



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103374188 B

(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201310129557.0

(22)申请日 2013.04.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103374188 A

(43)申请公布日 2013.10.30

(30)优先权数据

13/446519 2012.04.13 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72)发明人 B·杜利 齐愉 C·穆尔勒格  
张琪

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11371

代理人 李丙林 曹桓

(51)Int.Cl.

C08L 27/12(2006.01)

C08L 27/16(2006.01)

C08L 27/20(2006.01)

C08L 27/18(2006.01)

C08L 101/04(2006.01)

C08L 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102791911 A, 2012.11.21, 实施例4, 说明书第0021-0035段.

Christian Aulin等. "Design of Highly Oleophobic Cellulose Surfaces from Structured Silicon Templates". 《Appl. Mater. Interfaces》. 2009, 第1卷(第11期), 2443-2452.

审查员 陈建超

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

含表面官能化纳米微晶纤维素的强化含氟  
聚合物复合物

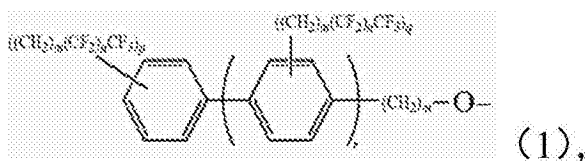
(57)摘要

提供强化含氟聚合物组合物,其包括含氟聚合物和氟官能化纳米微晶纤维素,其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物官能化。所述氟官能化纳米微晶纤维素可以与含氟聚合物用于制造稳定的分散体,所述分散体表现出复合材料中的纳米微晶颗粒和含氟聚合物之间增强的粘合性,和降低的纤维素表面的表面自由能。

1. 强化含氟聚合物复合物, 其包括:

含氟聚合物; 和

氟官能化纳米微晶纤维素, 其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用含氟底物官能化, 其中所述氟官能化纳米微晶纤维素所含的氟官能团为由式 (1) 代表的基团



其中n为0至11, m为0至6, r为1至4, p为0至5, q为1至3;

并且所述含氟聚合物复合物的韧度为 $500 \text{ in} \cdot \text{lbf/in}^3$ 至 $10000 \text{ in} \cdot \text{lbf/in}^3$ 。

2. 权利要求1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化纳米微晶纤维素的表面官能化百分比为5至90%。

3. 权利要求1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述含氟聚合物复合物中的氟含量为1至40重量%。

4. 权利要求1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化纳米微晶纤维素包括具有晶体结构的棒状氟官能化纳米微晶纤维素NCC颗粒。

5. 权利要求4的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化NCC颗粒的长度为20至3000nm。

6. 权利要求4的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化NCC颗粒的纵横比长度: 宽度为2至1000。

7. 权利要求4的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化NCC颗粒是未集聚的并且基本上均匀分散于含氟聚合物复合物中。

8. 权利要求1的强化含氟复合物, 其中所述氟官能化纳米微晶纤维素和含氟聚合物形成了固-固分散体。

9. 权利要求1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化纳米微晶纤维素的存在量不超过30%。

## 含表面官能化纳米微晶纤维素的强化含氟聚合物复合物

### 技术领域

[0001] 本发明笼统涉及纳米微晶纤维素,更具体而言,涉及制备强化含氟聚合物复合物并将氟官能化纳米微晶纤维素整合入聚合物基体以增强复合材料中纳米微晶纤维素颗粒与含氟聚合物之间的粘性的方法,其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物官能化。

### 背景技术

[0002] 纤维素纤维(cellulose fibers)及其衍生物构成了最丰富的可再生聚合物可用资源。由于其低廉的成本、可得性、可再生性和物理性质,纤维素纤维还是经济上可行的物质。因此,已经对它们用作强化剂(reinforcing agents)能力进行了广泛研究。

[0003] 纤维素通常被用作建筑材料(木材)、天然织物(棉花和亚麻),并被用于纸和纸板。此外,高性能纤维素基材料在整个工业和日常生活中使用。在所有的这些应用中,纤维素-纤维素相互作用以及纤维素-聚合物相互作用是至关重要却又不为人所熟知的。

[0004] 最近,关于纳米微晶纤维素(NCC)的研究已经变得越来越热门,特别是因为它们的可再生性和可持续性,以及它们作为强化剂的应用。NCC可通过酶水解或酸性水解水解纤维素纤维的非晶区和次晶区,并且将其分散在水中而由纤维素纤维获得。所获得的结晶纳米颗粒极其坚硬,纵向杨氏模量(Young's modulus)理论上与**KEVLAR®**的相似,使它们适合用作复合体系中的强化填料(reinforcing fillers)。NCC在表面还具有丰富的羟基基团和带负电的官能团(羧酸酯基、硫酸酯基)。这种带电的氢键表面导致在低介电介质中的不溶性和差的分散性,并且当其被整合入含氟聚合物复合物中可想而知会导致NCC的集聚。然而,NCC表面大量的羟基基团便于进行各种化学改性。

[0005] 一类化学表面改性可以包括官能化。已经主要进行许多化学官能化从而(1)在NCC表面引入稳定的负静电荷或正静电荷以获得更好的分散性,和(2)当在纳米复合物中与非极性疏水基体结合使用时增强表面能特性以提高相容性。

[0006] 由于NCC的天然丰富、独特的材料特性和可持续性,其为复合体系中的填料(即无机碳纳米管)提供了替代物。例如,尽管含氟聚合物经常以优异的化学和热稳定性及低摩擦系数为特征,但是通常需要填料以改进含氟聚合物的机械强度。然而,这些填料性质上受限。尽管NCC可为有效的填料替代物,但是以保持NCC形态和晶体结构的方式化学官能化NCC表面仍然是一个挑战。此外,尽管NCC可在水性介质中形成稳定的悬浮液,但是它们在非极性溶剂或聚合物中仍然不易分散。因此,需要提供官能化NCC表面,使其成功地作为含氟聚合物复合物中的强化材料。

[0007] 参引

[0008] Habibi et al., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, Chem. Rev., 110, 第3479-3500页(2010),公开了纤维素纳米晶体化学、纤维素纳米晶体的性质、纤维素纳米晶体的自组装和组织、纤维素的结构和形态、纤维素纳米晶体的制备处理方法、纤维素纳米晶体的化学改性以及纤维素纳米晶体的应用。

