

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104822731 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201380051504. X

代理人 张爽 郭国清

(22) 申请日 2013. 09. 30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 65/00(2006. 01)

61/708, 918 2012. 10. 02 US

C08L 71/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/00(2006. 01)

2015. 04. 01

C08K 5/28(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08G 18/24(2006. 01)

PCT/US2013/062605 2013. 09. 30

C08G 65/325(2006. 01)

C08G 18/28(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/055406 EN 2014. 04. 10

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 史蒂文·G·科维里恩

格雷格·D·达尔克

鲁道夫·J·达姆斯

沃纳·M·A·格鲁泰尔特

米格尔·A·格拉

安东尼·P·曼扎拉

汤姆·奥普斯托

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

具有低玻璃化转变温度的基于含氟聚醚的弹性体

(57) 摘要

本发明公开一种用于含氟弹性体的可固化前体组合物、制备含氟弹性体的方法、成型制品以及制备成型制品的方法。

1. 一种用于含氟弹性体的可固化前体组合物，所述可固化前体组合物包含：

a) 至少一种官能化的含氟聚醚，所述官能化的含氟聚醚包含选自下列的部分： $(-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-)$ 、 $(-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-)$ 、 $(-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-)$ 、 $(-\text{CF}_2\text{O}-)$  或它们的组合，其中所述含氟聚醚被官能化以在末端位置或在邻近所述末端位置的位置处包含至少一个第一官能团，和

b) 一种或多种助剂，所述助剂包含至少两个第二官能团，

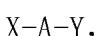
其中所述第一官能团和第二官能团能够在固化反应中彼此反应以形成含氟弹性体，并且其中所述第一官能团和第二官能团在一方面选自含有炔烃单元或腈单元的基团，并且在另一方面选自含有叠氮化物单元的基团。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述含氟弹性体具有小于 -40°C 的玻璃化转变温度。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述官能化的含氟聚醚具有约 410g/mol 至约 24,900g/mol 的分子量。

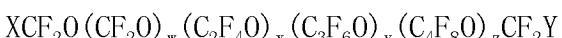
4. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述官能化的含氟聚醚具有约 810 至约 14,900g/mol 的分子量。

5. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述官能化的含氟聚醚由下式表示：



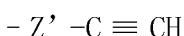
其中 X 和 Y 为相同或不同的第一官能团，并且 A 表示聚氧全氟亚烷基部分，所述聚氧全氟亚烷基部分包含选自下列的单元： $(-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-)$ 、 $(-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-)$ 、 $(-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-)$ 、 $(-\text{CF}_2\text{O}-)$  或它们的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述官能化的含氟聚醚由下式表示：



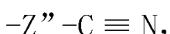
其中 X 和 Y 彼此独立地表示选自下列的第一官能团：

(i) 以下通式的炔烃基团



其中 Z' 表示化学键或含有 1 至 10 个碳原子的连接基团，

(ii) 以下通式的腈基团



其中 Z'' 表示化学键或含有 1 至 10 个碳原子的连接基团。

7. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述助剂由下式表示：



其中 n 为 2 至约 10 的整数，并且 G 为脂族或芳族残基。

8. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述助剂具有小于 5000g/mol 的分子量。

9. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述助剂具有小于 1000g/mol 的分子量。

10. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，所述可固化组合物还包含至少一种选自下列的填料：含二氧化硅材料、含碳材料或它们的组合。

11. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，所述可固化组合物包含基于所述组合物的总重量计至少 40 重量% 的所述官能化的含氟聚醚。

12. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中所述含氟弹性体具有至少 50% 的断裂伸长率和至少 1MPa 的拉伸强度。

13. 一种组合物，所述组合物包含通过固化根据权利要求 1 所述的可固化前体组合物获得的含氟弹性体。

14. 一种制备包含含氟弹性体的组合物的方法，所述方法包括：

i) 提供根据权利要求 1 所述的可固化前体；

ii) 使所述可固化前体经受固化。

15. 一种成型制品，所述成型制品通过模塑根据权利要求 1 所述的可固化前体组合物获得。

16. 根据权利要求 15 所述的成型制品，其中所述制品为密封件或密封件的部件。

17. 根据权利要求 15 所述的成型制品，其中所述成型制品为密封件，所述密封件至少通过一个表面来暴露于液体或气态烃。

## 具有低玻璃化转变温度的基于含氟聚醚的弹性体

### 技术领域

[0001] 本公开涉及具有低玻璃化转变温度的基于含氟聚醚的弹性体的可固化前体组合物，具有低玻璃化转变温度的基于含氟聚醚的弹性体，制备它们的方法以及包含它们的制品。

### 背景技术

[0002] 含氟弹性体广泛用于工业中，因为它们在较宽的温度范围内保持其弹性体特性并具有高耐热性、耐化学品性和耐燃料性。例如，含氟弹性体被用于机动车或飞机工业中以及用于其中需要抗燃料性的化学处理。通常，含有衍生自氟化烯烃的重复单元的聚合物用于制备含氟弹性体，该含氟弹性体随后被固化以增益弹性体特性。这些类型的含氟弹性体通常为固体并且难以加工。具有良好机械性能和低玻璃化转变温度的含氟弹性体可以通过基于三嗪的交联由可固化含氟聚醚组合物制备，如（例如）在国际专利申请 WO 2011/044093 中所述。

[0003] 在许多应用中，期望的是含氟弹性体在极低的温度下也保持它们的弹性体特性。在一些应用中，材料可能长时间暴露于低于 -40°C 或甚至低于 -100°C 的温度。

### 发明内容

[0004] 在下文中，提供了一种用于含氟弹性体的可固化前体组合物，所述可固化前体组合物包含：

[0005] a) 至少一种官能化的含氟聚醚，所述官能化的含氟聚醚含有选自下列的部分：(-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O-)、(-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-)、(-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O-)、(-CF<sub>2</sub>O-) 或它们的组合，其中所述含氟聚醚被官能化以在末端位置或在邻近末端位置的位置处包含至少一个第一官能团，和

[0006] b) 一种或多种助剂，所述助剂包含至少两个第二官能团，

[0007] 其中所述第一官能团和第二官能团能够在固化反应中彼此反应以形成含氟弹性体，并且其中所述第一官能团和第二官能团在一方面选自包含炔烃单元或腈单元的基团，并且在另一方面选自包含叠氮化物单元的基团。

[0008] 在另一方面，提供了包含通过固化如上所述的可固化前体获得的固化的含氟弹性体的组合物。

[0009] 在另一方面，提供了一种制备包含含氟弹性体的组合物的方法，所述方法包括：

[0010] i. 提供如上所述可固化前体和

[0011] ii. 使所述可固化前体固化。

[0012] 在另一方面，提供了一种通过模塑如上所述得可固化前体获得的成型制品。

### 具体实施方式

[0013] 在详细解释本公开的任何实施例前，应当理解，本申请的公开内容并不限于下列描述中给出的组成和组分排列的细节。本发明可以具有其它实施例，并且能够以各种方式

