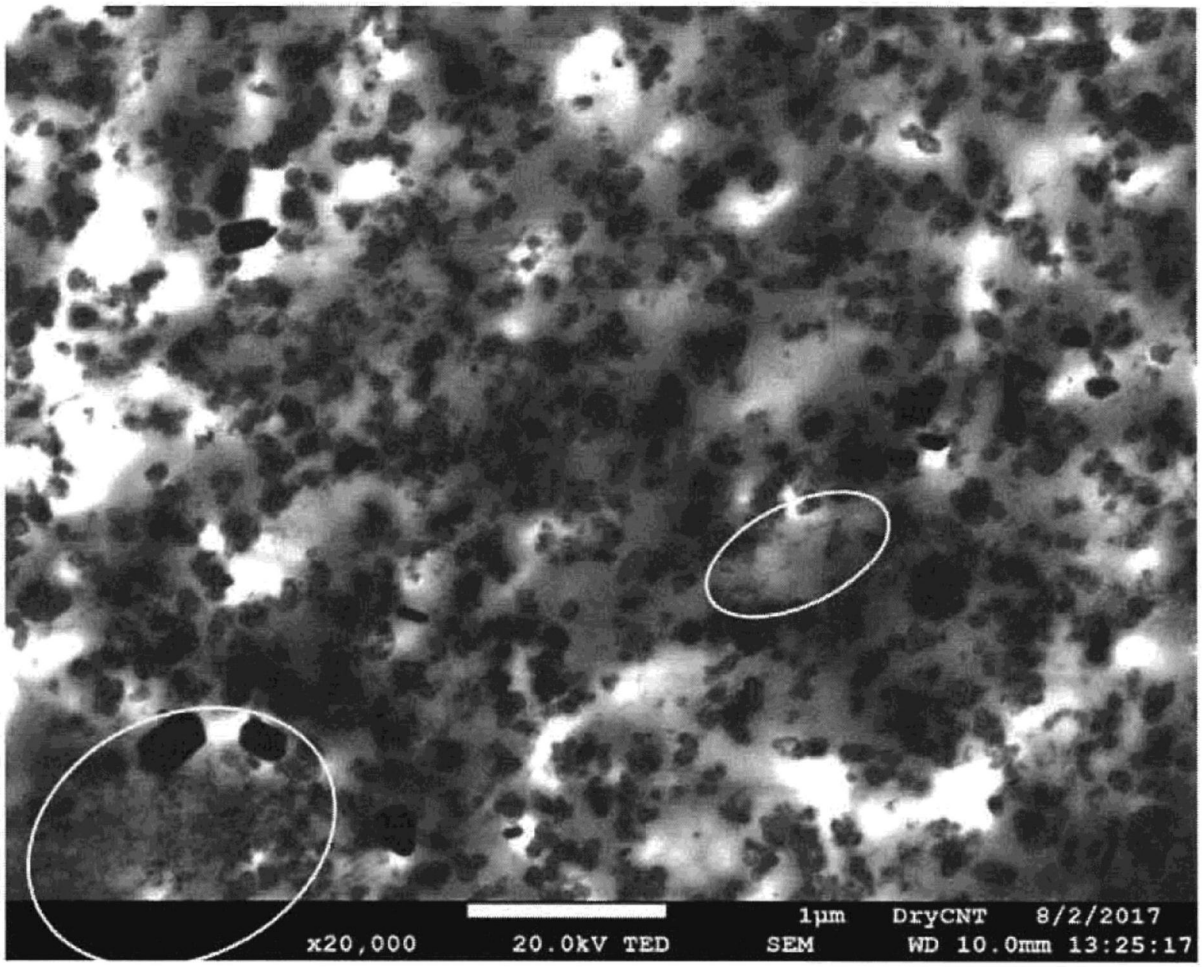


图8b

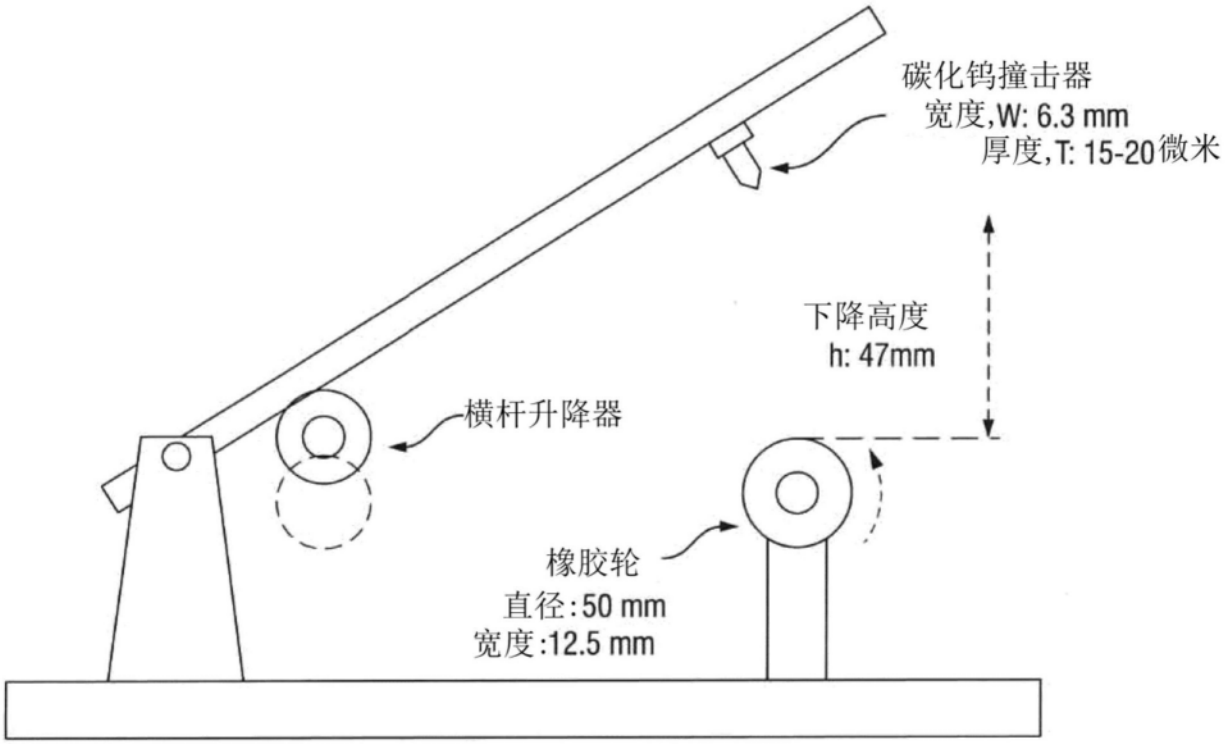

碳化钨撞击器
宽度,W: 6.3 mm
厚度,T: 15-20微米
下降高度
h: 47mm
横杆升降器
橡胶轮
直径:50 mm
宽度:12.5 mm

图9

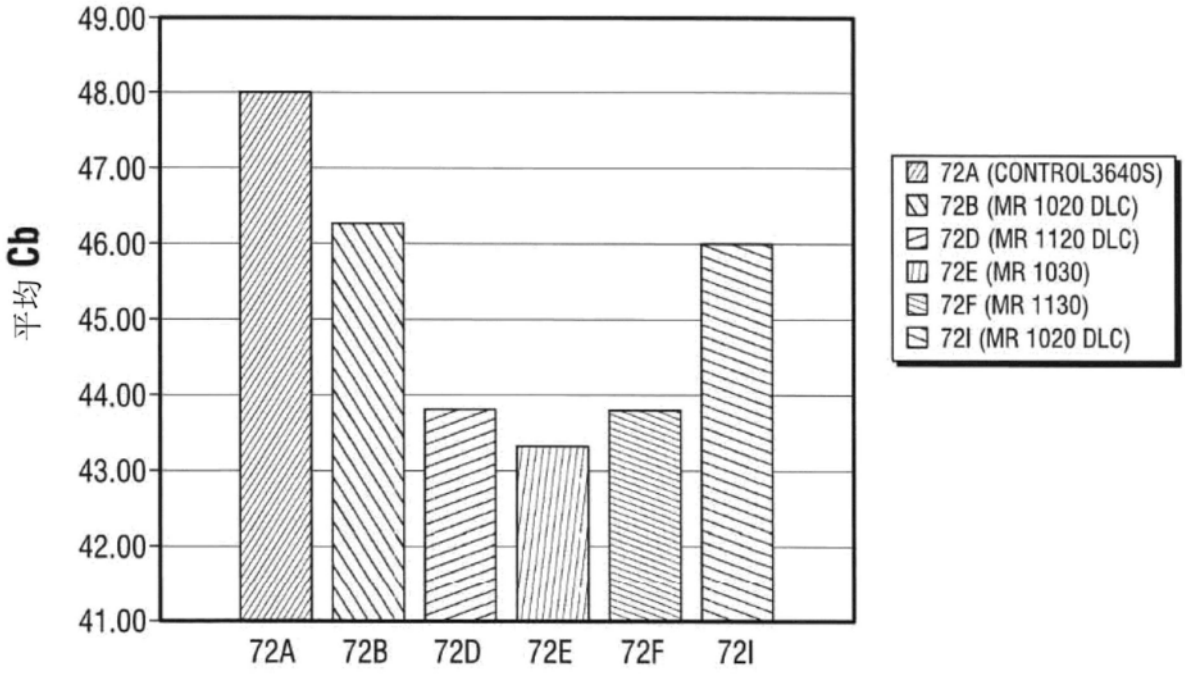

平均 Cb
49.00
48.00
47.00
46.00
45.00
44.00
43.00
42.00
41.00
72A
72B
72D
72E
72F
72I
72A (CONTROL3640S)
72B (MR 1020 DLC)
72D (MR 1120 DLC)
72E (MR 1030)
72F (MR 1130)
72I (MR 1020 DLC)