[0009] Kloser et al., Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Poly (ethylene oxide) in Aqueous Media, *Langmuir*, 26 (16), 第13450-13456页 (2010) 公开了制备的聚(环氧乙烷)-接枝纳米微晶纤维素(PEO-接枝NCC)的水性悬浮液以实现空间稳定性。使用两步方法:在第一步中,将通过硫酸水解制备的NCC悬浮液用氢氧化钠脱硫,在第二步中,在碱性条件下用环氧封端的聚(环氧乙烷)(PEO环氧化物)官能化晶体表面。浓缩PEO-接枝水性NCC悬浮液时,观察到手性向列相。

[0010] Cranston et al., Direct Surface Force Measurements of Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Nanocrystalline Cellulose, *Langmuir*, 26 (22), 第17190-17197页 (2010), 公开了含NCC和聚(烯丙胺盐酸盐)(PAH)的聚合电解质多层膜,其构成了纳米结构复合物的新类别,且应用于涂料及生物医学设备。

[0011] Sassi et al., Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose, *Cellulose*, 2, 第111-127页 (1995) 公开了使用来自法囊藻(*Valonia*)细胞壁的良好表征的纤维素样品进行纤维素乙酰化的超微结构研究并进行被囊纤维素(tunicin)试验均相乙酰化和非均相乙酰化。所得结果通过电子衍射和X-射线衍射实验得到证实。

[0012] Cunha et al., Bi-phobic Cellulose Fibers Derivatives via Surface Trifluoropropanoylation, *Langmuir*, 23, 第10801-10806页 (2007) 研究了在甲苯悬浮液中用3,3,3-三氟丙酰基氯(TFP)对纤维素纤维进行表面改性。通过元素分析、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、固相C-NMR、X-射线衍射、热重量分析法和表面分析对改性后纤维进行了表征。还评价了纤维素衍生物的水解稳定性。

[0013] Goussé et al., Stable Suspensions of Partially Silylated Cellulose Whiskers Dispersed in Organic Solvents, *Polymer*, 43, 第2645-2651页 (2002) 公开了经过了酸性水解和部分硅烷化的纤维素晶须。所述样品通过元素组成、X-射线衍射分析、FT-IR、透射电子显微镜法进行表征,并且研究了其在各种极性的有机溶剂中的分散。

[0014] Goussé et al., Surface Silylation of Cellulose Microfibrils: Preparation and Rheological Properties, *Polymer*, 45, 第1569-1575页 (2004) 公开了来自薄壁细胞壁均质化的纤维素微纤丝的悬浮液,其用异丙基二甲基氯硅烷进行了表面硅烷化。发现在温和的硅烷化条件下,微纤丝保持了它们的形态,但是可以非絮凝的方式分散进入有机溶剂。

[0015] Navarro et al., Highly Hydrophobic Sisal Chemithermomechanical Pulp (CTMP) Paper by Fluorotrimethylsilane Plasma Treatment, *Cellulose*, 10, 第411-424页 (2003) 研究了采用三甲基氟硅烷(FTMS)射频等离子体条件在化学热磨机械浆(CTMP)剑麻纸表面生成的氟化薄层。其还研究了将等离子体用于原位聚合物合成以及膜和纤维的表面改性。

[0016] Yuan et al., Surface Acylation of Cellulose Whiskers by Drying Aqueous Emulsion, *Biomacromolecules*, 7, 第696-700页 (2006) 公开了具有高疏水性的微晶纤维素的表面酰化方法。还公开了表面酰基化的须晶,其保留了其形态和结晶完整性并且在低极性溶剂中易于分散。

[0017] Siqueira et al., Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites, *Biomacromolecules*, 10, 第

425-432页(2009)公开了提取自剑麻的纳米晶须和微纤维化纤维素并用于强化聚己内酯。两种纳米颗粒表面均化学改性以提高它们与聚合物基体的相容性。

[0018] Grunert et al., Progress in the Development of Cellulose Reinforced Nanocomposites, Polymer Materials: Science and Engineering, 82, 第232页(2000)研究了纤维素纳米晶体并且由细菌纤维素开发了新材料,所述细菌纤维素通过三甲基硅烷化制备和拓扑化学改性。纤维素晶体提高了聚合物的机械性能,并且纤维素的表面改性为提高复合物中颗粒和基体相之间的粘合性提供了新的途径。

[0019] Junior de Menezes et al., Extrusion and Characterization of Functionalized Cellulose Whiskers Reinforced Polyethylene Nanocomposites, Polymer, 50, 第4552-4563页(2009)研究了通过接枝有机酸氯化物的化学表面改性的纤维素晶须,所述有机酸氯化物通过酯化反应呈现不同长度的脂肪链。发现纳米复合物的均匀性随着接枝链的长度而增长。所述方法在低密度聚乙烯中产生了改进的纳米颗粒分散。

## 发明内容

[0020] 根据本文中阐述的实施方案,提供了强化含氟聚合物复合物,其包含含氟聚合物;以及氟官能化纳米微晶纤维素,其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用含氟底物官能化。

[0021] 根据本文中阐述的另一个实施方案,提供含氟聚合物复合物的悬浮液,其包含含氟聚合物;和氟官能化纳米微晶纤维素,其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用含氟底物官能化,以及有效量的溶剂以形成悬浮液。

### [0022] 实施方案

[0023] 本发明笼统涉及纳米微晶纤维素(NCC)及对NCC改性以使它们可在含氟聚合物聚合物复合物基体中分散的方法。本发明不受本文中描述的具体实施方案的限制,并且一些组分和方法可基于本公开内容改变。除非另有说明,本文公开的所有范围包括所有端点值和中间值。此外,可以提及如下所定义的一些术语:

[0024] 术语“氟官能化”是指,例如,将氟化底物或含氟取代基连接至NCC表面上的过程。

[0025] 术语“氟化底物”是指,例如,氟化物质,如来自试剂与氟化物质的结合的产物,例如,如硅烷底物与氟化亲电试剂的反应产物。

[0026] 术语“纳米微晶纤维素的表面”是指,例如,NCC的外周区域,例如,如含适于参与化学反应的部分的NCC的外周区域。

[0027] 术语“部分(moiety)”是指,例如,分子具体的官能团或官能部分,例如,在NCC表面的紧密排列的羟基部分。

[0028] 术语“表面改性剂”是指,例如,连接或被连接至NCC表面上的物质,例如氟化底物。

[0029] 术语“非絮凝”是指,例如,不聚集或形成小丛、簇或团的悬浮颗粒的组合。

[0030] 术语“氟化亲电试剂”是指,例如,含共价结合至例如氟化苄基、烷基、硅烷、胺、醚、酯基等的非金属离去基团例如卤素、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯、醇盐、氢氧化物等的化学物质。烷基完全氟化或半氟化的氟碳链的实例包括沿链的氟化或非氟化部分含有不饱和键(如双键或三键)或支链的那些。这种氟化亲电试剂还可以用作检测、测量、检查或分析NCC表面官能化程度的试剂,例如,通过元素分析或红外光谱法或能量色散型X射线光谱仪进行。

[0031] 术语“温和条件”是指,例如,温和的不会导致NCC颗粒的降解或分解或官能化反应

物和试剂的降解的实验条件。

[0032] 术语“均质性”是指，例如，与混合状态相反的化合物和元素的特性。该术语可以用于描述由两种化合物或元素组成的混合物或溶液，所述化合物或元素在彼此间均匀分散。

[0033] 术语“中等极性”是指，例如，溶剂的极性度使亲水非官能化NCC置于所述溶剂中时不完全溶解，但同时所述溶剂保有足够的极性以使非极性表面改性得到的官能化NCC的聚集最小化。

[0034] 术语“极性度”是指，例如，溶剂的极性量，其可通过本领域任何已知的方式测量，例如，如溶剂极性指标，如介电常数、 $A_N$ 、 $A_N$ 、 $B$ 、 $B'$ 、 $B-2$ 、 $B_{Co}$ 、 $B_{KT}$ 、 $B_{pe}$ 、 $Co$ 、 $Z$ 、 $K$ 、 $\epsilon_s$ 、 $DN$ 、 $SB$ 、 $SPP$ 、 $\pi^*$ 等。

[0035] 术语“烷基”是指，例如，链烷烃基，例如，甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基等。这些基团还可以用通式 $C_nH_{2n+1}$ 代表并且具有含有例如1至约20个碳原子，如约2至约16个碳原子，或约4至约12个碳原子的碳链，并包括其异构形式，其混合物等。所述烷基链还可以含有由链主体部分延伸出的氟化或非氟化支链。

[0036] 术语“烷氧基”是指，例如，烷基基团，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丙氧基、异丁氧基等且具有由通式 $R-O$ 表示的连接至氧原子的单键，其中 $R$ 可以为例如1至约20个碳原子，如约2至约16个碳原子，或约4至约12个碳原子的碳链，包括其异构形式，其混合物等。

[0037] 术语“有机溶剂”是指，例如，乙酸、丙酮、乙腈、苯、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、四氯化碳、氯苯、三氯甲烷、环己烷、1,2-二氯乙烷、二乙醚、二甘醇、二甘醇二甲醚、甘醇二甲醚(DME)、二甲醚、DMF、DMSO、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙二醇、丙三醇、庚烷、HMPA、HMPT、己烷、甲醇、甲基叔丁基醚、二氯甲烷、硝基甲烷、戊烷、石油醚、1-丙醇、2-丙醇、吡啶、四氢呋喃(THF)、甲苯、三乙胺、水、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、其混合物等。

[0038] 术语“碱”是指，例如，碳酸盐碱、有机胺碱和无机氢氧化物碱。合适的碳酸盐碱包括，例如，碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸铯等。合适的有机胺碱包括，例如胺碱，其包括例如伯胺，如甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺和苯胺；仲胺如二甲胺、二乙胺、二苯胺；叔胺如三乙胺、三甲胺、三正丁基胺、二异丙基乙胺、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、1,8-双(二甲氨基)茌(ProtonSponge®)；和季芳胺如咪唑、吡啶和喹啉。合适的无机氢氧化物碱包括，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钡、氢氧化铝、氢氧化亚铁、铁(II)的氢氧化物、氢氧化铁、铁(III)的氢氧化物、氢氧化锌、氢氧化锂及其混合物等。

[0039] 术语“非晶区”是指，例如，材料(如纤维素纤维)的区域，其特征在于没有分子晶格结构或具有无序或不明确的晶体结构，导致其具有低抗酸侵蚀性。

[0040] 术语“次晶区”是指，例如，材料(如纤维素纤维)的区域，其特征在于具有部分非结晶和部分结晶的结构，但不完全是一种或另一种，导致与材料的非晶区相比具有略高的抗酸侵蚀性。

[0041] 术语“结晶区”是指，例如材料(如纤维素纤维)的区域，其具有颗粒规则有序排列的固体特征，导致其具有高抗酸侵蚀性。

[0042] 术语“溶剂交换”是指以下方法，例如将溶质从第一溶剂中移出并随后置于第二溶剂中。

[0043] 术语“水性NCC分散体”是指，例如，由均匀分布于水基质中的NCC颗粒组成的两相

体系。

[0044] 术语“强化含氟聚合物复合物”是指，例如具有一定的氟官能化NCC的含氟聚合物复合物，其中纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物（例如氟化基团、物种和/或分子）官能化，和/或仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素，其中仅纳米微晶纤维素的仅外周已经用氟化底物（例如氟化基团、物种和/或分子）官能化，所述复合物提供了增强的机械强度和特性，例如，如相对于无氟官能化NCC的对照含氟聚合物组合物增强的模量或拉伸强度。

#### [0045] 官能化纳米微晶纤维素的形成

[0046] 在实施方案中，NCC可由纤维素纤维获得。这些纤维素纤维的特征在于具有两个不同区域——非晶或次晶区和结晶区。在一个实施方案中，NCC可通过酸水解纤维素纤维的非晶区或无序次晶区——其与纤维素纤维的结晶区相比具有较低抗酸侵蚀性——制备。在水解反应期间，纤维素的非晶区或无序次晶区被水解，除去缺陷处的微纤丝。因此，生成了具有棒状或针状形状的NCC颗粒。

