



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105324412 B

(45)授权公告日 2017.07.18

(21)申请号 201480035863.0

(22)申请日 2014.06.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105324412 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据

61/840,076 2013.06.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/042282 2014.06.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/209635 EN 2014.12.31

(73)专利权人 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

鲁道夫·J·达姆斯

汤姆·奥普斯托

米格尔·A·格拉

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C08G 65/00(2006.01)

C08G 65/332(2006.01)

C08G 65/337(2006.01)

C08G 77/20(2006.01)

C08G 77/24(2006.01)

C08G 77/26(2006.01)

(56)对比文件

CN 102827470 A,2012.12.19,

US 2006100343 A1,2006.05.11,

US 2002028902 A1,2002.05.07,

US 2003003236 A1,2003.01.02,

审查员 项睿

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体组合物和成型制品

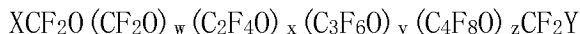
(57)摘要

本发明公开了一种可固化组合物,所述可固化组合物包含官能化含氟聚醚、官能化聚硅氧烷和有效量的自由基固化体系,所述官能化含氟聚醚包含至少一个第一自由基反应性官能团,所述官能化聚硅氧烷包含至少一个第二自由基反应性官能团。所述可固化组合物可以被固化,以制备含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体。还公开了包含含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的组合物和成型制品。

1. 一种可固化组合物,其包含:

官能化含氟聚醚,所述官能化含氟聚醚包括:

由以下通式表示的无规共聚物:



其中 w 、 x 、 y 和 z 独立地表示范围为0至30的整数,条件是 $w+x+y+z \geq 6$;并且

X 和 Y 独立地表示:可自由基聚合的烯键式不饱和基团 $-Z-\text{CW}=\text{CW}_2$,其中每个 W 均独立地表示 H 、 Cl 、 F 或 CF_3 ,并且 Z 表示共价键或亚烷基基团,所述亚烷基基团具有1至10个碳原子并任选地被至少一个氟、氯、氧、氮、硫或它们的组合取代,并且条件是至少一个 W 为 H ;卤代烷基基团,所述卤代烷基基团具有1至10个碳原子并任选地被至少一个氧、氮或它们的组合取代; $-\text{I}$; $-\text{Br}$; $-\text{Cl}$; $-\text{CN}$;或氰基烷基基团,所述氰基烷基基团具有2至11个碳原子并任选地被至少一个氟、氧、氮或它们的组合取代;

官能化聚硅氧烷,所述官能化聚硅氧烷包含至少一个第二自由基反应性官能团,所述至少一个第二自由基反应性官能团选自: $-\text{I}$; $-\text{Br}$; $-\text{Cl}$; $-\text{CN}$;包含至少一个 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团;以及

有效量的自由基固化体系。

2. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其还包含填料。

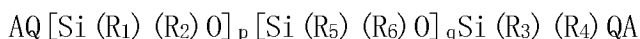
3. 根据权利要求2所述的可固化组合物,其中所述填料选自硅酸盐填料、碳填料以及它们的组合。

4. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其还包含至少一种助剂,所述助剂包含至少两个第三官能有机基团,其中所述至少两个第三官能有机基团选自: $-\text{I}$; $-\text{Br}$; $-\text{Cl}$; $-\text{CN}$;包含至少一个 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团。

5. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述自由基固化体系包含至少一种自由基生成化合物,其中所述至少一种自由基生成化合物包括过氧化物。

6. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述官能化含氟聚醚具有400至15,000克/摩尔的数均分子量。

7. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷由下式表示



其中所述有机基团 $-\text{Si}(\text{R}_5\text{R}_6)\text{O}]_q-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{O}]_p$ 无规放置;

每个 Q 独立地表示共价键或含有1至10个碳原子的连接基团,并任选地被硫、氮、氧或它们的组合中的至少一者取代;

每个 A 独立地表示可自由基聚合的烯键式不饱和基团、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 或 $-\text{Cl}$;

每个 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地表示烷基基团或芳基基团;

每个 R_6 独立地表示侧链 $-\text{QA}$;

p 表示在2至5000范围内的整数;并且

q 是0或在1至1000范围内的整数。

8. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷不含 $\text{Si}-\text{H}$ 键。

9. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷不含氟。

10. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷具有至少两个端基乙烯基基团。

11. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中基于总重量计,所述可固化组合物包含:
10至90重量%的所述官能化含氟聚醚;和
90至10重量%的所述官能化聚硅氧烷。
12. 一种制备组合物的方法,所述组合物包含含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体,所述方法包括:
提供根据权利要求1至11中任一项所述的可固化组合物;以及
自由基固化所述可固化组合物。
13. 一种成型制品,其通过注塑或压塑模制权利要求1至11中任一项所述的可固化组合物来获得。
14. 根据权利要求13所述的成型制品,其中所述成型制品包括垫圈、轴密封件、轴承、软管或O型环中的至少一者。

