



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245716 B

(45) 授权公告日 2014.03.12

(21) 申请号 200980149600.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.10.09

C09C 1/56 (2006.01)

(30) 优先权数据

08166358.5 2008.10.10 EP

(56) 对比文件

JP 特开平 8-291295 A, 1996.11.05,

CN 101056821 A, 2007.10.17,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.06.10

G. Akovali, I. Ulkem. Some performance characteristics of plasma surface modified carbon black in the (SBR) matrix.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/063211 2009.10.09

《Polymer》. 1999, 第 40 卷 7417-7422.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/040840 EN 2010.04.15

审查员 童晓晨

(73) 专利权人 特密高股份有限公司

地址 瑞士博迪奥

(72) 发明人 拉宾·N·达塔 托尼·马休

威尔玛·K·迪尔克斯

奥克·G·塔尔玛

雅各布斯·W·M·诺尔德梅尔

托马斯·格伦贝格

尼科劳斯·普罗布斯特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

权利要求书2页 说明书14页 附图8页

(54) 发明名称

聚合物膜包覆的碳颗粒、生产及使用其的方法

(57) 摘要

本发明涉及包含等离子体包覆的富勒烯烟灰颗粒、制备其的方法、及其在聚合物掺混物中的应用。

1. 一种含有富勒烯烟灰碳颗粒的组合物,其特征在于所述富勒烯烟灰碳颗粒具有在核心碳颗粒上等离子体聚合的单体组成的包覆层。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于在所述核心碳颗粒上的所述等离子体聚合的单体的层厚度在3-9nm的范围内。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述聚合的单体的层代表所述核心颗粒的质量的1.0-30%。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其特征在于所述碳颗粒的表面能小于 $65.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其特征在于所述组合物的电阻率高于 0.40hm. cm 。
6. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述核心碳颗粒是通过高温等离子体利用石墨或其他碳的同素异形体作为前体产生的富勒烯烟灰颗粒。
7. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述核心碳颗粒是通过射频(RF)等离子体利用炭黑、石墨或其他碳的同素异形体作为前体产生的富勒烯烟灰颗粒。
8. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述核心碳颗粒是通过燃烧法、电弧法或通过激光烧蚀产生的富勒烯烟灰颗粒。
9. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其特征在于所述聚合的单体的层由聚合的烃单体组成。
10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述单体包含至少一个碳-碳双键。
11. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述等离子体聚合的单体的层是通过在所述核心碳颗粒表面上的单体的等离子体聚合的方法制备的。
12. 根据权利要求2所述的组合物,其特征在于所述聚合的单体的层代表所述核心颗粒的质量的1.0-30%。
13. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述聚合的单体的层代表所述核心颗粒的质量的1.5-20%。
14. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述聚合的单体的层代表所述核心颗粒的质量的1.5-8.0%。
15. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述聚合的单体的层代表所述核心颗粒的质量的少于20%。
16. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其特征在于所述碳颗粒的表面能小于 $60.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 。
17. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其特征在于所述碳颗粒的表面能小于 $57.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 。
18. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述单体为乙炔。
19. 一种用于制备根据权利要求1-18中任一项所述的组合物的方法,其特征在于在所述核心颗粒上对等离子体可聚合单体进行等离子体聚合。
20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述等离子体聚合在流化床等离子体聚合反应器中实施。
21. 一种掺混物,包含根据权利要求1-18中任一项所述的组合物、以及一种或更多种

聚合物。

22. 根据权利要求 21 所述的掺混物,其中所述聚合物是天然或合成的弹性体。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的掺混物,其特征在于所述最终电阻率在 10^3 和 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 之间的范围内。

24. 根据权利要求 21 或 22 所述的掺混物,其中所述等离子体包覆的富勒烯烟灰用于使彼此具有低亲和力且与所述碳填料的亲和力不同的聚合物相容。

25. 根据权利要求 21 所述的掺混物,其中所述聚合物选自由天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、或乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组。

聚合物膜包覆的碳颗粒、生产及使用其的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有等离子体包覆的富勒烯烟灰颗粒 (fullerenic soot particles) 的组合物、制备其的方法、及其在聚合物掺混物中的应用。

背景技术

[0002] 炭黑被用作添加到聚合物、热塑性塑料和橡胶中的导电性添加剂。聚合物 / 炭黑复合物通常显示出非常典型的渗透行为 (percolation behavior)。复合物的电阻率如图 1 所示的曲线。

[0003] 如图 1 所示, 将炭黑添加到聚合物复合物中, 到某一水平, 对 DC 电阻率没有任何作用, 然后突然电阻率下降至低水平并且接下来只非常慢地变化, 这是本领域中众所周知的现象。选作填料的炭黑类型通常只对达到渗透作用所需要的浓度有影响, 而得到的聚合物 / 炭黑掺混物的电导率保持在恒量水平, 而不管添加的作为填料的炭黑的类型。在一些应用中, 不需要导电聚合物, 并且填料应该只用作不导电聚合物的抗静电改性剂 (antistatic modifier)。

[0004] 炭黑通常也用作弹性体 (橡胶) 掺混物中的填料。这种橡胶掺混物在例如轮胎工业中非常重要。由于不同橡胶对压力具有不同类型响应, 将所选择的橡胶掺混, 从而满足相互矛盾的一组特性 (contradictory set of properties), 即, 出产具有所需要的特性的橡胶产品。掺混也改进了橡胶的可加工性, 并且可总体减小生产成本。

[0005] 橡胶很少以纯的形式使用。通常其与增强填料 (reinforcing fillers)、非增强填料、增塑剂 (plasticizer)、加工助剂 (process aids)、抗氧化剂 (antioxidants) 和硫化成分 (vulcanization ingredient) 掺混, 从而提供需要的物理特性并产生最佳的硫化水平。相反, 热塑性塑料与少量的配料掺混, 例如填料、稳定剂和加工助剂, 并且在高于其熔点的温度或玻璃转变温度加工。

[0006] 实际上, 炭黑是橡胶工业中用于改进橡胶的机械和动力特性的最重要的活性填料之一。这些填料在橡胶基质中的性质非常不同, 主要因为其表面特征不同。填料的表面特征对于湿润行为 (wetting behavior)、与橡胶基质的相互作用、在基质中的再聚合作用 (reagglomeration) 等具有重要影响。

[0007] 通常用炭黑填料遇到的一个问题是, 常规炭黑的表面能正常高于各种弹性体, 像苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR)、丁二烯橡胶 (BR) 和乙烯 - 丙烯 - 二烯橡胶 (EPDM)。由于填料和橡胶间具有大的表面能差异, 填料 - 填料相互作用增加, 其反过来对掺混中得到分散状态的稳定具有负面的影响。减小对各种类型橡胶的表面能和化学反应, 可帮助与这些填料相容。

[0008] 为了改性炭黑颗粒的表面能和特性, 尝试用聚合物层包覆炭黑颗粒。在表面产生聚合物膜导致改变的接触阻力 (contact resistance) 和接触容量 (contact capacity)。换句话说, 与含有未改性的炭黑填料的聚合物或掺混物相比, 利用聚合物包覆炭黑的聚合物 / 炭黑掺混物显示出增加的 DC 电阻率, 因为电子会通过粒子附加的表面聚合物层穿过, 从而

与周围的填料颗粒或聚合物相互作用。

[0009] 炭黑通过聚合的表面改性在本领域中是普遍已知的。本领域中描述了通过常规聚合反应（在适合的溶剂中溶解单体、用炭黑颗粒接触单体溶液和可能的添加剂、和随后的溶剂蒸发（主要通过加热），从而在颗粒表面形成聚合物层）聚合炭黑。例如，在 Tokai Carbon KK 的日本公开未审查申请 No. 1996-291295 (JP 08291295A) 中描述的，在溶剂存在的情况下，在含炭黑的富勒烯烟灰表面沉积环氧树脂或酚树脂。

[0010] 然而，常规聚合有许多缺点，例如需要应用加热获得在表面上的层的固定、并且在最终产物中存在不想要的用于完成聚合的残留溶剂或其他添加剂。

[0011] 等离子体聚合作为对金属、聚合物和粉体的表面改性技术出现。等离子体聚合不同于常规聚合过程。由等离子体聚合和常规聚合形成的聚合物通常在化学组成中不同，化学和物理特性也不同，甚至用于聚合的单体相同。等离子体聚合物的这个独特性由聚合物形成过程的反应机制产生。

[0012] 该技术涉及单体分子的电场轰击，由此产生活性单体种类，然后其与表面反应，从而在基底上形成膜。因此，基底的表面特性显著改变。通过选择适合的单体，基底即可制成疏水的又可制成亲水的。等离子体聚合可在周围温度下实施，并且该过程不需要任何溶剂，使其为清洁的过程。

[0013] 炭黑表面已知由石墨面（位点 I）、无定形碳（位点 II）、晶体边缘（位点 III）、和裂缝状腔（位点 IV）组成。与石墨结构关联的导电电子对与这些位点关联的能量的量起着重要作用。最近，Schröder 等人 [1] 通过分析各种分子的吸附等温线，定量了炭黑表面这些位点的不同能量。根据他们的分析，特别是炭黑表面的晶体边缘（III）和裂缝状腔（IV）是高的 π -电子浓度的位点（参见图 2）。这些位点对于橡胶-填料和填料-填料的相互作用最重要。与石墨结构关联的导电电子对于与这些位点关联的能量的量起着重要作用。