[0047] 新形成的NCC颗粒可以极其坚韧，其具有强的纵向杨氏模量，并且除了不存在非晶区或次晶区外，其可以具有与原始纤维素纤维相似的形态和结晶度。例如，所述NCC颗粒可具有的杨氏模量为约100至约170GPa，具体而言，约105至约143GPa，或更具体而言约110至约130GPa。所述NCC颗粒还可具有长度为约25至约3000nm，具体而言，约35至约1000nm，或更具体而言约50至约700nm。此外，所述NCC颗粒还可具有宽度为小于约80nm，具体地小于约60nm，或更具体地小于约45nm。在另一个实施方案中，所述NCC颗粒可具有纵横比（长度：宽度）为约2至约1000，具体地约3至约500，或更具体地约5至约350。

[0048] 在另一个实施方案中，所述NCC可以具有羟基基团紧密排列的表面，其中一些羟基可以已经在酸消解过程中转化为硫酸酯。而在另一个实施方案中，NCC表面还可以是羧酸化的。这些羟基基团的存在使得可在其表面上进行化学改性。因此，在一个实施方案中，当纤维素用作强化材料时，关键在于仅官能化NCC的表面以保持牢固的NCC核心的完整性。

[0049] 通过能量色散型X射线光谱(EDS)分析颗粒的元素分布可以用于确证氟原子仅存在于所述颗粒的外表面。还可通过分析颗粒尺寸的任何技术确证官能化颗粒的结构，并且可比较官能化前后的颗粒尺寸。通常用于确定NCC颗粒尺寸的技术为扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和/或原子力显微镜(AFM)。广角X-射线衍射(WAXD)用于确定结晶度。官能化前后的颗粒尺寸和结晶度须在约10%以内。

[0050] 在实施方案中，氟官能化可以通过除去带电硫酸酯形成氟官能化NCC——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物（例如氟化基团、物种和/或分子）官能化——和/或如果需要，形成仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素——其中仅所述纳米微晶纤维素的仅外周已经用氟化底物（例如氟化基团、物种和/或分子）官能化，并中断氢键驱动的絮凝，而不损害NCC颗粒的结晶性质，该结晶性质负责给予材料强度。

[0051] 在另一个实施方案中，可通过使用非均相条件制备用于官能化的纤维素形成氟官能化NCC——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物（例如氟化基团、物种和/或分子）官能化）和/或如果需要，仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素——其中仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物（例如氟化基团、物种和/或分子）官能化。在非均相条件下，所述氟官能化NCC仍然不溶且未观察到氟官能化NCC颗粒尺寸减小。此外，任何部分官能化的纤维素链一旦溶解度足够即从所述氟官能化NCC的晶面分离进入反应介质。在另一个

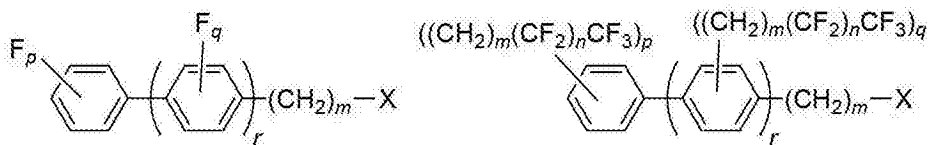
实施方案中,用于表面官能化的条件也可以使硫酸酯从NCC表面断开并消除表面电荷,从而使得NCC-含氟聚合物相容性增加。但是,在另一个实施方案中,所述硫酸酯不是必需除去,因为氟官能基团会延伸超过硫酸盐并且使周围介质与电荷屏蔽。

[0052] NCC的改性,如仅表面改性可以通过各种方法进行,包括,例如酯化、乙酰化、硅烷化、在表面接枝聚合物以及用氟、硅烷或氟化底物官能化等。根据一个实施方案,可使用任何合适类型的氟化亲电试剂氟官能化NCC表面。在实施方案中,所述氟化亲电试剂的含氟量可以为约20至约80重量%,具体地约30至约70重量%,或更具体地约40至约60重量%。

[0053] 在实施方案中,通过接枝聚合技术进行的改性(如仅表面改性)保留了NCC颗粒的圆柱形颗粒形状。此外,接枝至NCC颗粒表面的聚合物的分子量须不超过约100,000amu并且须不使NCC颗粒纵横比降低超过约3倍。

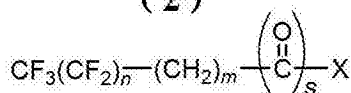
[0054] 在实施方案中,可以通过将至少一种氟化亲电试剂连接至NCC颗粒表面改性NCC表面。在一个实施方案中,所述氟化亲电试剂可以延伸超过至少一种NCC表面上的硫酸酯基团。在其他实施方案中,氟官能化NCC,例如仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素可以除至少一种氟化亲电试剂以外包括至少一种NCC颗粒。用于氟官能化的氟化亲电试剂的说明性实例可以包括由式(1)-(3)代表的氟化亲电试剂:

(1)

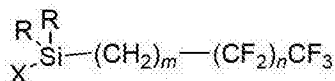


(2)

[0055]



(3)



[0056] 其中(1)为氟苄基亲电试剂,(2)为氟烷基亲电试剂,(3)为氟甲硅烷基亲电试剂,“X”可表示例如甲苯磺酸酯、甲磺酸酯、氯、溴、碘、醇盐、氢氧化物等。“R”可以表示例如烷基基团、烷氧基基团等,且重复单元“n”可以为0至约11,如1至约10,或约2至约8;重复单元“m”可以为0至约6,如1至约5,或约2至约4;重复单元“r”可以为0至约5如1至约4;重复单元“p”可以为0至约5如1至约4;重复单元“q”可以为0至约4如1至约3;重复单元“s”可以为0或1。

[0057] 完全氟化或半氟化的脂族氟碳链的实例包括沿链的氟化或非氟化部分含有不饱和和键(如双键或三键)或支链的氟碳链。

[0058] 在其它实施方案中,表面改性可以包括使用亲电试剂,其当与NCC表面的羟基基团反应时是位点特异性的。例如,这种亲电试剂可以用通式例如RfX表示,其中“X”为离去基



团,其可以包括卤素、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯、醇盐、氢氧化物等,而“Rf”可以含有氟化苄基、烷基、硅烷、胺、醚、酯基等。