实践或实施。还应当理解，本文所用的措辞和术语的目的在于描述，而不应当被视作具有限制性。与使用“组成”相反，使用“包括”、“包含”或“具有”及它们的变型意指广泛的范围并且意指涵盖后面列举的项目及其等同物，以及其它项目。词语“由……组成”意指限制性的范围并意在仅涵盖后面列举的项目及其等同物而不涵盖任何其它项目。术语“基本上由……组成”具有如下面的描述中所定义的含义。

[0014] 使用“一个”意指涵盖“一个或多个”。本文列举的任何数值范围旨在包括从该范围的下限值至上限值的所有值。例如，1%至50%的浓度范围意为缩写，并且明确地公开了介于1%和50%之间的值，诸如例如2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9%等。

[0015] 在下文中，提供了一种可固化前体组合物，该可固化前体组合物能够固化以制备包含含氟弹性体的组合物。含氟弹性体具有低玻璃化转变温度，通常小于-40°C。含氟弹性体具有足以用于制备成型制品的机械强度。由于含氟弹性体具有低玻璃化转变温度，所以可以制备在低温下保持柔韧的成型制品。含氟弹性体通常具有良好抗烃或抗溶剂性，如通过低体积膨胀所见。弹性体也可显示良好耐湿性，例如，耐热水或耐蒸汽性。

[0016] 可固化前体组合物包含含氟聚醚，该含氟聚醚被官能化以在末端位置或在邻近该末端位置的位置处包含至少一个第一官能团。第一官能团能够与助剂的第二官能团反应以联接含氟聚醚分子与助剂，以形成弹性体含氟聚醚网络。交联反应的结果为基于含氟聚醚的含氟弹性体。第一官能团和第二官能团在一方面选自包含炔烃和/或腈单元的基团，以及在另一方面选自包含叠氮化物的基团。在一个优选的实施例中，含氟聚醚包含炔烃和/或腈基团，并且助剂包含叠氮化物基团。

[0017] 通过使含有如上所述的官能化的含氟聚醚和助剂的组合物经受固化条件，据信第一官能团和第二官能团在形成四唑或三唑环结构的情况下反应，从而由于固化反应联接聚醚来形成聚合物网络。具有四唑环结构的基团可以由以下通式表示：

[0018]



[0019] 具有三唑环结构的基团可以由以下通式表示：

[0020]



[0021] 其中在两种情况下，R和R'表示化学键。据信该助剂掺入到这些环结构中或形成这些环结构的一部分。因为助剂包含多于一个的官能团，所以助剂可联接两个或更多个官能化的聚醚。

[0022] 固化可通过使含氟聚醚和助剂经受热处理来实现，例如，至少40°C、或至少50°C的热处理。通常，热处理涉及约80°C至约180°C的温度。

[0023] 为了制备交联网络，含氟聚醚以及助剂优选含有可参与该反应的多于一个的官能团。所得的固化产物通常含有含氟聚醚片段以及通常含有在官能团的反应期间形成的杂环片段。所得的固化产物为弹性体并且当它们含有通常作为主要组分的含氟聚醚片段时，它

们也称为基于含氟聚醚的弹性体。

[0024] 现在将更为详细地描述所述组分和方法。

#### 含氟聚醚

[0026] 根据本公开的合适的含氟聚醚为含有全氟亚烷基氧代基部分的化合物，该全氟亚烷基氧代基部分选自 ( $-C_4F_8O-$ )、( $-C_3F_6O-$ )、( $-C_2F_4O-$ )、( $-CF_2O-$ ) 或它们的组合。例子包括全氟亚烷基氧代基的组合，如 ( $-C_2F_4O-$ ) 和 ( $-CF_2O-$ )；( $-C_4F_8O-$ )、( $-C_2F_4O-$ ) 和 ( $-CF_2O-$ )；( $-C_4F_8O-$ ) 和 ( $-C_2F_4O-$ )；( $-C_3F_6O-$ ) 和 ( $-C_2F_4O-$ )。这些单元可以随机的顺序存在。

[0027] 根据本公开的含氟聚醚可具有线性主链或它们可为支链的（在此情况下，主链可包含侧链）。例如，如果含氟聚醚包含支链的 ( $-C_3F_6O-$ ) 或支链的 ( $-C_4F_8O-$ ) 单元而不是直链的 ( $-C_3F_6O-$ ) 或 ( $-C_4F_8O-$ ) 单元，则可能存在侧链。

[0028] 根据本公开的含氟聚醚被官能化以在末端位置或在邻近该末端位置的位置处包含至少一个第一官能团，该第一官能团能够在固化反应中与助剂的第二官能团反应以形成聚合物网络。

[0029] 在一个优选的实施例中，第一官能团选自 (i) 含有一个或多个腈单元的基团，和 (ii) 含有一个或多个炔烃单元的基团。

[0030] 含有一个或多个腈单元的基团包括此类腈和含有一个或多个腈的连接基团。通常，除了腈碳之外，这种连接基团可含有 1 至 10 个碳原子。含有连接基团的腈可为直链或支链的、脂族的或芳族的。通常，连接基团选自亚烷基腈基团。连接基团可为非氟化的、氟化的或全氟化的。它们还可以包含氧原子或氮原子，优选链中氧原子或链中氮原子，即，将碳 - 碳链间断的原子。连接基团可包含一个或多于一个的腈基团。腈基团的具体实施例可由下式表示：

[0031]  $-Z''-C \equiv N$

[0032] 其中  $Z''$  表示化学键或连接基团，例如含有 1 至 10 个碳原子的亚烷基基团。 $Z''$  可以为全氟化的或非氟化的。其可含有一个或多个链中氧原子。

[0033] 含有炔烃的基团可由下式表示：

[0034]  $-Z'-C \equiv CH$

[0035] 其中  $Z'$  表示化学键或连接基团。通常，除了炔碳之外，这种连接基团可含有 1 至 10 个碳原子。连接基团可以为直链或支链的、脂族的或芳族的。通常，连接基团选自亚烷基基团。连接基团可为非氟化的、氟化的或全氟化的。它们还可以包含氧原子或氮原子，优选链中氧原子或链中氮原子，即，将碳 - 碳链间断的原子。连接基团可包含一个或多于一个的炔烃基团。典型的连接基团包括亚烷基基团，其具有 1 至 10 个碳原子。

[0036] 基团  $Z'$  和  $Z''$  可任选地含有氟原子、氯原子、氧原子、氮原子或硫原子或它们的组合，并且包括但不限于  $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OC(O)-$ 、 $-CH_2-O-NHC(O)-$ 、 $-CH_2CH_2OC(O)-$ 、全氟亚烷基（如  $-CF_2-$ ）、全氟氧代基亚烷基（如  $-CF_2O-$ ）以及它们的组合。

[0037] 含氟聚醚也可含有不同官能团的组合。在一个优选的实施例中，官能团为相同的类型，如，官能团为所有的腈基团或炔烃基团。

[0038] 至少一个（优选地大多数或全部）第一官能团位于含氟聚醚的末端位置处，或位于与末端位置相邻的位置处。如本文所用，术语“末端位置”涵盖主链的末端位置，但在非线性含氟聚醚的情况下，也可以包括侧链的末端位置。