[0014] 而且，炭黑的表面也由功能基团覆盖，例如羧基、苯基、内酯基和醌基（参见图 3）。这些优选地位于石墨基表面的边缘或晶体边缘。

[0015] 当炭黑暴露于等离子体，可发生下面的过程：

[0016] 石墨面的 C-C 键断裂。

[0017] 由于这些 C-C 键的断裂，在石墨面上产生自由基 (radical)。然而，共振使该石墨结构稳定。一旦自由基产生，其会重新形成键并且返回其稳定状态。

[0018] C-O 键和其他功能基团的断裂位于晶体边缘。一旦位于晶体边缘的 C-O 键或其他功能基团断开，单体活性体就可与这些位点连接，这是更为有利的。

[0019] 单体活性体的成功连接只发生在产生晶体边缘的位点，即在功能基团的键断裂产生的位点。对于炉炭黑，在表面上这些活性位点 (II-IV) 的浓度在 5-20% 间变化，并且其他 95-80% 贡献来自石墨面。具有较高表面积和较低颗粒尺寸的炉炭黑具有更多百分数的这些能量位点（位点 II-IV）。由于表面积减少并且颗粒尺寸上升，因此这些位点的百分率减小。

[0020] 等离子体聚合的范围，作为像炭黑和二氧化硅的填料的表面改性技术应用于橡胶中是最近发展的。Nah 等人 [2] 报道了对二氧化硅的等离子体聚合及其对橡胶特性的影响。Akovali 等人 [3] 和 Tricas 等人 [4,5] 报道了通过等离子体聚合的炭黑的改性。用于该过程的单体是丙烯酸、苯乙烯和丁二烯。他们的发现得到该结论，即用包覆层覆盖炭黑表面所

有位点,成功地改性了炭黑。Kang 等人 [6] 也对通过等离子体聚合的炭黑改性进行报道,并且得出结论可能控制表面特性。

[0021] 然而,发现不是对所有类型的炭黑都能够成功地进行等离子体聚合,并且与二氧化硅相比,大多数炭黑只包覆非常低的量的等离子体聚合物,这导致其表面特性的变化不充分(例如,参见 Mathew 等人 [7])。观察到的其他问题是,包覆颗粒的等离子体聚合物的均匀性低、处理时间长和对各种类型的炭黑的重复性差。参考文献:

[0022] [1]A. Schröder, PhD Thesis, University of Hannover, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover Germany, (2000)

[0023] [2]C. Nah, M. Y. Huh, J. M. Rhee, and T. H. Yoon, Polym. Int. 51, 510, (2002)

[0024] [3]G. Akovali and I. Ukem, Polymer 40, 7417 (1999)

[0025] [4]N. Tricas, E. Vidal-Escales, S. Borros, and M. Gerspacher, 16th Conference of International Society of Plasma Chemistry, Taormina, Italy (2003)

[0026] [5]N. Tricas, S. Borros and R. H. Schuster, Proceedings of the Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover Germany, (2004)

[0027] [6]Y. C. Kang and W. J. van Ooij, Proceedings ACS Rubber Div. Fall Meeting, Cincinnati, Paper 67 (2006)

[0028] [7]T. Mathews, R. N. Datta, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, W. J. van Ooij, Plasma Chem Plasma Process, 28, 273-287 (2008)

[0029] 考虑本领域现状,仍存在对表面改性炭黑组合物的需要,其可通过等离子体聚合技术成功地且可重复地制备。

发明内容

[0030] 本发明人出人意料地发现,当将富勒烯烟灰的碳颗粒利用在等离子体聚合过程中时,该过程能够可靠地实施且具有良好的效率,使得等离子聚合的炭黑组合物具有良好的特性,优于通过常规聚合技术获得的产物。而且,可以发现,等离子体聚合条件的改性允许例如产物的电阻率/电导率的特性被调整,从而在广泛范围得到期望的组合物的特性。在本发明的上下文中,这种组合物被称为等离子体包覆的富勒烯烟灰或 PCFS。

[0031] 在一个实施例中,本发明提供包含富勒烯烟灰的碳颗粒的组合物,其特征在于富勒烯烟灰的碳颗粒具有在核心碳颗粒上由等离子体聚合单体组成的包覆层。

[0032] 在某些实施例中,该 PCFS 组合物的特征在于,聚合的单体层表示颗粒质量的 1.0-30%,优选地 1.5-20%,或更优选地 1.5-8.0%。聚合的单体层的质量通过热解重量分析方便地确定。

[0033] 在进一步的实施例中,PCFS 组合物的特征在于,碳颗粒的表面能低于 65.0mJ/m^2 ,或低于 60.0mJ/m^2 ,或低于 57.0mJ/m^2 。在其他实施例中,该 PCFS 组合物的特征在于其电阻率高于 $0.40\text{hm}\cdot\text{cm}$ 。

[0034] 在进一步的实施例中,PCFS 组合物的特征在于,核心碳颗粒是通过高温等离子体利用石墨或其他碳的同素异形体作为前体产生的富勒烯烟灰颗粒。在其他实施例中,该组合物的特征在于核心碳颗粒是通过射频 (RF) 等离子体利用炭黑、石墨或其他碳的同素异形体作为前体产生的富勒烯烟灰颗粒。可替换地,该核心碳颗粒是通过燃烧过程或通过电

弧法或激光烧蚀法产生的富勒烯烟灰颗粒。

[0035] 在某些实施例中,聚合的单体层由聚合的烃单体组成,其中该单体包含至少一个碳-碳双键。在具体的实施例中,该单体为乙炔。

[0036] 通过在富勒烯烟灰的核心碳颗粒的表面上单体的等离子体聚合过程,可获得本发明的 PCFS 组合物。

[0037] 因此,本发明的另一方面是提供如上所述的 PCFS 组合物的制备方法,其特征是在等离子体聚合反应器中通过对富勒烯烟灰的核心碳颗粒上实施单体的等离子体聚合。

[0038] 在本发明的另一个方面,提供的掺混物包含如上所述的 PCFS 组合物、和一种或更多种聚合物。在某些实施例中,该聚合物是天然的或合成的弹性体,优选地从由天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、或乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组中选择。

[0039] 在本发明这个方面的某些实施例中,该掺混物的特征在于,最终电阻率在 10^3 和 10^{13} Ohm. cm 之间的范围内。任何情况下,与含有非聚合的碳颗粒的组合物相比,甚至与具有其他类似组分的组合物相比,包含本发明提供的 PCFS 组合物的掺混物的特征是具有较高的电阻率。

[0040] 在本发明的另一个方面中,掺混物中等离子体包覆的富勒烯烟灰用于使彼此具有低亲和力且不同于碳填料的亲和力的聚合物相容。

附图说明

[0041] 图 1 示出聚合物/炭黑组合物的电阻率曲线。

[0042] 图 2 示出炭黑微结构中的能量位点 I-IV 的属性。

[0043] 图 3 示出炭黑表面上的功能基团。

[0044] 图 4 示出适合于本发明的过程的竖直的等离子体反应器的示意图。

[0045] 图 5 示出在碳颗粒上等离子体聚合乙炔之前和之后,碳颗粒的 TGA 温谱图。

[0046] 图 6 示出包覆的与未包覆的富勒烯烟灰样品的电阻率。

[0047] 图 7 示出在各个富勒烯烟灰的加入量 SBR 中的 Payne 效应。

[0048] 图 8 示出在各个富勒烯烟灰的加入量 NBR 中的 Payne 效应。

[0049] 图 9 示出在各个富勒烯烟灰的加入量 EPDM 中的 Payne 效应。

[0050] 图 10 示出不同橡胶中 Payne 效应减小的百分率。

[0051] 图 11 示出具有 40phr 等离子体包覆的富勒烯烟灰的 SBR 的压力-应变曲线。

[0052] 图 12 示出具有 40phr 等离子体包覆的富勒烯烟灰的 NBR 的压力-应变曲线。

[0053] 图 13 示出具有 40phr 等离子体包覆的富勒烯烟灰的 EPDM 的压力-应变曲线。

具体实施方式

[0054] 本发明的一个目标是提供可靠的且方便的方法,从而通过等离子体聚合过程改性碳颗粒表面,以在各种应用包括抗静电不导电聚合物或橡胶和橡胶掺混物应用的表面上沉积聚合物层。该技术涉及等离子体聚合,其涉及单体分子的电场轰击,由此产生活性单体,然后这些单体与富勒烯烟灰 (FS) 的碳颗粒表面反应,从而在整个基底上形成膜。由于这个改性,FS 基底的表面特性显著变化。通过选择合适的单体,基底可制成疏水的或亲水的。通过本发明的方法获得的 PCFS 组合物可用作例如轮胎中的填料。