[0059] 此外,在实施方案中,用氟化亲电试剂的表面官能化可以下列方式进行:所述方法不使氟官能化NCC(其可以为仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素)的尺寸减小多于约5%至约10%,其中应该考虑到表面葡萄糖基某种程度的增溶和水解。在实施方案中,所述氟官能化NCC颗粒——其可以为仅表面氟官能化纳米微晶纤维素——可具有长度为约20至约3000nm,如约35nm至约1000nm,或约50至约700nm。此外,所述氟官能化NCC颗粒——其可以为仅表面氟官能化纳米微晶纤维素——的宽度还可以为小于约70nm,如小于约50nm,或小于约35nm。在另一个实施方案中,氟官能化NCC颗粒——其可以为仅表面氟官能化纳米微晶纤维素——可具有纵横比(长度:宽度)为约2至约1000,具体地约3至约500,或更具体地约5至约350。

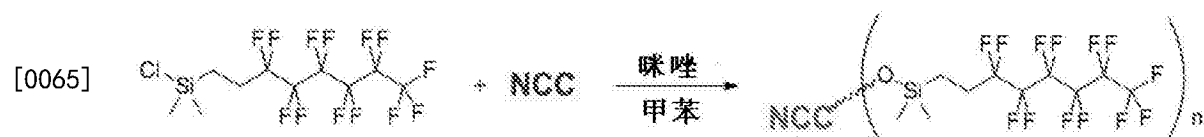
[0060] 此外,在实施方案中,氟化亲电试剂中的氟量可为例如约10至约90重量%,具体而言约20至约80重量%。将氟化亲电试剂加至NCC颗粒的表面会使所述颗粒的表面自由能降低并改善所述NCC颗粒在含氟聚合物-NCC复合物中的分散。

[0061] 纳米微晶纤维素表面的氟官能化

[0062] 在实施方案中,表面改性剂,如下式的表面改性剂



[0064] 可用于氟官能化NCC表面以形成氟官能化NCC——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化,和/或如果需要,仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素——其中仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化。例如,上式的表面改性剂可在胺碱——如咪唑——和甲苯液体的存在下氟官能化NCC表面。因此得到的氟硅烷氟官能化NCC——其可以为氟硅烷仅表面氟官能化NCC——可以含有这样的NCC:其全氟烷基(二甲基氯硅烷)在与其共价连接的表面改性剂上方。NCC表面的氟官能化可以通过下列反应示意图示例,其中“n”可以为约5%至约90%,具体地约15%至约75%,或更具体地约25%至约50%表面覆盖率:



[0066] 另一个实施方案中,NCC表面的氟官能化可以在非均匀相条件下使用碳水化合物保护基化学进行。例如,在一个实施方案中,氟官能化可以通过在容器中将NCC颗粒与过量表面改性剂分散在有机溶剂中进行。例如,氟官能化可以通过将NCC颗粒与至少1.5倍量的NCC表面所有羟基反应所需的表面改性剂分散在有机溶剂中进行,如至少2倍量的NCC表面所有羟基反应所需的表面改性剂,或从约2倍量的NCC表面所有羟基反应所需的表面改性剂至约10倍量的NCC表面所有羟基反应所需的表面改性剂。所述有机溶剂可以为中等极性以使NCC颗粒的聚集最小化并不使其溶解。有机溶剂还可以通过起始于水性NCC分散体的溶剂交换引进。溶剂还可以为水。此外,还可以将碱加至含NCC颗粒和表面改性剂的有机溶剂中以帮助NCC颗粒表面的氟官能化并形成氟官能化的NCC颗粒,其中所述纳米微晶纤维素的外

周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化,和/或如果需要,仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素,其中仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化。

[0067] 一旦实现了想要的表面官能化水平,可以通过离心-再分散的重复循环清洗NCC颗粒并除去反应副产物和未反应试剂从而由有机溶剂分离并移除氟官能化NCC颗粒。氟官能化NCC颗粒可以随后通过去除反应溶剂进行分离并在必要时通过研磨或提取(例如Soxhlet提取器)进行纯化。沉淀并去除任何剩余反应物、试剂和反应副产物后,氟官能化的NCC颗粒的性质可以使用如上文所描述的技术如EDS、SEM、TEM、AFM和WAXD测量。

[0068] 在实施方案中,当所述NCC表面被氟官能化后,NCC晶体结构可以不被破坏并保留了其形状。这种氟官能化NCC——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化——可以为例如,仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素,其中,仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化,其可以具有特定形状,包括例如,棒状晶体纳米颗粒或针状晶体纳米颗粒。此外,氟官能化NCC颗粒的表面官能化百分比可以为约5至约90%,具体地约15至约75%,更具体地约25至约50%。

[0069] 在实施方案中,平均硅烷化的程度可以通过已知的方式确定,例如,如电感耦合等离子体谱(inductively coupled plasma spectrometry)。此外,所述氟官能化NCC颗粒的热性质可以通过本领域已知的任何方式确定,例如热重量分析和差示扫描量热法。

#### [0070] 氟官能化纳米微晶纤维素的应用

[0071] 在实施方案中,可以将氟官能化NCC颗粒——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化——和/或仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素——其中仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化——整合入各种聚合物复合物以形成强化含氟聚合物复合物。例如,在一个实施方案中,这种氟官能化NCC颗粒可以分散于含氟聚合物中形成强化含氟聚合物复合物。例如,所述氟官能化NCC颗粒在含氟聚合物中的分散量可为约0.1至约50重量%,如约0.2至约20重量%,或约0.5至约15重量%。含NCC的纳米复合材料可具有改进的机械性能,包括例如使用Instron万能拉伸试验机(universal Instron testing machine)(Instron,Norwood,Massachusetts)测定的增强的拉伸强度、韧度,和/或极限应变百分比。

[0072] 含氟聚合物的说明性实例可以包括,例如,包括氟塑料、氟树脂、热弹性体、氟弹性体、聚全氟醚弹性体、聚(丙烯-四氟乙烯)、全氟烷氧基聚合物树脂、偏二氟乙烯与六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯、六氟丙烯与四氟乙烯的三元共聚物及其混合物等。

[0073] 市售可得的氟弹性体可包括,例如 **VITON®A**: 六氟丙烯(HFP)与偏二氟乙烯(VDF或VF<sub>2</sub>)的共聚物; **VITON®B**: 四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)的三元共聚物; **VITON®GF**: TFE、VF<sub>2</sub>、HFP的四元共聚物;以及 **VITON®E**、**VITON®E-60C**、**VITON®E430**、**VITON®910**、**VITON®GH**和**VITON®GF**。**VITON®**名称为E.I.DuPont de Nemours,Inc.(Wilmington,DE)的商标,其在本文中还被称为“VITON”。其它市售可得氟弹性体可包括购自3M Corporation(St.Paul,Minnesota)的那些,包括,例如,DYNEON™氟弹性体、**AFLAS®**氟弹性体(例如聚(丙烯-四氟乙烯))、和