[0039] 优选地，含氟聚醚包含两个或多于两个的第一官能团，即，含氟聚醚优选地为双官能的、三官能的或多官能的。

[0040] 在一个优选的实施例中，含氟聚醚为全氟化的。这意味着除第一官能团以外，含氟聚醚仅含有碳原子、氧原子和氟原子。

[0041] 优选地，含氟聚醚基本上由选自下列的单元组成：(-CF<sub>2</sub>O-)、(-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O-)、(-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-) 或 (-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O-) 的单元，或者 (-CF<sub>2</sub>O-)、(-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O-)、(-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-) 和 (-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O-) 单元中的一者或多者的组合。本文使用的术语“基本上由……组成”是指化合物含有至少 80 摩尔%、优选地至少 90 摩尔% 的上述单元。主链的其余部分优选地包括官能团和连接所述官能团与上述全氟亚烷基氧代基的残基。

[0042] 官能化的含氟聚醚的典型例子包括由通式

[0043] X-A-Y 表示的那些，

[0044] 其中 X 和 Y 为相同或不同的第一官能团并且 A 表示含氟聚醚片段，该含氟聚醚片段包含全氟亚烷基氧代基或仅由全氟亚烷基氧代基组成，该全氟亚烷基氧代基选自 (-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O-)、(-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-)、(-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O-)、(-CF<sub>2</sub>O-) 以及它们的组合。

[0045] 官能化的含氟聚醚的具体例子可由下式表示：

[0046] XCF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>w</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>z</sub>CF<sub>2</sub>Y

[0047] 其中 X 和 Y 彼此独立地表示第一官能团，w、x、y 和 z 为 0 至 30 的彼此独立的整数，前提条件为 w+x+y+z 为至少 6 并且其中全氟亚烷基氧代基单元可随机布置。优选地，X 和 Y 独立地表示含腈或含炔烃的残基。更优选地，X 和 Y 表示腈和 / 或炔烃基团。

[0048] 优选地，聚醚单元 A 包括选自下列的单元：(-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-)、(-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-)、(-CF<sub>2</sub>O-) 或它们的组合，诸如 (-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-) 和 (-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-) 单元的组合；(-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-)、(-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-) 和 (-CF<sub>2</sub>O-) 单元的组合；(-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-) 和 (-CF<sub>2</sub>O-) 单元的组合；(-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-) 和 (-CF<sub>2</sub>O-) 单元的组合。

[0049] 在一个实施例中，含氟聚醚可由下式表示：

[0050] XCF<sub>2</sub>O(-(CF<sub>2</sub>)O-)<sub>x</sub>(-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-)<sub>y</sub>(-CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-)<sub>z</sub>CF<sub>2</sub>Y

[0051] 其中 x 和 y 彼此独立地为 2 至 12 的整数，并且其中 z 为 0 至 12 的整数，并且其中 (-(CF<sub>2</sub>)O-) 和 (-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-) 单元以及 (-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-) 单元（如果存在的话）可以随机布置，并且其中 X 和 Y 为相同或不同的如上所述的第一官能团。

[0052] 在一个优选的实施例中，官能化的含氟聚醚为直链的。

[0053] 含氟聚醚通常为液体（在环境条件下，即，25°C 和 1 巴）。一般来讲，其也具有低分子量。含氟聚醚的分子量通常可为至多约 25,000g/mol、或至多约 15,000g/mol，通常为约 400g/mol 至约 15,000g/mol、约 1,200 至约 14,900g/mol，优选地为约 450 至约 9,000g/mol。例子包括但不限于约 410g/mol 至约 24,900g/mol 或约 810g/mol 至约 14,900g/mol 的分子量。含氟聚醚可为混合物，并且上面提及的分子量可以是混合物的平均（如数均）分子量（可例如通过尺寸排阻色谱法进行测定）。还可以使用含氟聚醚或全氟聚醚的混合物。如果使用混合物，则优选的是双官能或多官能组分的重量百分比大于 75%。

[0054] 如上所述的含氟聚醚以及它们的合成是已知的。例如，具有通过 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O- 单元的嵌段来表征的主链的全氟聚醚可以由四氟乙烯环氧化物制备，如美国专利 3,125,599 中所述。通过将氧与四氟乙烯反应来制备的其它含氟聚醚通过由 -CF<sub>2</sub>O- 重复单元构成的主链

来表征（参见例如美国专利 3,392,097）。具有  $-C_3F_6O-$  单元以及  $-CF_2O-$  和  $-CF(CF_3)O-$  单元的主链的全氟聚醚描述于例如美国专利 3,699,145 中。全氟聚醚的其它可用例子包括具有  $-CF_2O-$  和  $-CF_2CF_2O-$  重复单元的主链的那些（如美国专利 3,810,874 中所公开）。全氟聚醚也可通过将二羧基氟化物用作聚合引发剂以聚合 HFPO 获得，例如美国专利 4,647,413 和 3,250,808 中所述。衍生自 HFPO 的全氟聚醚包含支链全氟烷基并且单元 ( $-C_3F_6O-$ ) 中的至少一个为非直链的，如 ( $-C_3F_6O-$ ) 为  $-CF_2-CF(CF_3)-O-$  单元。HFPO 衍生的全氟聚醚也可商购获得，例如以商品名 KRYTOX 购自杜邦公司 (DuPont de Nemours)。官能化的含氟聚醚（特别是直链类型）也可商购获得，例如以商品名 FOMBLIN、FOMBLIN Z DEAL 购自苏威苏莱克斯公司 (Solvay Solexis) 和以商品名 DEMNUM 购自日本大金株式会社 (Daikin)。

[0055] 可以通过已知的有机合成方法将官能化的含氟聚醚转化成包含如上文所列的第一官能团或第二官能团的含氟聚醚。例如，具有腈官能团的含氟聚醚可以由对应的前体全氟聚醚获得，如例如美国专利 3,810,874、4,647,413 或 5,545,693 中所述。通过合成，前体全氟聚醚通常具有酰基氟端基。这些酰基氟端基可通过与适当的醇（例如甲醇）反应而转化成酯。所述酯随后可通过与氨反应而转化成酰胺。然后，可在适当的溶剂（例如 DMF）中用吡啶和三氟乙酸酐使酰胺脱水而形成腈。或者，可用其它试剂（诸如  $P_2O_5$  或  $PCl_3$ ）使酰胺脱水。

[0056] 具有炔烃官能团的含氟聚醚可（例如）由含氟聚醚酯与含有炔烃基团的胺的反应获得，例如美国专利 3,810,874 中所述。

[0057] 本公开的一个优点是可以使用液体组合物来制备含氟弹性体，因为这可以允许或有利于使用注塑工艺。如下文将描述，除了助剂以外，可固化前体组合物可含有添加剂，但添加剂的存在可为非必需的。例如，如果必要，通过添加填料以产生更多糊剂样稠度，可方便地增加前体组合物的粘度。

[0058] 基于可固化组合物的重量计，官能化的含氟聚醚优选地以至少 30 重量% 的量存在。基于可固化组合物的总重量计，典型的量包括至少 35% 或至少 40 重量%、优选至少 50% 或至少 70 重量%。

#### [0059] 助剂

[0060] 根据本公开的合适助剂含有至少两个、优选地多于两个的第二官能团。合适的助剂可能为氟化的或非氟化的。优选地，第二官能团为含叠氮化物的基团或叠氮化物 ( $-N_3$ ) 基团。该第二官能团可以相同或不同。