[0055] 出人意料的是,发现当富勒烯烟灰碳颗粒用于等离子体聚合方法时,可达到组合物的表面特性的变化比常规炭黑颗粒观察到的快。例如,包含常规炭黑颗粒的组合物需要在乙炔等离子体中处理 4 小时,从而达到与在乙炔等离子体中一小时用富勒烯烟灰碳颗粒组合物获得的表面应变相同的值(参见图 2)。

[0056] 富勒烯烟灰

[0057] 本文使用的术语“富勒烯烟灰”应理解为相当于“包含来自富勒烯生产和碳纳米结构生产的残留物的碳”,并且意味着残留物包含很大部分的富勒烯型纳米结构。富勒烯型碳化化合物的比例通过 5 元或 6 元碳环的存在确定,5 元或 6 元碳环的存在导致在炭黑表面上碳的弯曲层。这里富勒烯型碳纳米结构的比例通常接近 100%,但是可以更少。决定性因素是需要允许引起炭黑特性的重要变化的功能化。该比例优选从 80%至 100%。然而,这个优选的比例可随应用变化。

[0058] 基本上,任何一个富勒烯产生和 / 或碳纳米结构产生的已知方法适合获得含碳残留物。来自其他方法的炉炭黑或炭黑也适合,只要在表面上存在富勒烯型残留物。

[0059] 根据一个优选的实施例,含碳残留物经由通过电弧、激光、或太阳能的方法的碳电极烧蚀(ablation)获得。Journet, C. 等人在 Nature 388(1997),756 中描述通过电弧烧蚀的方法。例如在 Thess, A. 等人在 Science 273(1996),483 中描述适合碳的激光烧蚀和含碳残留物产生的方法。Ivanov 等人在 Chem Phys. Lett. 223,329(1994) 中进一步描述适合使用烃通过化学气相沉积产生含碳残留物的方法。台湾专利申请 No. 93107706 中描述使用等离子体技术的另一个生产方法,并且 Fields 等人的美国专利 No. 6,077,401 中描述了含碳残留物产生的适合太阳能的方法。

[0060] 含碳残留物可通过烃不完全燃烧获得。举例而言,在燃烧中观察到富勒烯产生源自预混的苯 / 乙炔(Baum 等人, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96(1992),841-847)。适合含碳残留物产生的燃烧的烃的其他实例为乙烯、甲苯、丙烯、丁烯、萘或其他多环芳香烃,特别是石油、重油和焦油、和其他类似能够使用的。也可能使用源自碳、源自主要包含烃的角叉菜和生物质的材料。然而,其也可包含其他元素,例如氮、硫和氧。US 5,985,232 描述了特别优选的烃燃烧法。

[0061] 根据另一实施例,含碳残留物可通过在沿富勒烯的热等离子体中处理碳粉末获得。作为一种选择,含碳残留物可通过在惰性或至少某种程度惰性气氛中浓缩碳获得。

[0062] 举例而言,EP 0682561A1 描述了碳在等离子体气体中变换的过程。富勒烯和碳纳米管同样可通过这个方法产生。

[0063] 含碳残留物优选地通过下面的步骤产生,优选地以这个顺序:

[0064] • 用电能产生等离子体。

[0065] • 将碳前体和 / 或一种或更多种催化剂和载体等离子体气体引入反应区域。如果合适,这个反应区域是在承受高温的气密容器中。

[0066] • 碳前体在这个容器中在非常高的温度下,某种程度地蒸发,优选地在 4000°C 或更高的温度下。

[0067] • 载体等离子体气体、蒸发的碳前体和催化剂通过喷嘴,该喷嘴的直径缩窄、或加宽,无论如何,在等离子体气体流向上仍然保持恒定。

[0068] • 载体等离子体气体、蒸发的碳前体和催化剂通过喷嘴进入成核、生长和淬火的淬

火区域 (quenching zone)。这个淬火区域通过经空气动力和电磁力产生的流动条件操作,以防止任何起始物料或从淬火区域进入反应区域的产物明显的返回。

[0069] • 淬火区域中的气体温度空控制在从这个区域上部的约 4000°C 到这个区域下部的约 800°C。

[0070] • 使用的碳前体可以是固体碳材料,其涉及下面材料中的一种或多种:炭黑、乙炔黑、热裂法炭黑、石墨、焦炭、等离子体碳纳米结构、热解碳 (pyrolytic carbon)、碳气凝胶 (carbon aerogel)、活性碳或任何想要的其他固体碳材料。

[0071] • 作为一种选择,使用的碳前体可以是烃,优选地由下面的一种或更多种组成:甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、重油、废油、或高温分解的燃料油或任何其他想要的液体碳材料。碳前体也可以是任何有机分子,例如植物油脂,如菜籽油。

[0072] • 产生碳前体和 / 或产生等离子体的气体包括并由下面气体中的一种或更多种组成:氢气、氮气、氩气、氦气、或任何想要的其他不含碳亲和力的纯的气体,优选地不含氧。

[0073] 关于其他方法变化,参考 W0 04/083119,其公开内容全部结合于此。

[0074] 在优选的实施例中,该碳前体选自炭黑、石墨、另一个碳同素异形体或其掺混物。

[0075] 可替换地,功能化的富勒烯烟灰可用于本发明的目的。从国际专利申请 W02006/114419 中已知,功能化反应可在富勒烯烟灰产生过程中或之后实施,并且由此获得的功能化的富勒烯烟灰也包含在本文所使用的术语“富勒烯烟灰”中。

[0076] 这里功能化反应涉及下面的反应中的一种或更多种:

[0077] • 残留物的羟基化作用,优选地通过氧化剂,该氧化剂特别优选为高锰酸钾。

[0078] • 残留物与氨水反应,获得氨基。

[0079] • 残留物与烷基或芳基胺反应。

[0080] • 残留物与臭氧反应,形成臭氧化物,并且随后形成羰基化合物。

[0081] • 用卤化剂处理残留物,该卤化剂优选地为氯或溴。

[0082] • 对残留物进行环加成反应。

[0083] • 对残留物进行格里纳德反应 (Grignard reaction)。

[0084] • 氢化残留物。

[0085] • 对残留物进行电化学反应。

[0086] • 对残留物进行狄尔斯-阿尔德反应 (Diels-Alder reaction)。

[0087] • 形成供体-受体分子复合物。

[0088] 除了上述反应的其他适合的功能化反应是任何一个从与富勒烯关联的现有技术已知的。

[0089] 等离子体聚合的方法

[0090] 通常,根据本发明的等离子体聚合可在任何适合的等离子体反应器中实施。技术人员已知各种类型的等离子体反应器。在本发明的一个实施例中,等离子体聚合在射频 (RF) 等离子体竖直反应器中进行。图 4 中示出这个反应器的示意图。

[0091] 在一个具体的实施例中,反应器由附着至长的管状区域的圆底烧瓶组成。等离子体在 13.56MHz 射频 (RF) 等离子体发生器 (MKS-ENI ACG 3B) 的辅助下产生。通常,使用 80-250 瓦特的功率输出 (参见表 I 和 V)。这连接到自动阻抗匹配单元 (MKS MWH-5),其顺次连接到缠绕在反应器的长管状区域上的铜线圈。粉体保持在腔室的底部并且在磁力搅拌

器的帮助下搅拌,以便粉体颗粒均匀地暴露在等离子体中。该系统抽空至压力 30mTorr。该单体在稳流条件下被注入反应腔室。通过质量流量控制器 (MKS-1179A) 监控单体流,并通过温度调节电容压力计 (MKS-627B) 监控系统压力。由于想要得到单体压力,应用 RF 功率。

[0092] 例如 Tororovic-Markovic B., Markovic S., Mohai I., Karoly Z., Gal L., Föglein K., Szabo P. I., Szepvöglyi J. 在 Chemical Phys. Letters, 2003, vol. 378, no 3-4, pp. 434-439 中描述了用于产生富勒烯烟灰的 RF 热等离子技术。

[0093] 在等离子体聚合方法中,单体分子从电子、离子、和自由基中获得高能量,并且片段化为活化的小碎片,在一些情形中片段化为原子。这些活化的片段重组,有时伴随着重新排列,并且该分子在气相中或在基底表面上生长成大分子量的分子。重复活化、片段化、和重新组合导致聚合物形成。在常规的聚合中,该单体分子通过化学反应链接到一起,而单体的化学结构没有任何改变。因此,通过传统聚合形成的聚合物的化学结构通过单体结构很好预测。相反,在等离子体聚合的情形中,聚合物的结构不能从单体的结构清楚的预测。

[0094] 在极端情形中,起始分子片段化成原子,并重建成大分子。因此,形成的聚合物链的顺序和化学结构与起始分子的不相同。该起始分子怎样片段成活化的小片段取决于等离子体的水平和起始分子的性质。这是为什么甚至相同的起始物料用于等离子体聚合,在不同条件例如单体流动速率、射频 (RF) 功率和反应腔室压力等下,进行等离子体聚合时,等离子体聚合物具有不同的化学组成。

[0095] 当通过等离子体聚合改性碳颗粒时,在表面形成交联的聚合体膜。等离子体聚合物将含有相当可观的量的捕获的基团,并且当在聚合过程后暴露于大气条件时,该等离子体聚合物可容易地被氧化 - 引起表面氧的存在。在覆层表面上的碳和氧各自的浓度通过 X- 射线光电子能谱可容易地确定。