**FLUOREL®** 氟弹性体 (例如 **FLUOREL®** II (如 LII900) 聚 (丙烯-四氟乙烯-1,1-二氟乙烯)、**FLUOREL®** 2170、**FLUOREL®** 2174、**FLUOREL®** 2176、**FLUOREL®** 2177 和/或 **FLUOREL®** LVS76。其它市售可得氟弹性体材料可包括购自 Solvay Solexis (West Deptford, NJ) 的称为 **FOR®**-60KIR、**FOR®**-LHF、**FOR®**-NM、**FOR®**-THF、**FOR®**-TFS、**FOR®**-TH 和 **FOR®**-TN505 的 “tecnoflons”。含氟聚合物的量可以为, 例如约 50 至约 99.9 重量%, 具体地约 80 至约 99.8 重量%, 或更具体地约 85 至约 99 重量%。

[0074] 在实施方案中, 所述聚合物基质可包括与所用固化剂 (在本文中还可指交联试剂或交联剂) 交联以形成弹性体的聚合物, 所述弹性体相对柔软并且显示弹性特性。例如, 当聚合物基质使用含偏二氟乙烯氟弹性体时, 所述固化剂可包括双酚化合物、二氨基化合物、氨基酚化合物、氨基-硅氧烷化合物、氨基-硅烷和/或酚-硅烷化合物。示例的双酚交联剂可为购自 E.I. du Pont de Nemours, Inc. 的 **VITON®** Curative No. 50 (VC-50)。VC-50 可溶于溶剂悬浮液中并且在用于与例如 **VITON®**-GF (E.I. du Pont de Nemours, Inc.) 交联的反应位点容易获得。

[0075] 在另一个实施方案中, 氟官能化 NCC 在含氟聚合物中的分散体可用数种方法涂布, 所述方法包括, 例如通过喷雾、流动、浸渍或其它方法等, 或浇铸至基材上并固化形成薄膜。还可以通过其它已知方式开发具有整合入含氟聚合物复合物的氟官能化 NCC 的薄膜, 所述方法包括, 例如基于溶液的成图和沉积技术和复合技术。基于溶液的技术可以包括, 例如旋涂、溶液浇铸、浸涂、流涂、涂抹、刷涂、辊涂、垫涂覆 (pad application)、模板/丝网印刷、柔版印刷 (flexography)、凹板印刷、胶版印刷 (offset printing)、喷墨印刷、微接触印刷, 或这些方法的结合。例如可使用间隔涂布 (gap coating) 来涂布平整基材, 如带状或盘状基材, 而可使用流涂涂布圆柱形基材, 如鼓或辊基材。可使用各种层形成技术, 包括涂布技术、挤出技术和/或模制技术形成纳米复合材料。此外, 可以通过常规机械混合包括, 例如辊碎机技术、内部分批混合技术或挤出技术进行复合方法。

[0076] 在施用复合物分散体后, 可进行固化, 包括, 例如蒸发、照射、干燥、硬化和/或增稠方法。固化方法可通过所使用的聚合物和固化剂确定。在示例实施方案中, 用于形成纳米复合材料的固化方法可包括, 例如分步固化方法。

[0077] 在实施方案中, 所需浓度的氟官能化 NCC 颗粒——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物 (例如氟化基团、物种和/或分子) 官能化)——和/或仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素——其中仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物 (例如氟化基团、物种和/或分子) 官能化)——可以分散地混合 (或合并) 于复合物中, 其中氟官能化 NCC 颗粒是基本上未集聚的或未集聚的 (例如, 小于 5 重量% 的氟官能化 NCC 颗粒集聚, 或小于 1 重量% 的氟官能化 NCC 颗粒集聚, 或没有氟官能化 NCC 颗粒集聚) 并且基本上均匀分散于复合物中。例如, 在实施方案中, 所述氟官能化 NCC 颗粒的浓度 (每单位体积, 例如每升或每毫升) 可以为氟官能化 NCC 颗粒在整个复合物中的平均浓度的  $\pm 3\%$  范围内, 或氟官能化 NCC 颗粒的浓度 (每单位体积, 例如每升或每毫升) 可以为氟官能化 NCC 颗粒在整个复合物中的平均浓度的  $\pm 1\%$  范围内, 或氟官能化 NCC 颗粒的浓度 (每单位体积, 例如每升或每毫升) 在整个复合物中可以为恒定的。

[0078] 在实施方案中, 氟官能化 NCC 颗粒——其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟

化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化——和/或仅表面氟官能化的纳米微晶纤维素——其中仅所述纳米微晶纤维素的外周已经用氟化底物(例如氟化基团、物种和/或分子)官能化——可以与含氟聚合物结合以形成含氟聚合物复合物的母料。例如,所述母料可以包含分散于含氟聚合物中的氟官能化NCC颗粒并生成固体-固体分散体,如其中一相为分布于一种本体物质中的细分散氟官能化NCC颗粒(如在胶体尺寸范围内,例如在1纳米至1微米范围内)的两相体系,所述氟官能化NCC颗粒为被分散相的或内部相,而所述含氟聚合物(其可以为单一一种含氟聚合物或一种或多种含氟聚合物的混合物)为连续相。在实施方案中,所述氟官能化NCC颗粒在母料(和/或最终的含氟聚合物复合物)中的重量百分比加上含氟聚合物的重量百分比等于100%。

[0079] 例如,本发明的方法可以包括使用先前制备好的含氟聚合物母料,随后通过降低方法(let-down process)将氟官能化NCC颗粒的浓度降低至预定水平,其中母料与单一一种含氟聚合物——可以为或可以不为与用于形成母料相同的含氟聚合物(或含氟聚合物混合物)——和可能的偶合剂或本文中描述的其它任选成分复合,得到复合的含氟聚合物复合物,其中氟官能化NCC颗粒是基本上未集聚的并且基本上均匀分散于含氟聚合物基质中。