[0061] 根据本公开的合适助剂可由以下通式表示：

[0062]  $G(N_3)_n$

[0063] 其中 n 为 2 至约 12、优选地大于 2 且至多 6 的整数，G 为 n- 价芳族或脂族残基。其可为直链或支链的、非环状或环状的。G 可含有亚烷基、亚芳基、亚芳烷基 (aralalkylenes) 或由其组成。G 可以为非氟化的、部分氟化的或全氟化的。优选地，G 为全氟化的。G 可含有官能团，诸如卤素、羟基、铵、醚、酯、聚氨基甲酸酯或不妨碍固化反应的其它基团。

[0064] 助剂可为分子量小于 5,500g/mol 或甚至小于 1,000g/mol 的低分子量化合物。合适的助剂包含低聚物，该低聚物含有可按随机顺序布置的重复单元，该低聚物具有介于 1,000 和 5,000g/mol 之间的分子量。如果制备具有高氟含量的含氟聚醚弹性体，则低分子量助剂可能是优选的。

[0065] 与固化催化剂相反,助剂被消耗并且至少部分地掺入到固化反应中所生成的聚合物结构中。固化催化剂不会被消耗或不会掺入到聚合物中。应当理解,助剂可能未完全掺入到聚合物中。很可能的是,助剂的一些可分解或发生副反应或助剂的仅部分得到掺入。

[0066] 除了单种助剂,也可使用不同助剂的组合。

[0067] 可用助剂的例子包括但不限于 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}-\text{OHCH}_2\text{N}_3)_3$ 、 $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{N}_3)\text{O}]_6\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}_3)_3$

[0068]  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{N}_3))_2\text{OCOCH}_3]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{N}_3)\text{OH}]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{N}_3))_2\text{OH}]_3$ 、 $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}_3$ 、通过  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  与多异氰酸酯的反应制备的聚氨酯叠氮化物、三 -2- 叠氮基 - 乙基均苯三甲酸酯、己烷 -1, 6- 双 - 叠氮基乙基 - 氨基甲酸酯、聚氧乙烯双叠氮化物、1, 8- 二叠氮基辛烷、以及它们的组合。

[0069] 通常,每 100 份含氟聚醚,可使用 0.1 至 30 份、或 1 至 25 份的一种或多种助剂(所有均基于重量计)。可调节含氟聚醚和助剂的量,使得含氟聚醚的官能团与助剂的官能团的当量比率为约 1 或小于 1, 即, 助剂的官能团对含氟聚醚的官能团可为过量的。另外, 可调节含氟聚醚和助剂的类型, 以微调所得的弹性体的机械性能。可通过使用低分子量的高度官能化助剂实现的高交联密度可提高弹性体的拉伸强度和硬度,但可能降低其弹性。

#### [0070] 添加剂

[0071] 可固化组合物可含有官能化的含氟聚醚和助剂之外的其它成分,如填料或其它添加剂。

#### [0072] 填料:

[0073] 填料通常为颗粒。这些颗粒可以是球形或非球形颗粒。其可为杆材或纤维。通常所述填料为微型材料。通常其具有长度或直径为约  $0.01 \mu\text{m}$  或  $0.05 \mu\text{m}$  至约  $5,000 \mu\text{m}$ 、高达约  $1,000 \mu\text{m}$ 、或高达约  $500 \mu\text{m}$  的至少一个尺度。可用的填料,特别是含碳或含二氧化硅的材料的粒度(数均)小到介于  $0.05 \mu\text{m}$  和  $30 \mu\text{m}$  之间。

[0074] 填料包括无机材料或有机材料。典型的填料包括含硅氧烷氧化物的材料。含氧化硅的填料的例子包括硅石(也称为二氧化硅)。具体的二氧化硅的例子包括亲水性和疏水性二氧化硅、热解法二氧化硅(其例如可以商品名“AEROSIL”,诸如 AEROSIL 200、AEROSIL R972 或 AEROSIL R974 从德国法兰克福市赢创股份有限公司(Evonik GmbH, Frankfurt, Germany)商购获得;可以商品名“NANO GEL”从卡博特公司(Cabot Corporation)获得)、经硅烷处理过的热解法二氧化硅(例如可以商品名“CABOSIL”从卡博特公司(Cabot Corporation)商购获得)以及它们的组合。其它例子包括硅酸盐,诸如例如硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁以及它们的混合物,诸如例如云母、粘土和玻璃,诸如例如玻璃球(可以商品名“GLASSBUBBLES”从 3M 公司(3M Company)商购获得)。其它合适的填料包括腈改性的二氧化硅。可以例如通过在存在含乙醇的盐酸的情况下将市售的含羟基的二氧化硅诸如 AEROSIL 200V(购自赢创公司(Evonik))与氰基硅烷诸如例如 3- 氰基丙基三乙氧基硅烷(购自奥德里奇公司(Aldrich))反应来制备腈改性的二氧化硅。所选反应物的量应当能获得介于 10% 和 30% (按重量计)之间的腈改性的二氧化硅。其它合适的含硅石的填料包括氟改性的硅石。可例如通过将市售的含羟基的硅石(例如 AEROSIL 200V)与氟代硅烷反应来制备氟改性的二氧化硅。合适的氟代硅烷包括 HFPO 硅烷,其可由低聚 HFPO 酯和硅烷(诸如氨基烷基三烷氧基硅烷)制备,如美国专利 3,646,085 中所述。其它合适的氟代硅烷可衍生自己

与氨基烷基三烷氧基硅烷（诸如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷）反应的市售的全氟聚醚，诸如 FOMBLIN Z Deal（苏威苏莱克斯公司（Solvay Solexis）），如美国专利 6,716,534 中所述。通常要选择反应物的量以获得介于 1% 和 5%（按重量计）之间的氟改性的硅石。

[0075] 合适的填料的其它例子包括碳材料。碳材料包括例如碳纳米管、炭黑或其亚型例如乙炔黑、改性碳，诸如例如氟化石墨（例如可从中央硝子公司（Central Glass）商购获得）或 Carbofluor（可从高级研究公司（Advanced Research Co.）商购获得）。碳黑可商购获得，例如购自卡博特公司（Cabot Corporation）。

[0076] 填料可以以介于 2 至 50 重量份之间或介于 6 至 30 重量份之间每 100 重量份含氟聚醚 (phr) 的量添加。

[0077] 在一个具体的实施例中，可固化组合物还包含一种或多种固体含氟聚合物。通常，含氟聚合物可以与含氟聚醚共混。添加含氟聚合物可以提高所得的弹性体组合物的机械性能，如拉伸强度或硬度，同时所得的包含含氟聚醚片段的弹性体的玻璃化转变温度保持很低。含氟聚合物可以作为填料添加。合适的含氟聚合物包括含有重复单元的那些含氟聚合物，所述重复单元衍生自至少一种、优选至少两种氟化的、优选全氟化烯烃。可用的含氟聚合物通常具有低于 25°C 的玻璃化转变温度。优选地，含氟聚合物为无定形的，即，它们是非晶态的。合适的全氟化烯烃包括由式  $\text{CF}_2 = \text{CY}-\text{R}_f$  表示的那些，其中 Y 为 F、Cl 或  $\text{CF}_3$ ，并且 Rf 为氟或 C1-C8 氟代烷基。合适的烯烃的例子包括四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP) 和三氟氯乙烯 (CTFE)。尤其合适的烯烃包括 TFE。优选地，含氟聚合物主要包含衍生自 TFE 或衍生自 TFE 和 HFP 的重复单元。“主要”意指衍生自这些单体的重复单元是所述聚合物的主要组分（按重量计）。