[0096] 等离子体聚合中最通常遇到的单体类别为:

[0097] 1. 烃

[0098] 这些不需要含有常规可聚合的基团。典型的实例包括乙炔、乙烯、乙烷、甲烷、环己烷、苯、苯乙烯和丁二烯。然而这些单体的性能间存在差异。在饱和系统的情形中,聚合会较慢进行。在乙烯的情形中,等离子体聚合可实施的窗非常窄。在这个区域外,可形成等离子体聚合物粉末或油质膜。

[0099] 2. 具有极性基团的烃

[0100] 这些可以用于形成更多极性的等离子体聚合物。如丙烯酸、烯丙胺、嘧啶、乙烯基嘧啶、烯丙醇等的单体用于这个目的。

[0101] 3. 具有杂分子 (hetero-molecule) 的烃

[0102] 可使用例如吡咯、噻吩、呋喃的单体。

[0103] 4. 碳氟化合物

[0104] 使用的典型单体包括全氟己烷、八氟甲苯、六氟化硫、四氟乙烯。

[0105] 5. 含硅单体

[0106] 这包括四甲基硅烷 (TMS)、四乙氧基硅烷 (TEOS)、六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 等。

[0107] 单体的选择总是取决于需要的等离子体聚合物的类型和聚合过程的实际可行性。总的来说,在本发明的上下文中,上述所有单体都是可预期的。

[0108] 碳颗粒的等离子体聚合的一些优点:

[0109] 1. 可产生能够改性碳颗粒表面特性的非常薄的均匀膜。对于富勒烯烟灰,其通常在核心碳颗粒上 3-9nm 的范围(参见实施例 1)。

[0110] 2. 由于为了得到具体的表面特性,可应用各种不同的单体和不同的反应器条件,所以该方法是高度通用的。

[0111] 3. 由于聚合不需要溶剂或催化剂,所以可能形成没有来自溶剂或催化剂的杂质的聚合的单体层。

[0112] 4. 可在室温下,实施等离子体聚合。例如,可使用射频(RF)等离子体垂直反应器,在典型的 80-250 瓦特的输出功率下,操作该反应器(参见表 I 和 V)。

[0113] 总的来说,通过常规聚合方法获得的富勒烯烟灰的表面改性与等离子体聚合得到的化学改性非常不同。因此,本发明描述能够得到富勒烯烟灰表面改性的方法,富勒烯烟灰的表面改性不能用常规聚合得到。

[0114] 就申请人的了解的知识,在现有技术中没有描述过用于通过等离子体聚合改性富勒烯烟灰的方法。当然,通过这个方法可获得的 PCFS 组合物,同样也没有描述过。

[0115] 实施例

[0116] 实施例 1:等离子体包覆方法

[0117] 下面的碳样品用于实验中:

[0118] 1. Ensaco 250g:导电炭黑

[0119] 2. E-MM131:石墨化 E-250g

[0120] 3. EP-P434:具有前体 E-250g 的富勒烯炭黑

[0121] 4. KS4:主要的合成石墨

[0122] 5. RP-P534:富勒烯石墨

[0123] Ensaco 250 和 KS4 是 Timcal S. A. 的商业上可利用的产品。E-MM-131、EP 434 和 RP534 是 Timcal S. A. 实验的产品。

[0124] 表 I 中给出用于在射频(RF)等离子体垂直反应器中处理上面的碳类型的详细方法的条件。等离子体垂直反应器的尺寸和类型如图 4 所示。

[0125] 表 I:等离子体聚合过程的实验条件

[0126]

样品代码	RF 功率 (瓦特)	乙炔浓度 (毫托)	处理时间 (小时)
E-250g	250	200	1
E-MM131	250	200	1
EP-P434	250	200	1
KS 4	250	200	1
RP-P534	250	200	1
EP-P434 - 5	150	200	1

[0127] 样品的特征

[0128] a. 热解重量分析

[0129] Perkin Elmer TGA 用于样品的热解重量分析。该样品在空气气氛中以 10°C /min 从 50°C 加热到 800°C。首先研究纯等离子体聚合的乙炔的热量下降特性。纯等离子体聚合的乙炔在 265°C 开始分解, 并且在 600°C 分解完全。基于这个观察, 在所述等离子体聚合的乙炔的分解的前面提到的区域中计算包覆的和未包覆的富勒烯烟灰的重量损失。包覆的和未包覆的样品的重量损失差异相当于在其表面形成的等离子体聚合的乙炔的量。

[0130] 图 5 示出各种炭黑样品的 TGA 温谱图。表 II 中示出为每个样品计算的重量损失。在不同的样品中, 富勒烯烟灰 E-P434 给出厚的等离子体聚合的乙炔的沉积量。富勒烯石墨 RP-P534 没有示出显著多于其前体即主要的合成石墨 KS 4 的沉积物。然而, 石墨样品示出略多于 E-250g 和 EM-M131 的沉积物。

[0131] 富勒烯烟灰 E-P434 在不同的方法条件下也得到厚的沉积物。

[0132] 表 II : 各种等离子体包覆的样品计算的重量损失

[0133]

样品	重量损失 (%)
E-250g Ac	2.3
E-MM131-Ac	1.8
E-P434-Ac	14.0
KS 4-Ac	3.1
RP-P534-Ac	3.4
E-P434Ac-5	12.2

[0134] b. X- 射线光电子谱

[0135] 在用 Al K α X- 射线源 (1486.6eV) 配备的物理电子学 Quantera XPS 上实行表面分析。用 224eV 的通过能 (pass energy) 获得光谱, 并且得到在 55eV 和 0.1eV 逐步的元素扫描。

[0136] 改性前后填料表面上的碳和氧的浓度在表 III 中示出。

[0137] 表 III : 在各种样品中的元素浓度

[0138]

样品	C%	O%
E-250g	98.81	1.19
E-250g-Ac	96.95	3.05

[0139]

E-MM131	98.46	1.54
E-MM131-Ac	96.58	3.42
E-P434	97.36	2.64
E-P434-Ac	92.62	7.38

[0140] c. 表面区域测量

[0141] 测量改性前后的富勒烯烟灰的 BET 表面区域和 CTAB 表面区域。在乙炔等离子体聚合物沉积之后,发现 BET 和 CTAB 表面区域减小了。表 IV 中示出了结果。

[0142] 表 IV :处理的和未处理的富勒烯烟灰的表面积

样品	BET 氮表面积 (m ² /g)	CTAB 表面积 (m ² /g)
E-P434	69.8	72
E-P434 - Ac	63.7	61

[0144] d. 透射电子显微镜

[0145] 根据表 I 中规定的条件处理前后,对样品 E-P434 的碳颗粒进行 TEM 成像。可以看出,在核心颗粒的大部分区域中覆层的厚度在 3-5nm 的范围内,并且在一些区域其延伸至 7-9nm 的范围。

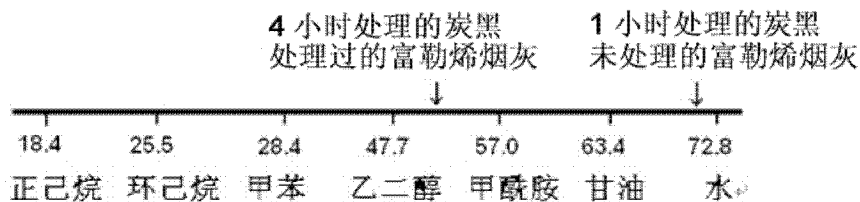
[0146] 结论:

[0147] 富勒烯烟灰 E-P434 的表面可通过等离子体聚合沉积等离子体聚合的乙炔层容易地改性。在表面上形成的层的厚度在约 5nm 的范围内。

[0148] 实施例 2 :处理的和未处理的炭黑的表面能

[0149] 对非富勒烯炉炭黑 (N330) 用乙炔等离子体分别处理一个和四个小时 (N330)。处理的样品的表面能与在乙炔等离子体中处理一个小时的富勒烯烟灰颗粒相比较。下面方案中示出溶剂浸没测试的结果。

[0150]



[0151] 液体的表面张力 mJ/m²

[0152] 因此,包覆的炭黑示出表面能的显著的减小。1hr 处理后的改性的富勒烯烟灰示出表面能减小,类似于 4hr 处理的炉炭黑 (N330)。

[0153] 实施例 3 :用于聚合物掺混物中的等离子体包覆的富勒烯烟灰

[0154] 从比利时的 Timcal Graphite and Carbon 获得蓬松形式的富勒烯烟灰。样品代

码为 RP-P579。富勒烯烟灰的 BET 具体表面积为 $66.8\text{m}^2/\text{g}$ 。用于等离子体聚合的单体为美国俄亥俄州 Matheson Trigas 提供的乙炔 (99.6% 纯度)。