[0080] 在实施方案中,可以将在本说明书中描述的任选组分加入母料中或可以在形成含氟聚合物复合物母料之后加入。

[0081] 在其它的实施方案中,所述含氟聚合物复合物可以分散进入有效溶剂形成悬浮液。有效溶剂可以包括水性溶剂和有机溶剂。示例悬浮液可以包括溶解的含氟聚合物,其具有基本未集聚或未集聚的(例如小于5重量%的氟官能化NCC颗粒集聚,或小于1重量%氟官能化NCC颗粒集聚,或没有氟官能化NCC颗粒集聚)氟官能化NCC颗粒的基本均匀分散的悬浮液。例如,在实施方案中,氟官能化NCC颗粒的浓度(每单位体积,例如每升或每毫升)可以为氟官能化NCC颗粒在整个悬浮液中的平均浓度的 $\pm 3\%$ 范围内,或氟官能化NCC颗粒的浓度(每单位体积,例如每升或每毫升)可以为氟官能化NCC颗粒在整个悬浮液中的平均浓度的 $\pm 1\%$ 范围内,或氟官能化NCC颗粒的浓度(每单位体积,例如每升或每毫升)在整个悬浮液中可以为恒定的。在实施方案中,所述悬浮液可以通过已知方法超声或均质化以协助分散悬浮液。在实施方案中,所述悬浮液以基本上均匀分散的状态在长于一小时,或长于一天,如长于一周或长于一个月的时期内相对稳定。

[0082] 在实施方案中,与其它含氟聚合物分散体相比,分散于有效溶剂中的含氟聚合物复合物的悬浮液的稳定性增大。悬浮液的稳定性是氟官能化NCC颗粒在溶剂中维持悬浮且不沉降至容器底部的趋势。在实施方案中,氟官能化NCC颗粒与含氟聚合物的悬浮液可以用于涂布基材从而在其表面生成均匀涂层。与含颗粒且集聚的和不均匀分散的涂层相比,使用本发明的氟官能化NCC颗粒的均匀涂层避免了涂层的机械性能降低和涂层导热性和导电性降低。

[0083] 在本发明的实施方案中,含氟聚合物复合物中的氟含量可以为例如约30至约90重量%,具体地约40至约80重量%。此外,实施方案的含氟聚合物复合物的拉伸强度可以为约300psi至约10000psi,或约500psi至约5000psi,或约700psi至约4000psi或其韧度可以为约500in·lbf/in<sup>3</sup>至约10000in·lbf/in<sup>3</sup>,或约1000in·lbf/in<sup>3</sup>至约8000in·lbf/in<sup>3</sup>,或约1200in·lbf/in<sup>3</sup>至约6000in·lbf/in<sup>3</sup>。

[0084] 氟官能化纳米微晶纤维素的表征

[0085] 在本发明实施方案中,氟官能化NCC颗粒可以有多种方式表征。例如,可使用能量色散型X射线光谱(EDS)对局部化学组成进行分析。本体化学组成可通过元素分析(EA)测定。官能化颗粒的详细纳米晶体结构(形状、尺寸、纵横比)可通过各种显微镜技术检测,例如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)。广角X-射线衍射(WAXD)可用于测定结晶度。傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和拉曼光谱可用于研究振动形式和颗粒上存在的官能团。动态光散射(DLS)可用于确定颗粒尺寸。Zeta电位测量可用于确定表面电荷和密度。热重量分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)可用于了解颗粒的热容变化和热稳定性。

[0086] 例如,可以检测含氟聚合物复合材料的特性以确保与氟官能化NCC的适当整合。研究方法可以包括,例如使用扫描和机械分析技术。在一个实施方案中,研究方法可以包括,例如差示扫描量热法和动态力学分析。还可使用显微镜技术如AFM、SEM、TEM以评价复合物的分散性和膜质量。

[0087] 氟聚合物复合物可以显示各种光学特性。此外,实施方案的氟聚合物复合物还显示了高的分散稳定性。氟聚合物复合物的这种分散稳定性可以通过温度变化表征。氟聚合物复合物的稳定性可使用上文所述的显微镜成像技术在暴露至高温之前和之后评价。

[0088] 根据本公开说明书的一个实施方案,可以确定分散于含氟聚合物复合物中的NCC的均匀性。在一个实施方案中,NCC分散体在含氟聚合物复合物中的均匀性可以通过例如使用显微镜成像技术,包括例如AFM、SEM、TEM和EDS技术可视化。此外,NCC氟聚合物复合物的表面自由能可以通过例如使用Lewis酸-碱法由使用Fibro DAT1100仪器(Fibro Systems AB, Sweden)测量的接触角结果计算。

[0089] 因此,本发明提供了以下实施方案:

[0090] 1. 强化含氟聚合物复合物,其包括:

[0091] 含氟聚合物;和

[0092] 氟官能化纳米微晶纤维素,其中所述纳米微晶纤维素的外周已经用含氟底物官能化。

[0093] 2. 上述1的强化含氟聚合物复合物,其中所述含氟聚合物复合物的拉伸强度为约300psi至约10,000psi。

[0094] 3. 上述1的强化含氟聚合物复合物,其中所述含氟聚合物复合物的韧度为约500in • lbf/in<sup>3</sup>至约10000in • lbf/in<sup>3</sup>。

[0095] 4. 上述1的强化含氟聚合物复合物,其中所述氟官能化纳米微晶纤维素的表面官能化百分比为约5至约90%。

[0096] 5. 上述1的强化含氟聚合物复合物,其中所述含氟聚合物复合物中的氟含量为约1至约40重量%。

[0097] 6. 上述1的强化含氟聚合物复合物,其中所述氟官能化纳米微晶纤维素包括具有晶体结构的棒状氟官能化纳米微晶纤维素(NCC)颗粒。

[0098] 7. 上述6的强化含氟聚合物复合物,其中所述氟官能化NCC颗粒的长度为约20至约3000nm。

[0099] 8. 上述6的强化含氟聚合物复合物,其中所述氟官能化NCC颗粒的纵横比(长度:宽度)为约2至约1000。

[0100] 9. 上述6的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化NCC颗粒是未集聚的并且基本上均匀分散于含氟聚合物复合物中。

[0101] 10. 上述1的强化含氟复合物, 其中所述氟官能化纳米纤维素和含氟聚合物形成了固-固分散体。

[0102] 11. 上述1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述氟官能化纳米纤维素的存在量不超过30%。