[0078] 含氟聚合物还可以包含衍生自一种或多种全氟化乙烯基醚或烯丙基醚的互聚单元。合适的全氟化醚包括（例如） $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CCF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  和  $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ，其中 n 表示 1（在烯丙基醚的情况下）或 0（在乙烯基醚的情况下）。

[0079] 结合的乙烯基醚或烯丙基醚的醚基位于含氟聚合物的侧链中。它们通常不是聚合物主链的部分。

[0080] 含氟聚合物可任选地包含衍生自非全氟化单体（例如部分氟化的烯烃或非氟化烯烃）的单体的重复单元。合适的单体包括由式  $\text{CY}'_2 = \text{CY}'-\text{R}$  表示的那些，其中每个 Y' 独立地表示 H、F 或 Cl，R 为 H、F 或 C1-C12，优选地 C1-C3 烷基基团，前提条件是至少一个 Y' 不是 F。

[0081] 合适的部分氟化的单体的例子包括偏二氟乙烯 (VDF)。合适的非氟化含氢单体的例子包括烯烃，诸如例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯等等。

[0082] 也可以使用上文提到的任选的单体的组合。

[0083] 在一个优选的实施例中，含氟聚合物是全氟化的，这意味着其完全衍生自全氟化单体。

[0084] 可用的含氟聚合物的门尼粘度（121°C 下 ML1+10）通常为 1 至 150 单位，合适地为 1 至 100 单位。可例如根据 ASTM D-1646 测定门尼粘度。含氟聚合物可以具有单峰或双峰

或多峰态重量分布。

[0085] 特别合适的含氟聚合物为基于 TFE 的含氟弹性体。具体地讲，其可以构成至少 20 摩尔%，优选至少 30 摩尔% 的衍生自四氟乙烯的重复单元。此外，其可以包含至少一种全氟化乙烯基醚和含卤素单体，优选地为全氟化含碘单体。

[0086] 在此类共聚物中，共聚合的全氟化乙烯基醚单元占聚合物中存在的总单体单元的约 1 至约 50 摩尔%（更优选为 10 至 40 摩尔%）。

[0087] 可以通过单独或在有机溶剂或水中呈溶液、乳液或分散体形式的单体的自由基聚合反应来制备含氟聚合物。在水性乳液或悬浮液中进行的聚合反应常常为优选的，因为单体迅速并且几乎完全的转化、易于移除聚合反应的热量，并且可以迅速分离聚合物。乳液或悬浮液聚合反应通常涉及在存在无机自由基引发剂体系（诸如过硫酸铵（APS）或高锰酸钾）以及表面活性剂或悬浮剂的情况下，使单体在含水介质中进行聚合反应。

[0088] 水性乳液聚合反应可以在稳态条件下连续进行，其中例如，在最佳的压力和温度条件下，将单体、水、表面活性剂、缓冲剂和催化剂连续地馈送到搅拌中的反应器中，同时连续地移出所得到的乳液或悬浮液（如例如美国专利 5,789,489 中所述）。替代性技术包括分批或半分批聚合反应。此类聚合反应涉及将各成分馈送到搅拌中的反应器中，并使它们在设定温度下反应指定的时间长度，或者将各成分装入反应器中，并将各单体馈送到反应器中，以维持恒定的压力直到形成所需量的聚合物。

[0089] 含氟聚合物通常具有比含氟聚醚更高的分子量。通常，含氟聚合物具有至少 25,000g/mol 或至少 50,000g/mol 的分子量（例如重均分子量）。分子量可以通过标准方法（诸如尺寸排阻色谱法）测定。通常，含氟聚合物在室温下为固体。

[0090] 含氟聚醚与含氟聚合物的重量比可以在 2:3 至 1:0 之间变化。基于可固化组合物的总重量计，含氟聚醚的最小量通常为至少 30 重量%。

[0091] 在一个实施例中，含氟聚合物为反应性填料。在该情况下，它们还包含能够参与上文提及的固化反应的至少一种官能团，例如所含官能团如上文所定义并且包括腈、炔烃和叠氮化物基团。优选地，含氟聚合物的官能团包括腈。可以通过使用包含腈的单体将腈引入聚合物链中。可以使用的包含腈的单体的例子包括：

[0092]  $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{CN}$  ;  $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{CF}_2-\text{O})_2-\text{Rf}-\text{CN}$  ;  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2(\text{CF}_2)_r\text{CN}$  ;  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_p(\text{CF}_2)_v\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$  和  $\text{CF}_2 = \text{CF}[\text{O} \text{ CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}(\text{CF}_2)_u\text{CN}$  ,

[0093] 其中 r 表示 2 至 12 的整数；p 表示 0 至 4 的整数；k 表示 1 或 2；v 表示 0 至 6 的整数；u 表示 1 至 6 的整数，Rf 为全氟亚烷基或二价全氟醚基。包含腈的氟化单体的具体例子包括全氟（8-氟基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯）和  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CN}$  和  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$  。

[0094] 反应性含氟聚合物中含官能团的单体的量的范围优选为至少约 0.001 摩尔%，更优选地至少约 0.01 摩尔%。含氟聚合物中含官能团的单体的量的范围优选为大于 0 至小于约 5 摩尔%，更优选小于约 3 摩尔%。

[0095] 可固化的含氟聚醚组合物（以及固化的含氟聚醚组合物）可包含另外的添加剂。例子包括颜料、抗氧化剂、加工助剂、流变改性剂、润滑剂、阻燃剂、阻燃协效剂、抗微生物剂以及含氟聚合物配混和橡胶加工领域中已知的其它添加剂，如氧气清除剂（如金属氧化物，例如氧化镁和氧化钙）。

[0096] 在理想的情况下,可以通过添加过氧化物固化剂来增加固化的含氟聚醚聚合物的交联密度。过氧化物固化剂将通过腈基团引起交联。过氧化物固化剂的可用例子包括过氧化二异丙苯。

[0097] 也可使用固化催化剂(通常为金属或金属盐),但并非必需。可添加固化催化剂以加速固化速度。

[0098] 制备基于含氟聚醚的弹性体的方法

[0099] 为了制备可固化含氟聚醚组合物(或弹性体前体组合物),将成分紧密混合。可使用已知的混合装置,诸如例如滚筒混合机、双行星式混合机、高速分配器或以商品名“Hauschild Speedmixer”购得的快速混合机。可将填料和其它添加剂添加到可固化组合物中。然后,所得的混合物可经受固化。固化通常通过热处理来实现。可以通过检查所得的固化聚合物的机械性能和物理特性来测试最佳条件。通常,固化在大于100°C、大于150°C、通常至少177°C的温度下进行。可通过介于3和90分钟之间的固化时间实现固化。通常,固化进行超过至少30分钟。固化可(例如)在开放式模具中在环境压力(1巴)下进行。可在固化期间(例如)在封闭式模具中施加2至50巴的压力。可采用后固化,其通常在大于180°C的温度下,优选地在环境压力下后固化20小时。