[0155] 用于实验的橡胶为苯乙烯-丁二烯-橡胶 (S-SBR)、丙烯腈-丁二烯-橡胶 (NBR) 和乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM) 的溶液。S-SBR 是由德国 Lanxess 公司提供的 Buna VSL 5025-0HM, 其门尼粘度 (Mooney viscosity) ML(1+4) 100 °C 为 65、乙烯基含量 50wt%、苯乙烯含量 25wt%。NBR 也由德国 Lanxess 公司提供的 Perbunan NT 3446, 其门尼粘度 ML(1+4) 100 °C 为 45、丙烯腈含量 $34.7 \pm 1\text{wt}\%$ 。EPDM 橡胶是由荷兰的 DSM Elastomers B. V. 提供的 Keltan 4703, 其门尼粘度 ML(1+4) 125 °C 为 65、乙烯含量 48wt% 且亚乙基降冰片烯含量 9.0wt%。

[0156] 具有富勒烯烟灰的橡胶化合物标示为 FS, 并且具有等离子体包覆的富勒烯烟灰标示为 PCFS。

[0157] 等离子体聚合在射频 (RF) 等离子体平底反应器 (tumbler reactor) 中进行。在引入 100g 富勒烯烟灰后, 该腔室抽空至 10Pa 的压力。然后在稳流条件下将单体注入反应腔室, 保持腔室内预先设定的单体压力。随后, 应用 RF 功率。应用 13.56MHz 的频率。方法的条件如表 V 给出的变化, 以便基于烟灰表面上沉积的等离子体聚合物的量, 为该方法找到最优化的条件。

[0158] 表 V: 在富勒烯烟灰上等离子体聚合利用的实验条件

	样品代码	RF 功率 (瓦特)	单体浓度 (Pa)	处理时间 (小时)	TGA 重量 损失 (%)
	RP-P579-1	80	20	1	1.72
[0159]	RP-P579-2	100	40	1	2.15
	RP-P579-3	100	40	2	4.01
	RP-P579-4	100	50	2	3.9
	RP-P579-5	100	50	2.5	5.06
	RP-P579-6	100	40	2.5	5.5

[0160] 等离子体包覆的富勒烯烟灰样品的电阻率

[0161] 图 6 中示出等离子体包覆的与未包覆的富勒烯烟灰样品的电阻率。这可从图中示出的数据得出, 等离子体覆层沉积后, 蓬松的富勒烯烟灰的电阻率大幅增长。这直接地转化为在等离子体包覆的状态较少的碳-碳接触。为了在橡胶中应用, 使蓬松的富勒烯烟灰成颗粒状。在成颗粒的样品上实施电导率测量也显示出相对于未包覆的样品电阻的增长。与蓬松的等离子体包覆的富勒烯烟灰相比, 电阻率存在一些减小, 特别是在较高的压实密度下。而且, 电阻率值大体上高于在未包覆样品所观察的。这意味着, 即使在成颗粒状之后, 富勒烯烟灰表面上仍存在显著的量的等离子体覆层, 说明了覆层的附着性好。换句话说, 通过经等离子体聚合包覆富勒烯烟灰, 观察到得到的组合物的电阻率显著增长。

[0162] 橡胶混合和固化

[0163] 根据下面表 VI 中给出的公式制备具有富勒烯烟灰样品的橡胶化合物。在具有 390mL 腔室体积的布拉本德塑性记录仪 (Brabender Plasticorder) 密闭式混合器中实施混合。表 VII 中提到利用的混合程序。起始温度为 50℃。优化混合条件,从而获得小于 500MJ/m³ 的混合能。这样做是为了获得与工业规模混合相当的情况。旋转器的速度为 50rpm。混合后,卸下组合物并铺在双辊塑炼机 (two roll mill) 上。硫和促进剂的添加也在双辊塑炼机上实施。

[0164] 添加固化剂后,使用来自 Alpha 技术的 RPA2000 确定化合物的固化特性。确定最佳硫化时间 t_{90} 和烧焦时间 t_{s2} 。该化合物随后在 Wickert 实验室压力机中在 160℃和 100bar 压力下固化。

[0165] 表 VI :以 phr 表示的化合物配方

[0166]

成分			
SBR、NBR 或 EPDM	100	100	100
炭黑	20	30	40
氧化锌	4	4	4
硬脂酸	2	2	2
TMQ	1	1	1
硫	2.5	2.5	2.5
CBS	1.98	1.98	1.98
总量	131.5	141.5	151.5

[0167] 表 VII :混合方案

[0168]

时间 (min)	活动
0.00	打开活塞 (ram), 添加橡胶
0.00-1.30	橡胶混合
1.30-2.10	添加 ZnO、硬脂酸、TMQ 和 1/2 富勒烯烟灰
2.10-3.10	混合
3.10-3.50	添加 1/2 富勒烯烟灰
3.50-5.50	混合
5.50	倾卸

[0169] 结果

[0170] 等离子体包覆的富勒烯烟灰在橡胶中的性质

[0171] 如上所述, 等离子体包覆的富勒烯烟灰与不同的橡胶 SBR、NBR 和 EPDM 混合。混合能优化到小于 $500\text{MJ}/\text{m}^3$ 。在 RPA2000 上实行未固化的化合物应变扫描测量 (Strain sweep measurement)。在 0.56% - 100.4% 的应变范围中测量储能模量 (storage modulus) G' 。温度和频率在 60°C 和 0.5Hz 保持不变。

[0172] 图 7 至 10 中分别示出在 SBR、NBR 和 EPDM 中各种填料加入量的等离子体包覆的富勒烯烟灰填料的 Payne 效应。在 0.56% 应变和 100.4% 应变的 G' 值的差异可表示为 Payne 效应。该 Payne 效应通常用于获得在橡胶基质中填料 - 填料相互作用的信息。较低应变下, 储能模量 (G') 值越高, 填料 - 填料的相互作用越高。应变扫描测量中, 由于填料 - 填料网络的破坏, 储能模量值减小, 从而获得在高的应变下类似的 G' 值, 不管在低的应变下开始填料 - 填料相互作用。

[0173] Payne 效应通常用于填料含量高于渗透阈值的橡胶化合物, 其取决于炭黑的具体程度 - 通常在 30phr (每百份橡胶所含的份数) 的范围内。等离子体包覆的富勒烯烟灰示出在所有橡胶化合物中且在所有填料浓度下 Payne 效应较低。在较高的填料加入量下, Payne 效应值的差异变得更突出。图 10 中显示在不同的橡胶中 Payne 效应相对减小。其清楚地示出, 在较低的填料加入量 (20 和 30phr) 下, 在 EPDM 橡胶中 Payne 效应的减小最为突出。但在较高的填料加入量下, 该效应几乎与其他测试的橡胶样品相同。

[0174] 根据 ISO037 测量具有炭黑样品的固化的化合物的压力 - 应变特性。在 Zwick Z 1.0/THIS 张力测试器上实施该测量。图 11-13 分别示出具有 40phr 填料加入量的 SBR、NBR 和 EPDM 的硫化物的压力应变曲线。具有等离子体包覆的富勒烯烟灰的 SBR 的抗拉强度轻微改善。在 NBR 的情形中, 没有观察到显著的改进。在 EPDM 的情形中, 抗张强度中显著减小, 伴随着在休息时的长度延长。

[0175] 炭黑可在化学上和物理上与弹性体相互作用, 并因此帮助强化弹性体。普遍认为, 使用炭黑 - 橡胶相互作用参数标示并定量橡胶和炭黑间的相互作用。通常称为在相对的线

性区域中压力 - 应变曲线的斜率,通常在从 100 至 300% 的延伸比率范围内。

[0176] 炭黑 - 橡胶的相互作用参数 $\sigma = \frac{\sigma_b - \sigma_a}{\lambda_b - \lambda_a}$

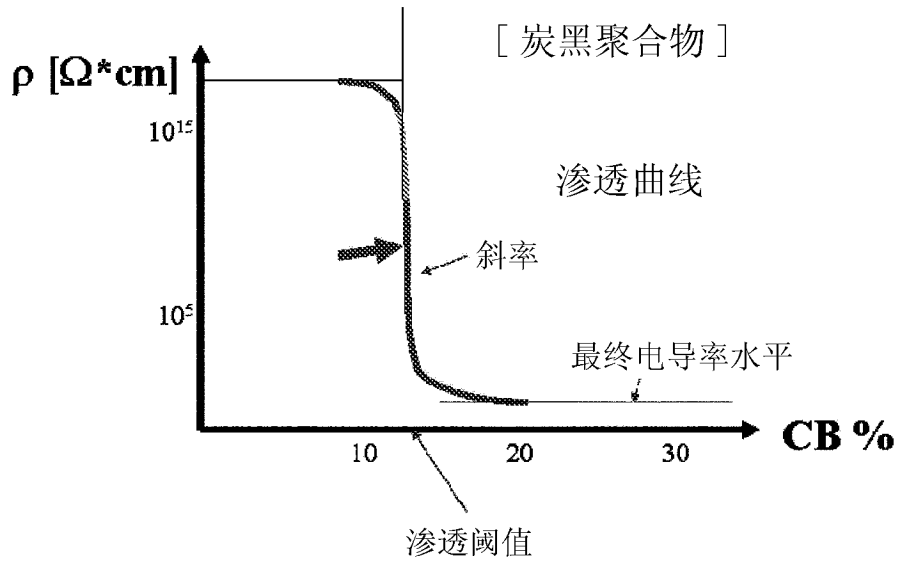
[0177] 其中 σ_b 和 σ_a 为在相应的应变 λ_b 和 λ_a 下的压力;分别 300 和 100。在这些延长中的模量改进显示取决于炭黑表面和聚合物之间的强烈附着。当比较不同的碳黑时,压力 - 应变曲线的斜率被发现比单独的模量值更好的聚合物 - 填料相互作用的指示。