[0103] 12. 上述1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述含氟聚合物选自氟塑料、氟树脂、热弹性体、氟弹性体、聚全氟醚弹性体、聚(丙烯-四氟乙烯)、全氟烷氧基聚合物树脂、偏二氟乙烯与六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯、六氟丙烯与四氟乙烯的三元共聚物及其混合物。

[0104] 13. 上述1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述含氟聚合物的存在量为约50至约99.9重量%。

[0105] 14. 上述1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述含氟聚合物的氟含量为约40至约80重量%。

[0106] 15. 上述1的强化含氟聚合物复合物, 还包括有效量的含氟聚合物交联剂。

[0107] 16. 上述1的强化含氟聚合物复合物, 其中所述含氟聚合物是交联的。

[0108] 17. 含氟聚合物复合物的悬浮液, 其包括:

[0109] 上述1的强化含氟聚合物复合物, 和

[0110] 有效量的溶剂以形成悬浮液。

[0111] 18. 上述17的悬浮液, 其中所述氟官能化纳米微晶纤维素包括具有晶体结构的棒状氟官能化纳米微晶纤维素(NCC)颗粒。

[0112] 19. 上述18的悬浮液, 其中所述氟官能化NCC颗粒基本上均匀分散于溶解的含氟聚合物中。

[0113] 20. 上述19的悬浮液, 其中所述悬浮液以基本均匀分散的状态稳定长于一天。

[0114] 本发明解决了上述一些或所有问题并且还提供了具有官能团的NCC表面的官能化的说明, 已知所述官能团最好附着于基于CHF的含氟聚合物, 包括例如氟化烃类和氟化烷基硅烷, 使得聚合物/填料相互作用加强, 从而使强化纤维素在基质中非絮凝分散。

[0115] 在实施方案中表面处理的NCC生物复合物可以具有优于纯含氟聚合物的机械性能, 在含氟聚合物基质中形成稳定的非絮凝的分散体并且降低NCC表面的表面自由能。通常, 含氟基团的整合提高了溶解性且不牺牲热稳定性, 并且提供了具有低介电常数和低吸水性率的材料。此外, 氟化还产生了疏水和疏油特性从而导致极低能表面。因此本发明的实施方案描述了表面改性的NCC, 其分散于含氟聚合物基质中以提高机械坚固性、减少环境影响和促进坚韧结晶纤维素填料和含氟聚合物基质之间强的分子间非共价相互作用。

## 实施例

[0116] NCC表面官能化

[0117] 实施例1——使用全氟烷基二甲基氯硅烷官能化NCC表面

[0118] 通过数次连续离心和再分散将具有所需量的纳米微晶纤维素悬浮液(100克甲醇中2克; 2重量%) 溶剂交换成丙酮并且随后干燥甲苯。每步溶剂交换后进行超声。将悬浮液转移至三颈圆底烧瓶中并且充入氩气。将过量十七氟-1,1,2,2-四氢癸基二甲基氯硅烷(购自

Gelest Inc.)滴加至搅拌中的悬浮液。加入硅烷后滴加有机胺碱(例如咪唑)的溶液并且监测反应温度以使反应不超过50℃。所述反应在室温搅拌16小时。随后,离心分离改性材料并用乙醇洗涤四次,每步转速为10000转/分钟,且每步在10℃下15分钟。在40℃下将官能化纤维素真空干燥24小时。

[0119] 实施例2——使用2H,2H,3H,3H-全氟癸酸官能化NCC表面

[0120] 通过数次连续离心和再分散将具有所需的量纳米微晶纤维素悬浮液(100克甲醇中2克;2重量%)溶剂交换成丙酮并且随后干燥甲苯。每步溶剂交换后进行超声。将所述悬浮液转移至三颈圆底烧瓶中,并将过量2H,2H,3H,3H-全氟癸酸(购自SynQuest Laboratories)加入搅拌中的悬浮液,随后加入催化量的对甲苯磺酸。纤维素纳米结构的表面改性在105℃下进行最长达24小时。表面处理后,用与实施例1相同的方法纯化和干燥材料。

[0121] NCC复合物的形成

[0122] 实施例3——官能化NCC/含氟聚合物母料的制备

[0123] 将约2克官能化NCC(在实施例1中制备)和约65克VITON GF(购自E.I. du Pont de Nemours, Inc.)加热至约100℃并且使用内置式混合机(internal compounder)(例如HAAKE PolyLab Rheomix Mixer)以约20转每分钟的转子速度混合约40分钟以形成约67克含3重量%纳米微晶纤维素的聚合物复合物。通过该挤出降低过程制备了不同负载量的官能化NCC。

[0124] 实施例4——官能化NCC/VITON涂料复合物的制备

[0125] 通过在甲基异丁酮(MIBK)中将由实施例3制备的复合NCC/VITON材料与A0700固化剂(N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲氧基硅烷,购自United Chemical Technologies, Inc)或金属氧化物(氧化镁和/或氢氧化钙)以及双酚VC-50固化剂(VITON Curative No.50,购自E.I. du Pont de Nemours, Inc.)混合制备NCC/VITON涂料分散体。所生成的涂料分散体然后通过涂抹(draw coating)或流涂涂布至合适的基材(例如铝纸或金属化聚酯薄膜或玻璃),或在模具中浇铸。使涂层蒸发大部分溶剂,随后在渐变温度下进行固化,例如在约149℃下约2小时,在约177℃下约2小时,然后在约204℃下约2小时,再然后在约232℃下进行约6小时后固化。

[0126] 实施例5——官能化NCC/VITON涂料复合物的制备

[0127] 通过将约0.5克官能化NCC(在实施例1中制备)和约16.5克VITON GF(购自E.I. du Pont de Nemours, Inc.)在甲基异丁酮中辊混制备NCC/VITON涂料分散体。将异丙醇中的A0700固化剂(N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲氧基硅烷,购自United Chemical Technologies, Inc)加至混合的NCC/VITON溶液中。使用与在实施例4中所描述的相同的涂布技术和固化过程获得含3重量%纳米微晶纤维素的聚合物复合物。通过该辊混过程制备了不同负载的官能化NCC。

[0128] 应该理解的是各种以上公开的和其它特征和功能,或其替代的内容、特征和功能可以按需与许多其它不同的系统和应用结合。还应该理解的是各种目前未预见或未预料到的替代、改进、改变和改善可由本领域的技术人员随后做出,其也包含于下列权利要求中。