图10

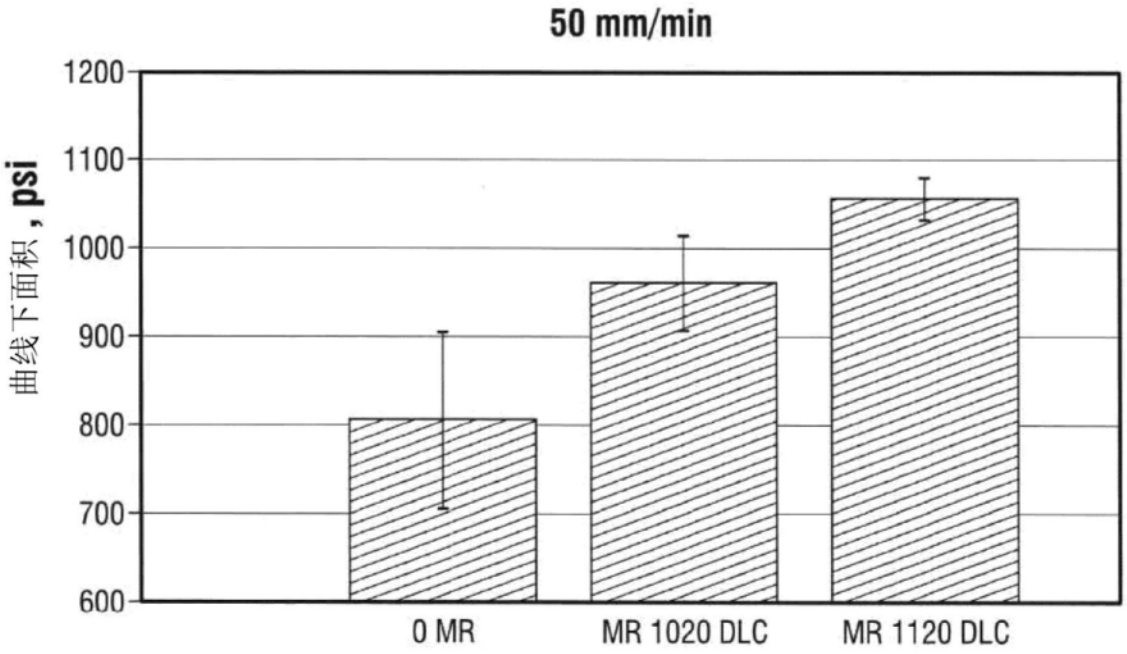

50 mm/min
曲线下面积, psi
1200
1100
1000
900
800
700
600
0 MR
MR 1020 DLC
MR 1120 DLC

图11

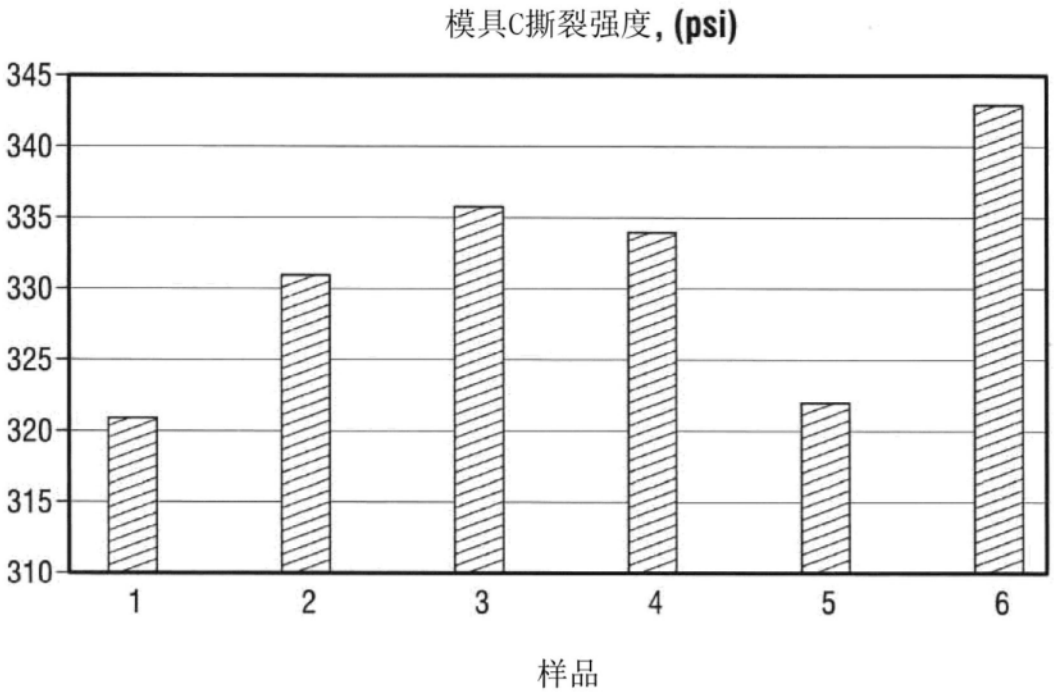