[0178] 表 VIII 中列出计算的 σ 值。在 SBR 和 NBR 的情形中,观察到 σ 值轻微的升高,而在 EPDM 的情形中,观察到炭黑 - 橡胶的相互作用显著减小。

[0179] 表 VIII :不同系统的炭黑 - 橡胶相互作用参数

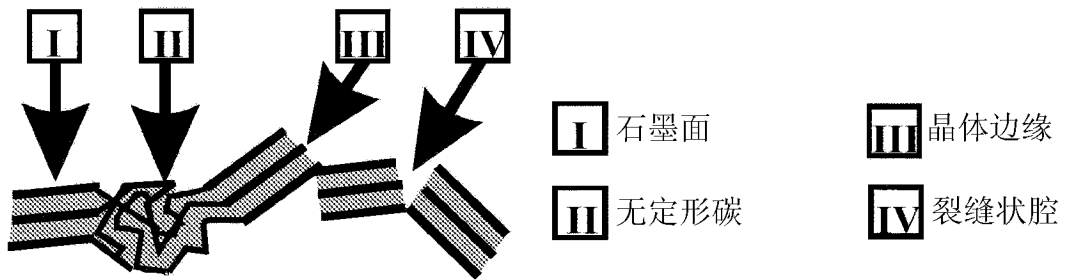
[0180]

样品	FS	PCFS
SBR	5.5	5.8
NBR	7.5	7.8
EPDM	8.5	5.8



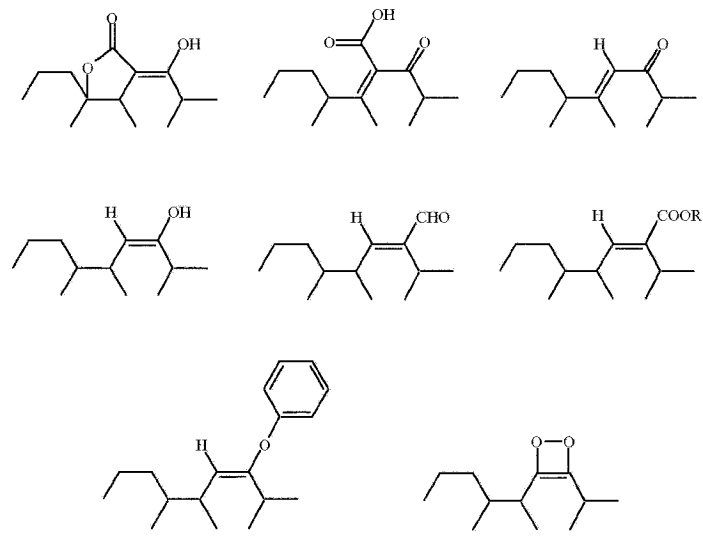
聚合物 / 炭黑组合物的电阻率

图 1



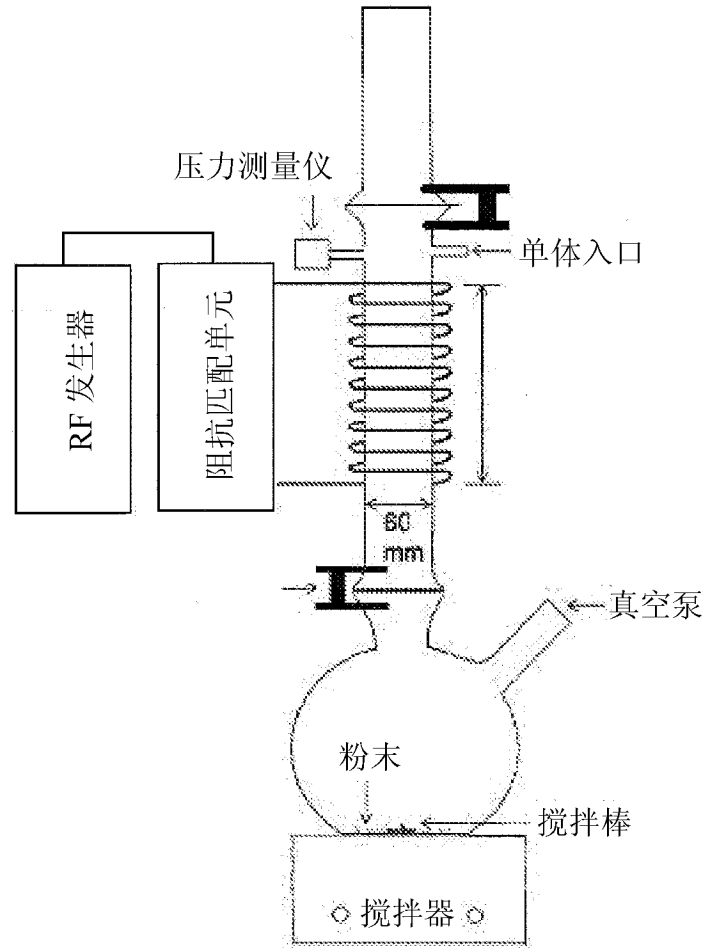
炭黑微结构中能量位点 I-IV 的属性

图 2



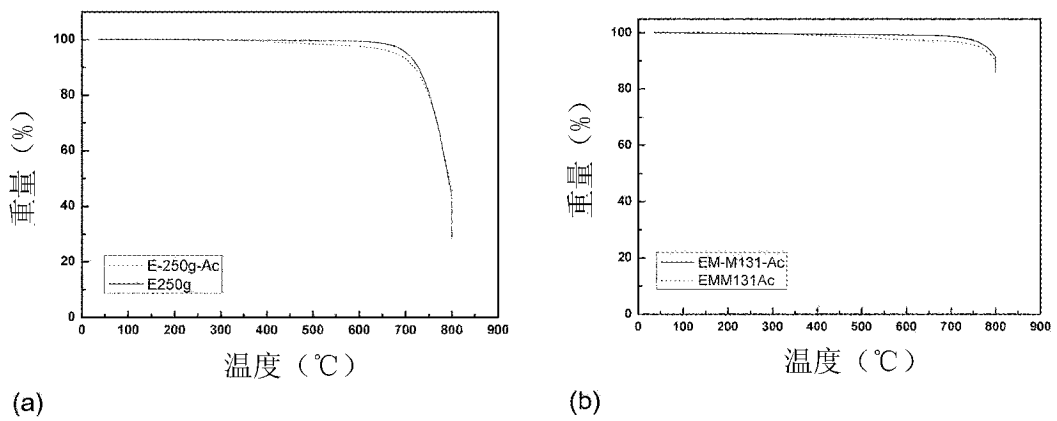
炭黑表面上的功能基团

图 3



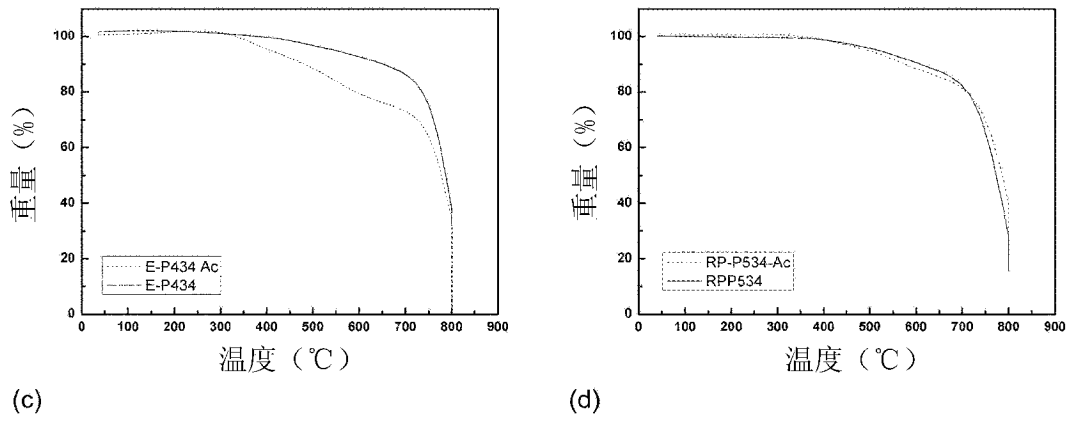
竖直的等离子体反应器的示意图

图 4



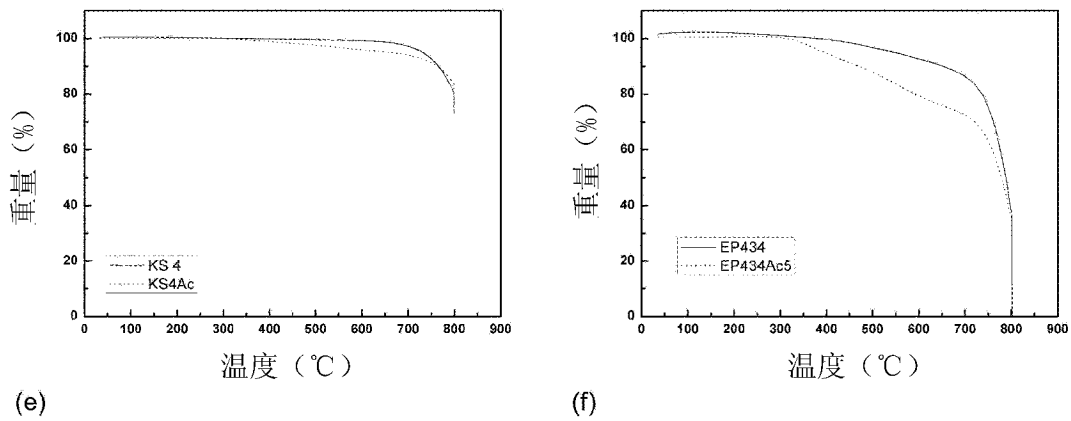
(a) E-250g & E-250g Ac, (b) E-MM131 & E-MM131 Ac 的 TGA 温谱图