[0100] 含氟聚醚组合物通常达到大于1、优选大于2的最大扭矩(MH-ML)(根据ASTM D 5289-93a测量)。

[0101] 所得的聚合物具有低玻璃化转变温度,例如小于约-40°C、小于约-60°C、小于约-80°C或甚至小于约-100°C的玻璃化转变温度。

[0102] 根据本公开的所得聚合物为弹性体。它们具有至少50%的断裂伸长率。优选地,基于含氟聚醚的聚合物或聚合物组合物具有至少60%的断裂伸长率。优选地,它们另外具有至少15的肖氏硬度A。更优选地,它们另外还具有大于1MPa、优选大于2MPa的拉伸强度。

[0103] 基于含氟聚醚的弹性体显示出对湿热暴露的良好耐性。基于含氟聚醚的弹性体还显示出对暴露于烃和溶剂的良好耐性(低体积膨胀)。

[0104] 基于含氟聚醚的弹性体可具有大于45重量%或甚至大于50%或大于60重量%的氟含量。可通过选择成分的量和比率,例如,通过使用全氟化材料(包括氟化的或全氟化的助剂)或通过使用低分子量助剂和相对高的分子量或全氟化的含氟聚醚,制备具有高氟含量的材料。

[0105] 可通过本文所述的方法获得的固化的基于含氟聚醚的聚合物或聚合物组合物可以具有以下特性中的一种或多种或全部:

[0106] (i) 低于-60°C、优选地低于-70°C、更优选地低于-80°C或低于-100°C的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>);

[0107] (ii) 至少50%的断裂伸长率;

[0108] (iii) 大于1MPa、优选大于2MPa的拉伸强度;

[0109] (iv) 至少15、优选地至少25、还更优选地至少40的肖氏硬度A;

[0110] 制品和制备制品的方法:

[0111] 本文提供的可固化组合物可用于例如通过模塑而制备成型制品。可采用用于含氟聚合物配混或加工中的常规加工技术,诸如注塑,特别是液体注塑或压塑。或者,可通过在开放热空气箱中固化一层含氟聚醚组合物来制备片材形式的制品。这些片材可以通过切割

或压印方法进一步成形。压塑通常包括：将未固化的含氟聚醚-助剂组合物置于受热的模具腔体内，随后用足够的压力合模，以使制品成形。在将橡胶状材料在足够的温度下保持足够长的时间以使其发生硫化（固化）之后，通常可将其脱模。液体注塑为一种成型技术，由此将可固化组合物抽吸至加热室中，然后使用液压式装置（如活塞）将其从该加热室注入中空的模具腔体中。硫化（固化）之后，将成型制品脱模。

[0112] 经固化的基于含氟聚醚的聚合物或含有它们的组合物适用于制备成型制品，包括成型密封件。合适的制品的典型例子包括制品，更具体地讲，具有至少一个面向或被施用为面向液体或气态烃的表面的密封件。通常，制品为包括至少一个燃料泵和/或至少一个燃料喷射器的燃料管理系统的部件，其中燃料优选地为烃。这类部件或合适的制品的例子包括O形环、轴封、垫圈、管、内衬、片材、容器、封盖、软管或它们的部件、膜以及粘结密封件。制品的具体例子包括如上所述得燃料系统的部件，其中所述燃料系统为机动车辆、飞机、直升飞机、火箭、航天飞机或水运工具的燃料系统。其它制品包括卫星（包括上述制品）的部件。

[0113] 典型的制品还包括在用于储存烃、将气体（例如烃）压缩或液化或使液化气体膨胀的装置中的成型密封件。这类部件或合适的制品的例子通常包括O形环、垫圈、管、内衬、片材、容器、封盖、软管或它们的部件、膜以及粘结密封件。本文提供的可固化组合物可以用于制备在将气体液化和储存液化的气体的过程中使用的制品。液化气体包括He、Ne、天然气和其它烃。例子包括（但不限于）LNG（液化天然气）、CNG（压缩天然气）、合成天然气（CNG）、液化石油气（LPG）和GTL气体（天然气制合成油气体）。密封件可以具有至少一个面向或被施用为面向液体或气态烃或惰性气体或它们的混合物的表面。密封件例如可以为阀门的部件。阀门的例子包括球阀、蝶形阀等等。阀门可以为液化气体库或（例如通过膨胀）制备液化气体的处理单元中的联接部件。另外的例子包括密封件或阀门的密封部件，其为液化气体储存装置或用于通过气体膨胀使气体冷却的装置的部件。例子包括液化气体储存容器，其例如用于运输如海运或水运或机动车运输，或作为液化气体库中的储存单元。

[0114] 在以下列表中，将描述具体实施例以进一步说明本公开。提供该列表的目的仅是为了进行示意性的说明，而非旨在将本公开限制于此。

[0115] 1. 一种用于含氟弹性体的可固化前体组合物，所述可固化前体组合物包含：

[0116] a) 至少一种官能化的含氟聚醚，所述官能化的含氟聚醚含有选自下列的部分： $(-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-)$ 、 $(-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-)$ 、 $(-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-)$ 、 $(-\text{CF}_2\text{O}-)$  或它们的组合，其中所述含氟聚醚被官能化以在末端位置或在邻近所述末端位置的位置处包含至少一个第一官能团，和

[0117] b) 一种或多种助剂，所述助剂包含至少两个第二官能团，

[0118] 其中所述第一官能团和第二官能团能够在固化反应中彼此反应以形成含氟弹性体，并且其中所述第一官能团和第二官能团在一方面选自包含炔烃单元或腈单元的基团，并且在另一方面选自包含叠氮化物单元的基团。

[0119] 2. 根据实施例1所述的可固化组合物，其中所述含氟弹性体具有小于-40°C的玻璃化转变温度。

[0120] 3. 根据实施例1或2中任一项所述的可固化组合物，其中所述官能化的含氟聚醚具有约410g/mol至约24,900g/mol的分子量。

[0121] 4. 根据前述实施例中任一项所述的可固化组合物，其中所述官能化的含氟聚醚具

有约 810g/mol 至约 14,900g/mol 的分子量。

[0122] 5. 根据实施例 1 至 4 中任一项所述的可固化组合物, 其中所述官能化的含氟聚醚由下式表示:

[0123] X-A-Y

[0124] 其中 X 和 Y 为相同或不同的第一官能团, 并且 A 表示聚氧全氟亚烷基部分, 所述聚氧全氟亚烷基部分包含选自下列的单元: (-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O-)、(-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-)、(-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O-)、(-CF<sub>2</sub>O-) 或它们的组合。

[0125] 6. 根据实施例 1 至 5 中任一项所述的可固化组合物, 其中所述官能化的含氟聚醚由下式表示

[0126] XCF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>w</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>z</sub>CF<sub>2</sub>Y

[0127] 其中 X 和 Y 彼此独立地表示选自下列的第一官能团:

[0128] (i) 以下通式的炔烃基团

[0129] -Z' -C≡CH

[0130] 其中 Z' 表示化学键或含有 1 至 10 个碳原子的连接基团,

[0131] (ii) 以下通式的腈基团

[0132] -Z'' -C≡N,

[0133] 其中 Z'' 表示化学键或含有 1 至 10 个碳原子的连接基团。

[0134] 7. 根据实施例 1 至 6 中任一项所述的可固化组合物, 其中所述助剂由下式表示:

[0135] G(N<sub>3</sub>)<sub>n</sub>

[0136] 其中 n 为 2 至约 10 的整数, 并且 G 为脂族或芳族残基。

[0137] 8. 根据实施例 1 至 7 中任一项所述的可固化组合物, 其中所述助剂具有小于 5000g/mol 的分子量。

[0138] 9. 根据前述实施例 6 中任一项所述的可固化组合物, 其中所述助剂具有小于 1000g/mol 的分子量。

[0139] 10. 根据实施例 1 至 9 中任一项所述的可固化组合物, 所述可固化组合物还包含选自下列的至少一种填料: 含二氧化硅材料、含碳材料或它们的组合。

[0140] 11. 根据实施例 1 至 10 中任一项所述的可固化组合物, 所述可固化组合物包含基于所述组合物的总重量计至少 40 重量% 的所述官能化的含氟聚醚。

[0141] 12. 根据前述实施例中任一项所述的可固化组合物, 其中所述含氟弹性体具有至少 50% 的断裂伸长率和至少 1MPa 的拉伸强度。

[0142] 13. 一种组合物, 所述组合物包含通过固化根据实施例 1 至 12 中任一项所述的可固化前体组合物获得的含氟弹性体。

[0143] 14. 一种制备包含含氟弹性体的组合物的方法, 所述方法包括:

[0144] i) 提供根据实施例 1 至 13 中任一项所述的可固化前体;

[0145] ii) 使所述可固化前体经受固化。

[0146] 15. 一种成型制品, 所述成型制品通过模塑根据实施例 1 至 13 中任一项所述的可固化前体组合物获得。

[0147] 16. 根据实施例 15 所述的成型制品, 其中所述制品为密封件或密封件的部件。

[0148] 17. 根据实施例 15 或 16 所述的成型制品, 其中所述成型制品为密封件, 所述密封

件至少通过一个表面来暴露于液体或气态烃。

[0149] 提供以下实例以进一步说明本文提供的组合物和方法。提供这些下列实例是为了说明某些实例,但并不旨在限制本公开。

[0150] 实例

[0151] 测试方法

[0152] 硬度:

[0153] 可根据 ASTM D-2240 在后固化样品 (20 小时, 250°C) 上测量肖氏硬度 A(2")。

[0154] 拉伸强度和伸长率:

[0155] 可使用 Instron™(英斯特朗) 机械测试仪, 采用 1kN 负载单元, 根据 DIN 53504(S2DIE), 以 200mm/min 的恒定十字头位移速率, 测定拉伸强度和伸长率。

[0156] 玻璃化转变温度 (Tg):

[0157] 使用 TA Instruments Q200 调节的 DSC(购自 TA 仪器公司 (TA Instruments)), 通过调节温度的 DSC 来测量 Tg。测量条件 : -150°C 至 50°C, 2 或 3°C /min, 在 60 秒内 +/-1°C / min 的调节幅度。记录中点 Tg(°C)。

[0158] 固化特性:

[0159] 采用阿尔法科技公司 (Alpha Technologies) 的活模流变仪来测量硫化的行为和特性 (根据 ASTM D 5289-93a 在 177°C 下进行, 记录最小扭矩 (ML)、最大扭矩 (MH) 和  $\delta$  扭矩 (其为 MH 和 ML 之间的差值))。扭矩值以英寸 - 磅 (in. lbs) 来记录。也要记录 ML 下的  $\text{tg } \delta$  和 MH 下的  $\text{tg } \delta$ 。还记录下指示固化速度的参数, 诸如 Ts2 (使扭矩增加超过 ML 达两个单位所需的时间); T50 (使扭矩增加超过 ML 达 50% 的  $\delta$  扭矩的时间), 和 T90 (使扭矩增加超过 ML 达 90% 的  $\delta$  扭矩的时间), 都以分钟为单位记录。

[0160] 样品制备

[0161] 可固化前体呈糊剂的形式。它们通过在可以商品名“Hauschild Speedmixer”获得的高速混合机中混合 (2000rpm 下 1 分钟, 3500rpm 下 1 分钟) 来制备。糊剂在 Agila 压机 (Agila PE 60 压机, 购自比利时伊珀尔的 Agila 公司 (Agila NV in Ieper, Belgium), 其为具有加热板的典型橡胶压机的例子) 中在以下实例中给出的固化条件下被压制固化。

[0162] 所用材料:

[0163] 官能化的含氟聚醚 (PFE)

[0164] PFE-1:NCCF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>9-11</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>9-11</sub>CF<sub>2</sub>CN

[0165] 根据 US 5,545,693 中的实例 3 描述的方法, 以全氟聚醚二酯 CH<sub>3</sub>OC(O)CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>9-11</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>9-11</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OCH<sub>3</sub> (平均分子量为约 2,000g/mol, 以商品名“Fomblin Z-DEAL”购自苏威苏莱克斯公司 (Solvay Solexis)) 为起始物来制备 PFE-1。在第一步骤中, 使用氨气将所述全氟聚醚二酯转化成对应的二碳酸酰胺。在第二步骤中, 将所述二碳酸酰胺转化成对应的二腈。

[0166] PFE-2:PFE- 二炔丙基酰胺

[0167] HC ≡ C-CH<sub>2</sub>NHC(O)CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>9-11</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>9-11</sub>CF<sub>2</sub>C(O)NHCH<sub>2</sub>-C≡CH

[0168] 在装配有机械搅拌器、加热套膜、冷却器和氮供应的 250ml 玻璃烧瓶中装入 200g 的“FOMBLIN Z-DEAL”(苏威苏莱克斯公司 (Solvay Solexis), 0.0955 摩尔)。然后, 在室温下缓慢添加 10.52g 的炔丙基胺 (奥德里奇公司 (Aldrich), 98%, 0.19 摩尔)。观察到 35°C

处的轻微放热。在 IR- 光谱 (FTIR) 中监测到 C = O 振动从 1798 至 1717cm<sup>-1</sup> 偏移。16 小时之后, 用 H-NMR 测定到 93 重量% 的二酰胺的收率。添加 1g 炔丙基胺的额外装料, 并且混合物在 4 小时内进一步搅拌。用旋转蒸发仪 (80℃, 1 小时) 蒸发所有挥发物, 得到 202.4g 最终产物。<sup>1</sup>H-NMR 显示出 97 重量% 的 PFE- 二炔丙基酰胺的纯度。