含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体组合物和成型制品

技术领域

[0001] 本公开广义地涉及含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体、制备该弹性体的可固化前体组合物以及包含该弹性体的组合物和成型制品。

背景技术

[0002] 氟硅氧烷弹性体橡胶因其对极端环境和运行条件的耐受性而用于许多机动车和工业应用中。这些弹性体在广泛的温度范围内保持其弹性性能。例如,在一些应用中,这些材料可以长时间暴露在低于-40℃或甚至低于-100℃的温度。在其它应用中,这些材料可以在具有200℃甚至更高的温度的环境中使用。此外,氟硅氧烷弹性体对燃料和燃油通常具有优异的耐受性,使得其可用于航空航天、机动车和化学处理工业中的密封应用。

[0003] 氟硅氧烷弹性体的一个缺点是其对极性溶剂、烃流体和包含磷酸酯的制动液的有限耐受性。

[0004] 美国专利号6,815,492 B2 (Sato等人)公开了一种可固化含氟聚醚橡胶组合物,其包含:(A)直链含氟聚醚化合物,其每个分子具有至少两个链烯有机基团和一个带有全氟聚醚结构的主链;(B)有机硅化合物,其每个分子具有至少两个与硅键合的氢原子(SiH有机基团);(C)氢化硅烷化催化剂;和(D)二氧化硅填料。该橡胶组合物据称对下列事项具有良好的耐受性:燃料、喷气发动机油、胺、油/气渗透性、水、热和冷。固化通过使用氢化硅烷化催化剂的氢化硅烷化来完成。氢化硅烷化催化剂通常是昂贵的。此外,由于催化剂不掺入聚合物中,这些金属化合物可能容易从橡胶组合物溶解出来,并造成污染问题。

[0005] 仍然需要新的方法和材料以用于制备氟硅氧烷弹性体。

发明内容

[0006] 在一个方面,本公开提供了一种可固化组合物,其包含:

[0007] 官能化含氟聚醚,所述官能化含氟聚醚包含:

[0008] 聚合物主链,所述聚合物主链包含至少一个二价单体单元,该至少一个二价单体单元选自-C₄F₈O-、-C₃F₆O-、-C₂F₄O-、-CF₂O-以及它们的组合;

[0009] 至少一个第一自由基反应性官能团,该至少一个第一自由基反应性官能团键合在聚合物主链的末端位置处或邻近末端位置的位置处,其中所述至少一个第一自由基反应性官能团选自:-I;-Br;-Cl;-CN;包含至少一个-I;-Br;-Cl;-CN的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团;

[0010] 官能化聚硅氧烷,所述官能化聚硅氧烷包含至少一个第二自由基反应性官能团,所述至少一个第二自由基反应性官能团选自:-I;-Br;-Cl;-CN;包含至少一个-I;-Br;-Cl;-CN的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团;以及

[0011] 有效量的自由基固化体系。

[0012] 在另一方面,本公开提供一种制备包含含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的组合物的方法,该方法包括:

[0013] 提供根据本公开的可固化组合物;以及

[0014] 自由基固化该可固化组合物。

[0015] 在另一方面,本公开提供一种通过注塑或压塑模制根据本公开的可固化组合物而得到的成型制品。

[0016] 在另一方面,本公开提供一种具有共聚物主链的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体,所述含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体包括:

[0017] 含氟聚醚链段,该含氟聚醚链段具有400至15,000克/摩尔的数均分子量,其中含氟聚醚链段包含至少一个二价单体单元,该至少一个二价单体单元选自 $-C_4F_8O-$ 、 $-C_3F_6O-$ 、 $-C_2F_4O-$ 、 $-CF_2O-$ 以及它们的组合;和

[0018] 聚硅氧烷链段,该聚硅氧烷链段具有500至500,000克/摩尔的分子量(例如, M_n 和/或 M_w),其中该聚硅氧烷链段共价键合到主链含氟聚醚链段。

[0019] 如本文所用,术语“自由基反应性”是指基团与自由基反应以产生碳基基团。

[0020] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书之后,将进一步理解本公开的特征和优点。

具体实施方式

[0021] 根据本公开的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体具有低玻璃化转变温度,并且具有足以用于制备成型制品的机械强度。由于聚醚聚硅氧烷弹性体的低玻璃化转变温度,包括该含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的成型制品在低温下可保持柔韧。在一些实施例中,根据本公开的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体可具有低于 -50°C 的第一玻璃化转变温度和低于 -100°C 的第二玻璃化转变温度。