图 5a, b



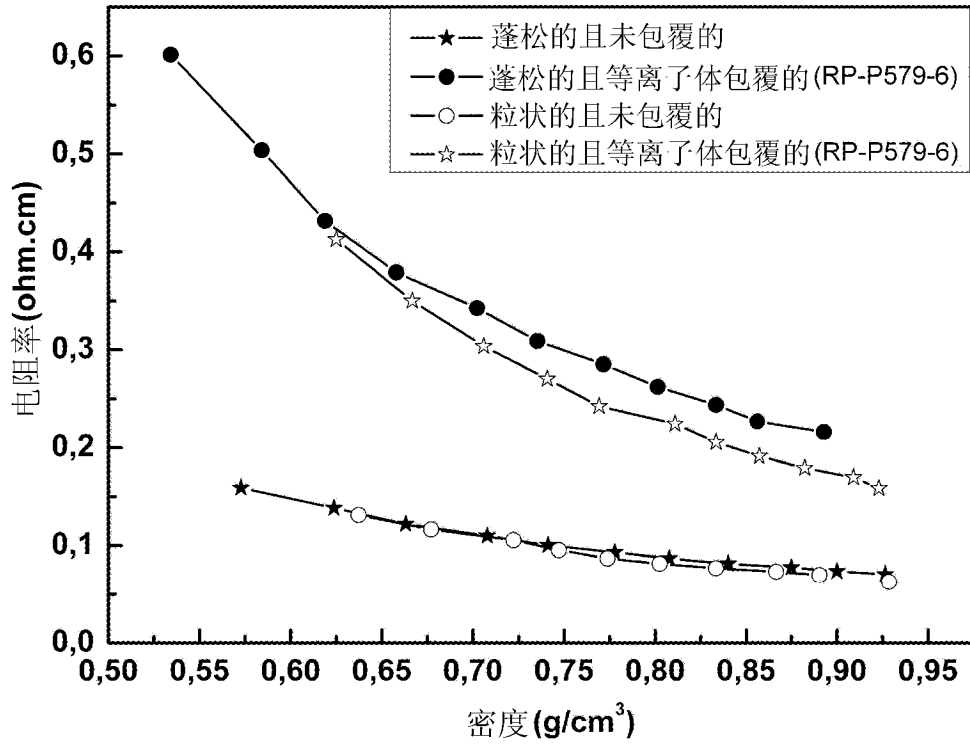
(c) E-P434 & E-P434 Ac, (d) RP-P534 & RP- P534 Ac 的 TGA 温谱图

图 5c, d



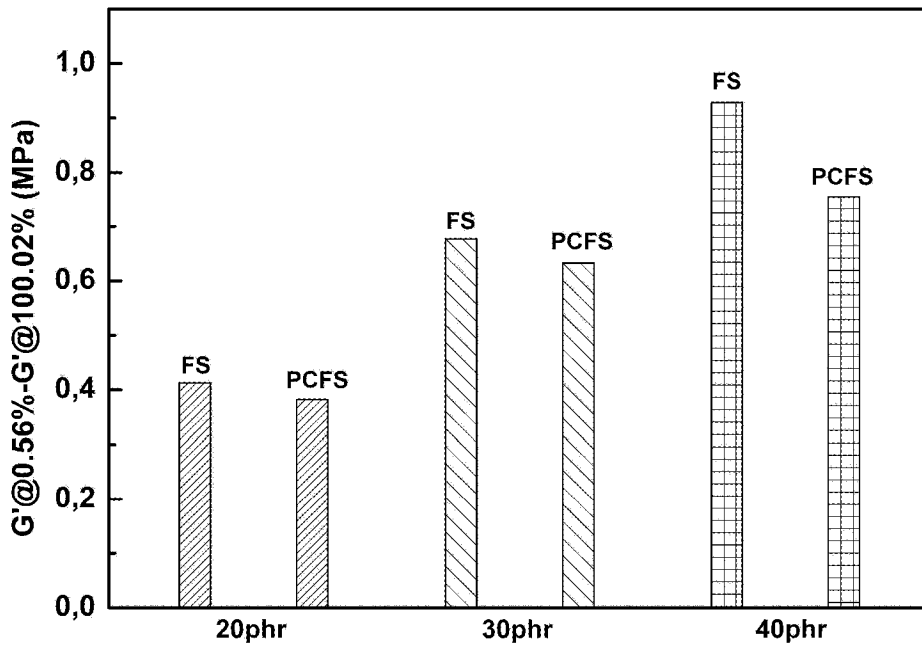
(e) KS4 &KS4 Ac和(f) E-P434 & E-P434 Ac – 5.的 TGA 温谱图