[0169] 助剂

[0170] 叠氮化物 1: 多异氰酸酯 - 叠氮化物加合物

[0171] 在配有搅拌器、冷凝器、温度计和加热套膜的 100ml 三颈烧瓶中装入 6.8g 的 Voronate M-220 (0,05 当量) (聚合的芳族多异氰酸酯, NCO 当量为 136, 可购自陶氏公司 (Dow)), 10g 干乙酸乙酯, 4.4g (0,05 摩尔) 2- 叠氮基乙醇 (可购自德国波恩的选择实验室公司 (Select Lab, Bonn, Germany)) 和 0.01g 二月桂酸二丁锡 (DBTDL 催化剂, 可购自奥德里奇公司 (Aldrich))。混合物在 75℃ 下氮气氛中反应 16 小时。获得澄清、琥珀棕溶液。使用旋转式浓缩机在 40–50℃ 和约 30mm 的 Hg 下汽提该溶剂。

[0172] 叠氮化物 2: 三羟甲基丙烷 / 表氯醇加合物叠氮化物 (TMP 叠氮化物)

[0173] 在第一步骤中, 根据 US4879419 中所述方法制备 TMP- 表氯醇加合物。将 50g (0.372 摩尔) 三羟甲基丙烷 (TMP (98%)), 可购自安可乐斯公司 (Acros)) 装入 500ml 烧瓶, 其装配有加热套膜、机械搅拌器、冷却器和氮供应。添加 20ml 庚烷并且汽提以干燥该多元醇。然后, 添加 4.84g (0.0186 摩尔) SnCl4 (可购自默克公司 (Merck)) 和 10.6g (0.093 摩尔) 三氟乙酸 (可购自加里化学公司 (Kali chemie))。将混合物缓慢温热到至多 60℃ 并且随后经 60 分钟添加 175g (1.89 摩尔) 干燥表氯醇 (可购自安可乐斯公司 (Acros))。反应在 70–75℃ 下搅拌过夜。变色至淡黄色溶液。

[0174] 如下制备洗涤溶液: 将 450g 去除矿物质 (demi) 水与 50g 甲醇、11g 氢氧化铵水溶液 (28–29%, 奥德里奇公司 (Aldrich))、6g 乙二胺四乙酸 (奥德里奇公司 (Aldrich), ACS 级) 和 1.6g 氢氧化钠 (奥德里奇公司 (Aldrich), >98%) 混合。反应混合物在分液漏斗中用该溶液洗涤。所得有机相用 100g 份的 10% 甲醇水溶液提取两次, 然后用旋转蒸发仪去除所有挥发物。获得 127.3g 粘稠、黄化液体。<sup>1</sup>H-NMR (布鲁克公司 (Bruker), 300MHz) 显示出平均 4.2 个表氯醇分子被添加至一个 TMP 分子。

[0175] 在第二步骤中, 制备 TMP- 表氯醇 - 叠氮化物加合物。根据 US2010014275 中所述方法来合成。将 25g 上述 TMP- 表氯醇加合物装入装配有加热套膜、冷却器和加料漏斗的 100ml 三颈烧瓶。产物溶解于 25g 的 DMSO (Merck pro 分析公司 (Merck pro analysis)) 中并且温热到至多 60℃。将 11.7g 叠氮化钠 (奥德里奇公司 (Aldrich), >99.5%) 溶解于 65g 的 DMSO 和 21g 去离子水中。叠氮化物混合物经 3 小时缓慢添加。反应混合物在 24 小时内 80℃ 下搅拌, 然后形成白色沉淀物。反应完成之后, 添加 40g 乙酸乙酯。该混合物用水洗涤三次。通过旋转蒸发去除溶剂和水相。<sup>1</sup>H-NMR 显示出 74 摩尔% 的氯化物基团被叠氮化物官能团取代。

[0176] 填料

[0177] “NANO GEL”: 疏水性的热解法二氧化硅, 购自卡博特公司 (Cabot Corporation)

[0178] “CARBOFLUOR 2065”: 氟化炭黑, 购自高级研究公司 (Advanced Research Co.)

[0179] “CAB-O-SIL” T530”: 疏水性的热解法二氧化硅, 购自卡博特公司 (Cabot Corporation)

[0180] “AEROSIL R200V”:含羟基的硅石,从赢创公司(Evonik)商购获得

[0181] 实例

[0182] 实例 1 至 3:

[0183] 在实例 1 至 3 中,通过混合表 1 所列成分来制备糊剂。糊剂在 177°C 下按表 1 中给出的时间压制固化。固化所述糊剂之后获得的含氟弹性体的固化行为和特性在表 1 中给出。

[0184] 表 1

[0185]

	实例 1	实例 2	实例 3
糊剂的组合物(重量份)			
PFE-1	-	-	100
PFE-2	100	100	-
叠氮化物-1	21.4	-	23
叠氮化物-2	-	16.9	-
NANOGEN	8	8	10
硫化行为			
固化时间(min) @177°C	45	45	40
ML(英寸-磅)	0,1	0,1	0,36
MH(英寸-磅)	2.7	5.69	2.55
MH-ML(英寸-磅)	2.6	5.59	2.19
Ts2(分钟)	8.59	4.08	30.38
T50(分钟)	7.03	5.12	25.67
T90(分钟)	9.87	29.04	30.17
MDSC:			
Tg(°C)	-115	-115	-115

[0186] 实例 4 至 7:

[0187] 在实例 4 至 7 中,通过混合表 2 所列成分来制备糊剂。如表 2 所给出,糊剂在 177°C 下压制固化 45 或 60 分钟。糊剂的固化行为在表 2 中给出。

[0188] 表 2

[0189]

	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7
糊剂的组合物 (重量份)				
PFE-1	100	100	100	100
叠氮化物-2	5	2.9	2.9	2.9
NANO GEL	8	8	6	6
CARBOFLUOR	-	-	-	10
CABO-SIL-T530	-	-	10	10
硫化行为				
固化时间(min) @177°C	45	45	60	60
ML (英寸-磅)	0.1	0.27	0.23	1.05
MH (英寸-磅)	3.45	7.6	6.72	6.54
MH-ML (英寸-磅)	3.35	7.33	6.49	5.49
在 ML 下的 tg δ	1.000	0.481	0.739	0.410
在 MH 下的 tg δ	0.058	0.037	0.034	0.086
Ts2 (分钟)	17.64	32.27	17.83	18.86
T50 (分钟)	17.3	35.36	18.86	19.77
T90 (分钟)	18.81	39.11	21.05	22.21

[0190] 实例 8 和 1-9:

[0191] 在实例 8 和 9 中, 通过混合表 3 所列成分来制备糊剂。糊剂按表 3 所给出的温度和时间来压制固化。固化所述糊剂之后获得的含氟弹性体的固化行为和特性在表 3 中给出。

[0192] 表 3

[0193]

	实例	实例 9
糊剂的组合物（重量份）		
PFE-2	100	100
叠氮化物-2	14.7	13
NANO GEL	8	8
AEROSIL 200V	-	4
硫化行为		
固化温度(℃)	177	150
固化时间	45	30
ML (英寸-磅)	0.11	0.55
MH (英寸-磅)	5.13	14.25
MH-ML (英寸-磅)	5.02	13.7
在 ML 下的 $\text{tg } \delta$	1.091	0.418
在 MH 下的 $\text{tg } \delta$	0.060	0.076
T <sub>s2</sub> (分钟)	3.38	9.02
T <sub>50</sub> (分钟)	3.87	14.12
T <sub>90</sub> (分钟)	10.98	24.26
T <sub>g</sub> (℃)	-116	NA

[0194] NA :不适用