模具C撕裂强度, (psi)
345
340
335
330
325
320
315
310
1
2
3
4
5
6
样品

图12

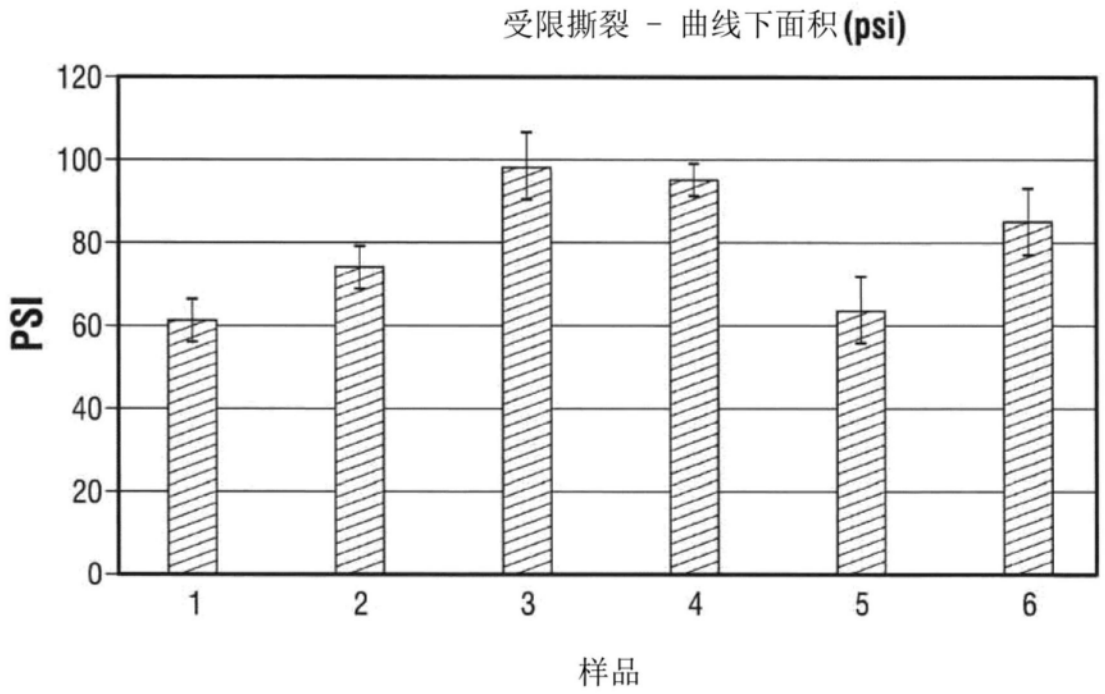

受限撕裂 - 曲线下面积(psi)
PSI
120