[0022] 根据本公开的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体通常具有高耐化学性,特别是对酮类溶剂。例如,在一些实施例中,由含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体制得的成型制品可具有在丙酮中小于100%,优选地小于75%,并且更优选地小于50%的体积溶胀。

[0023] 可以通过在一个或多个聚硅氧烷的存在下由自由基固化反应而自由基固化一个或多个含氟聚醚来制备含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体,如本文所述。

[0024] 一个或多个官能化含氟聚醚和一个或多个官能化聚硅氧烷(这两者通常是液体,但是这并非必须的)具有官能化基团,该基团在自由基固化反应中是反应性的,以使官能化含氟聚醚和官能化聚硅氧烷之间发生反应,从而提供固化的弹性体。在自由基固化反应中,自由基由一种或多种自由基生成化合物来生成,诸如,例如热引发剂、氧化还原引发剂和/或光引发剂。自由基通常在热或辐射(例如光化辐射)的影响下或由于氧化还原反应而生成。

[0025] 因为根据本公开的可固化组合物的固化一般不涉及导致添加 Si-H 键到不饱和键的硅氢化(有时称为氢化硅烷化)反应,所以固化可在不存在过渡金属或过渡金属化合物(通常用作硅氢化催化剂)的情况下进行。

[0026] 固化的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体包含因自由固化反应而与聚硅氧烷链段连接的含氟聚醚链段。现在将更详细地描述这些组分和方法。

[0027] 合适的官能化含氟聚醚包括包含全氟亚烷基氧基团(即,单体单元)的化合物,该基团选自 $-C_4F_8O-$ (直链或支链)、 $-C_3F_6O-$ (直链或支链)、 $-C_2F_4O-$ 、 $-CF_2O-$ 以及它们的组合。通

常,这些单体单元沿含氟聚醚主链无规布置;然而,如果需要,它们可以按块布置。合适的官能化含氟聚醚可具有直链主链,或者它们可以是支链的(在这种情况下主链可具有附接的侧链)。例如,如果官能化含氟聚醚包含支链-C₃F₆O-或-C₄F₈O-单元,则侧链可存在。-C₃F₆O-单元的实例包括-CF₂CF₂CF₂O-和-CF₂CF(CF₃)O-。-C₄F₈O-单元的实例包括-CF₂CF₂CF₂CF₂O-、-CF₂CF₂CF(CF₃)O、

[0028] -CF₂CF(CF₂CF₃)O-和-CF₂C(CF₃)₂O-。

[0029] 合适的官能化含氟聚醚包括一个或多个自由基反应性官能团,该一个或多个官能团与自由基固化体系反应,从而在官能化含氟聚醚分子之间和/或在官能化含氟聚醚分子和官能化聚硅氧烷分子之间形成键(即,交联)。自由基反应性官能团的实例包括:(i)选自碘基团(-I)、溴基团(-Br)、氯基团(-Cl)以及它们的组合的卤素基团,优选带有一个或多个碘基团;(ii)单价有机基团,包含一个或多个-I、-Br、-Cl、

[0030] -CN,和(iii)单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团(优选含有1至10个碳原子)。

[0031] 包含一个或多个卤素基团的单价有机基团的实例包括具有1至4、6、8或10个碳原子的卤代烷基基团,该卤代烷基基团可以是非氟化或氟化或全氟化的并且可包含选自-I、-Br和/或-Cl的多个卤素基团。可用的单价有机基团还包括其中卤代烷基基团的一个或多个(优选链中的)碳原子由氧或氮取代的基团。

[0032] 包含一个或多个氰基基团的单价有机基团的实例包括具有1至4、6、8或10个碳原子的氰基烷基基团,该氰基烷基基团可以是非氟化或氟化或全氟化的并且可包含多个氰基基团。可用的单价有机基团还包括其中氰基烷基基团的一个或多个(优选链中的)碳原子被氧或氮取代的基团。

[0033] 单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团的实例包括由式-Z-CW=CW₂表示的基团,其中每个W均独立地表示H、Cl、F或CF₃;并且Z表示共价键或烷基或取代的烷基基团,该烷基基团含有1至10个碳原子(例如,-CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-,和

[0034] -(CH₂)₄₋₁₀-),任选地包含氟原子、氯原子、氧原子、氮原子或硫原子,或它们的组合,诸如例如-CH₂O-、-CH₂OC(=O)-、-CH₂OC(=O)NH-、-CH₂CH₂OC(=O)-、全氟亚烷基(例如,-CF₂-),条件是至少一个W,优选两个基团W表示H。