图 5e, f



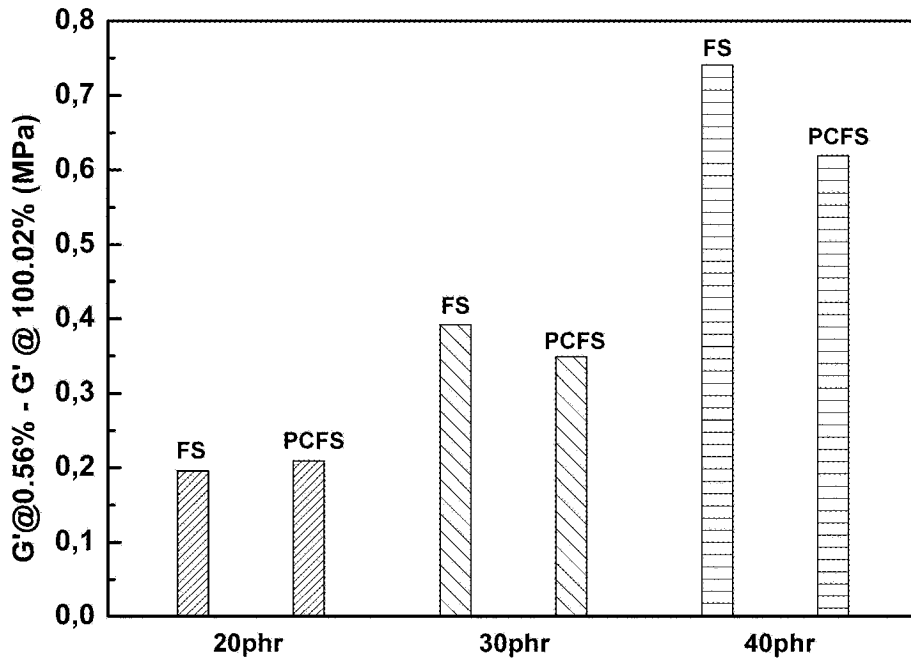
包覆的和未包覆的富勒烯烟灰样品的电阻率

图 6



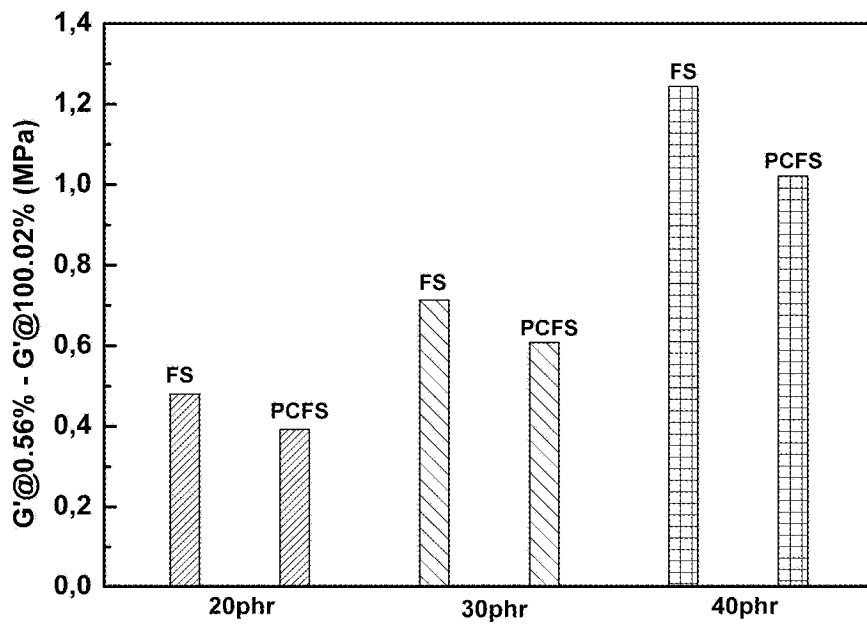
在各个富勒烯烟灰的加入量，SBR 中的 Payne 效应。

图 7



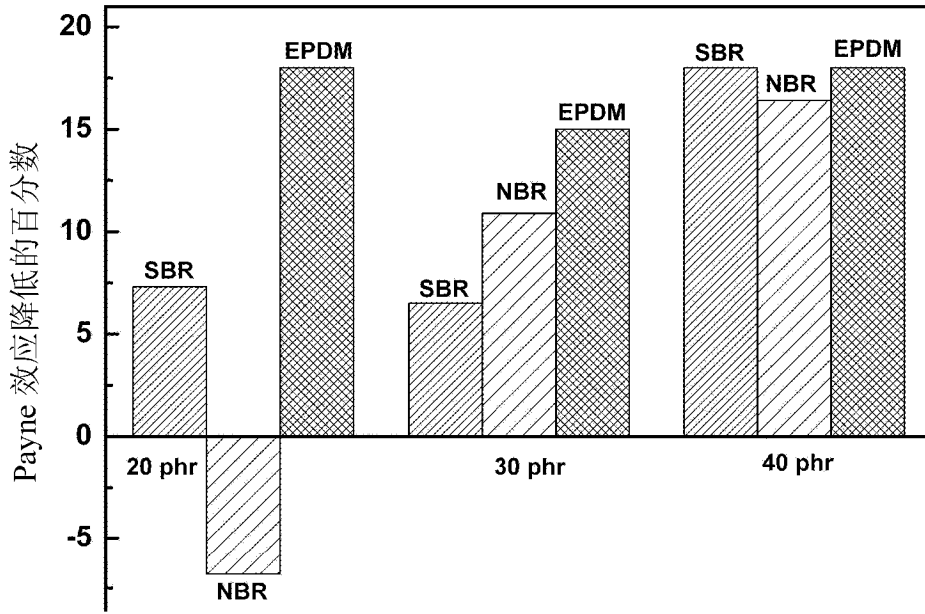
在各个富勒烯烟灰的加入量，NBR 中的 Payne 效应。

图 8



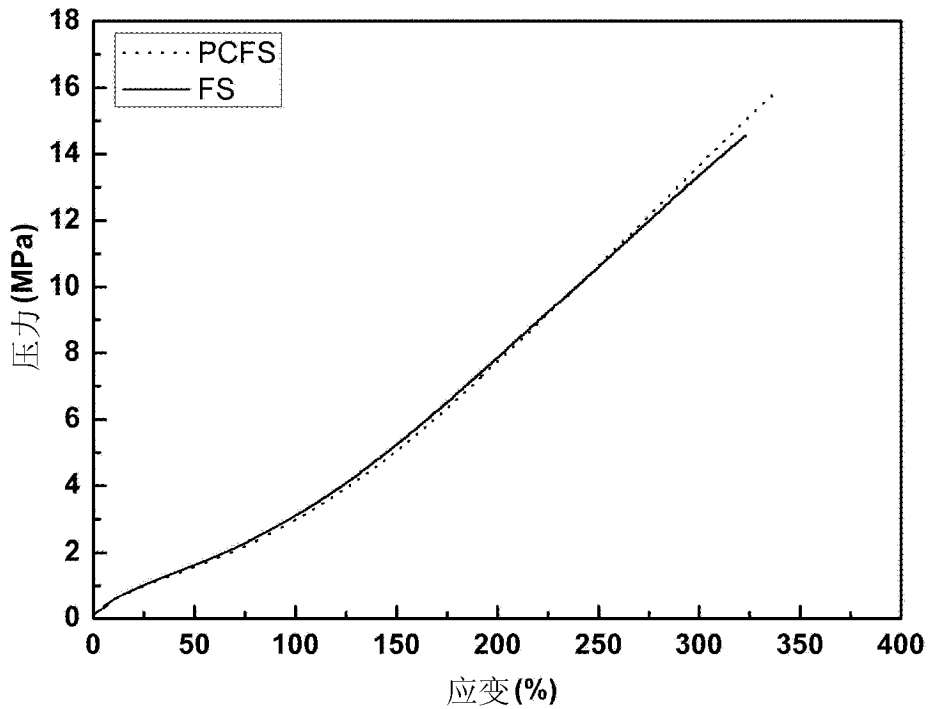
在各个富勒烯烟灰的加入量，EPDM 中的 Payne 效应。

图 9



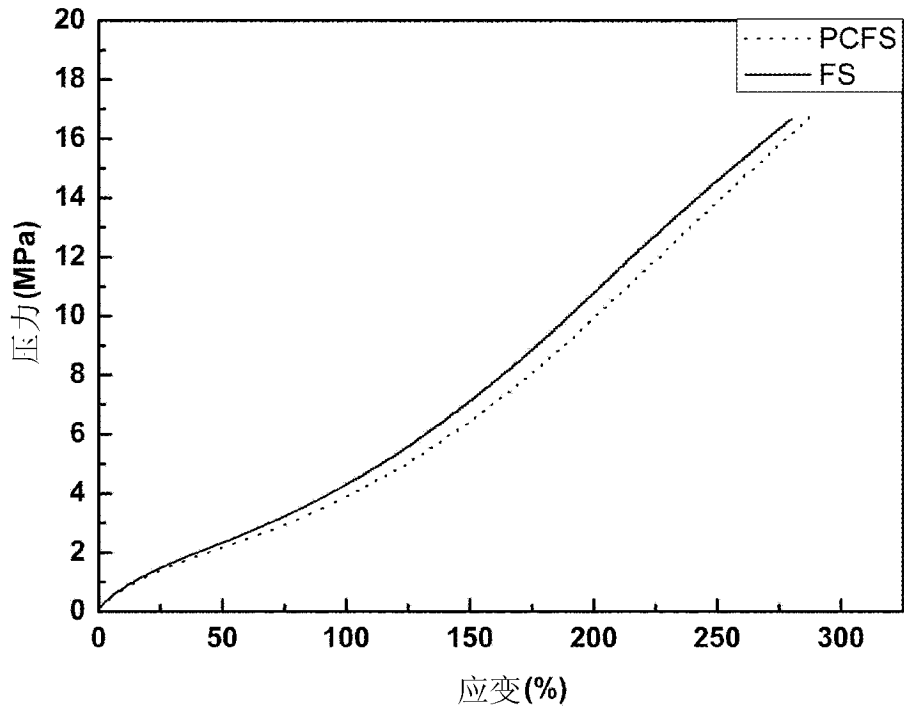
不同橡胶中 Payne 效应减小的百分率。

图 10



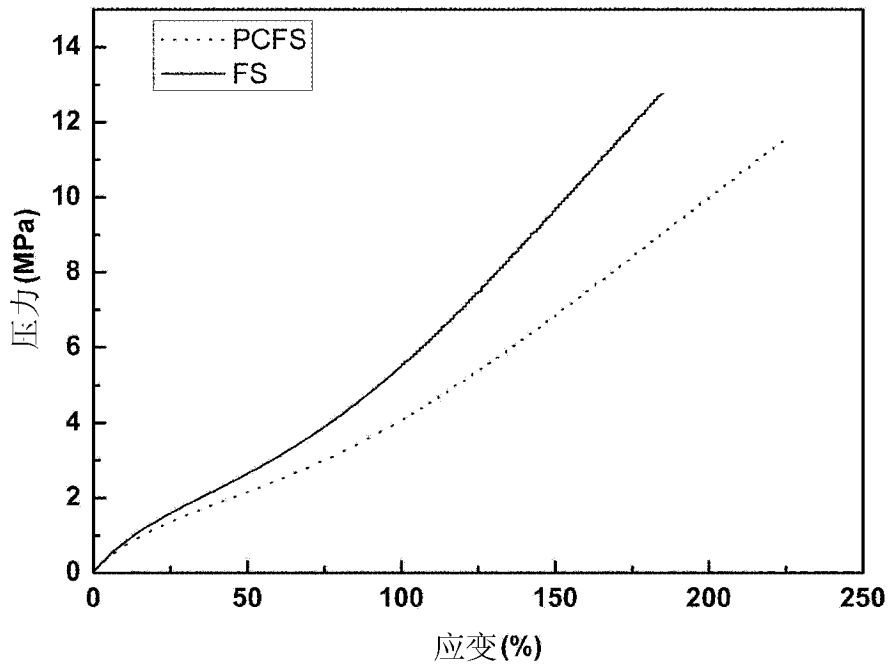
具有 40 phr 等离子体包覆的富勒烯烟灰的 SBR 的压力 - 应变曲线。

图 11



具有 40 phr 等离子体包覆的富勒烯烟灰的 NBR 的压力 - 应变曲线。

图 12



具有 40 phr 等离子体包覆的富勒烯烟灰的 EPDM 的压力 - 应变曲线。

图 13