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
6
样品

图13

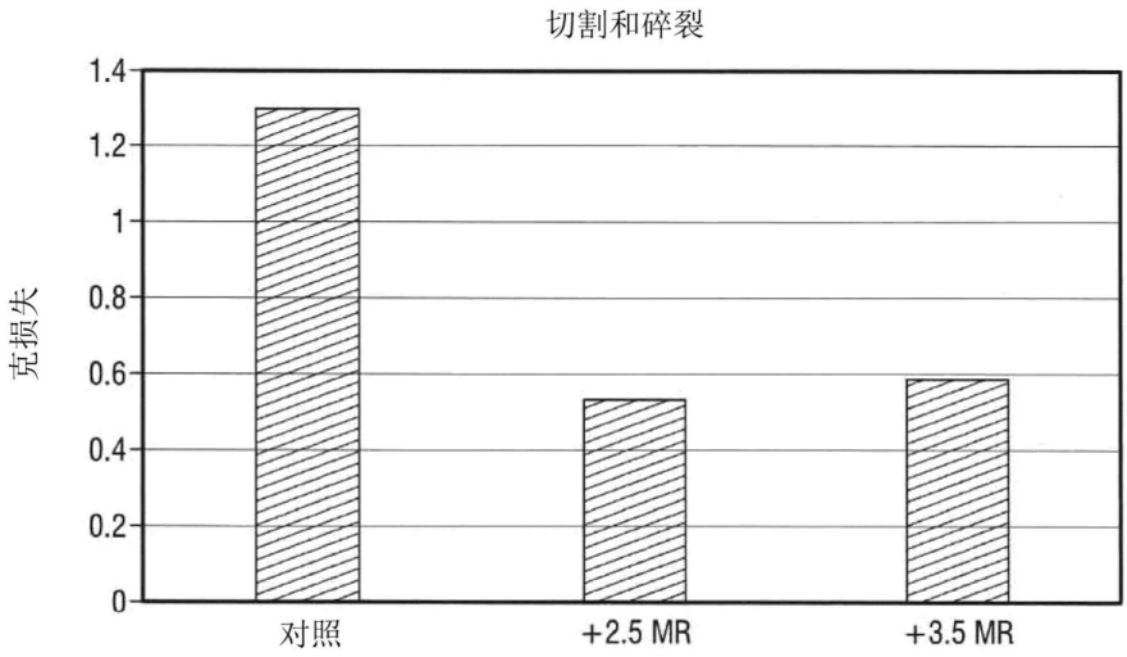

切割和碎裂
克损失
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
对照
+2.5 MR
+3.5 MR

图14