[0035] 可自由基聚合的烯键式不饱和基团的实例包括-CH=CH₂(即乙烯基)、-OCH=CH₂(即乙烯氧基)、-C(=O)OCH=CH₂、-C(=O)NHCH=CH₂、-CH₂C(=O)CH=CH₂、-CH₂CH=CH₂(即烯丙基)、-OCH₂CH=CH₂、-C(=O)OCH₂CH=CH₂、-OC(=O)CH=CH₂(即丙烯酰氧基)、-OC(=O)C(CH₃)=CH₂(即甲基丙烯酰氧基)、-NHC(=O)CH=CH₂(即丙烯酰胺)和-OC(=O)C(CH₃)=CH₂(即甲基丙烯酰胺基)。官能化含氟聚醚也可包含不同官能团的组合,例如,如上所述。在一个优选的实施例中,官能团具有相同的类型(例如,官能团都包含-I、-Br、-Cl、-CN或可自由基聚合的烯键式不饱和基团)。

[0036] 至少一个官能团(优选为大多数或全部官能团)位于官能化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”包括含氟聚醚主链的末端位置,但在非直链含氟聚醚的情况下,也可以包括侧链的末端位置。优选地,官能化含氟聚醚包含两个或更多个(例如,三个或四个)与自由基固化体系反应的官能团。

[0037] 在一些优选的实施例中,官能化含氟聚醚为全氟化的。如本文所用,术语“全氟”和

“全氟化的”意指有机基团或有机化合物,其中结合至碳的所有氢原子已被氟原子取代。然而,全氟化基团或化合物可包含氟原子和碳原子以外的原子,例如,N、O、Cl、Br和I。例如, $\text{F}_3\text{C}-$ 和 $\text{F}_3\text{CO}-$ 分别对应于全氟甲基和全氟甲氧基。

[0038] 同样,如本文所用,术语“部分氟化”是指有机基团或有机化合物,其中结合至碳的一些而非所有氢原子已被氟原子取代。例如, $\text{F}_2\text{HC}-$ 和 $\text{F}_2\text{HCO}-$ 分别对应于部分氟化的甲基和甲氧基。

[0039] 在一些优选的实施例中,官能化含氟聚醚基本上由选自下列各项的单体单元组成: $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-$,以及 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 和 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ 单元中一种或多种的组合。涉及包含指定单体单元的聚合物所使用的术语“基本上由...组成”是指该聚合物包含至少80摩尔%、优选至少90摩尔%,并且更优选至少95摩尔%的该指定单体单元。

[0040] 示例性可用的官能化含氟聚醚包括由下列通式表示的那些:

[0041] $\text{X}-\text{E}-\text{Y}$

[0042] 其中X和Y独立地表示与自由基固化体系反应的官能团,并且E表示二价含氟聚醚链段,其包括全氟亚烷基氧基团,基本上由其组成,或由其组成,所述全氟亚烷基氧基团选自 $-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 以及它们的组合。

[0043] 在一些实施例中,可用的官能化含氟聚醚由以下通式表示:

[0044] $\text{XCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_w(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_y(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_z\text{CF}_2\text{Y}$

[0045] 其中X和Y独立地表示与自由基固化体系反应的官能团,并且w、x、y和z独立地为0至30的整数,条件是 $w+x+y+z \geq 6$,并且其中全氟亚烷基单体单元可以无规或以块形式放置。

[0046] X和Y独立地表示可自由基聚合的烯键式不饱和基团 $-\text{Z}-\text{CW}=\text{CW}_2$,其中:每个W独立地表示H、Cl、F或 CF_3 ,条件是至少一个W为H;并且Z表示共价键或具有1至10个碳原子的亚烷基基团,该碳原子任选地被氟、氯、氧、氮或硫中的至少一种取代(例如, $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-$);具有1至10个碳原子的卤代烷基基团,该碳原子任选地被氧或氮中的至少一种取代; $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$;或具有2至11个碳原子的氰基烷基基团,该碳原子任选地由氟、氧或氮中的至少一种取代。在一些实施例中,X和Y独立地表示:选自 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 和 $-\text{Cl}$ 的卤素基团;氰基基团;丙烯酰氧基基团;或甲基丙烯酰基基团。

[0047] 优选地,聚醚单元E包括选自下列各项的单体单元: $-(\text{CF}_2)_4\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$,或它们的组合,例如, $-(\text{CF}_2)_4\text{O}-$ 与 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}-$ 单元的组合; $-(\text{CF}_2)_4\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}-$ 与 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 单元的组合; $-(\text{CF}_2)_2\text{O}-$ 与 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 单元的组合;或 $-(\text{CF}_2)_4\text{O}-$ 与 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 单元的组合。

[0048] 优选地,x和y独立地为2至12的整数,并且z是0至12的整数,其中 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 与 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}-$ 单元,和 $-(\text{CF}_2)_4\text{O}-$ 单元(如果存在)被无规布置。

[0049] 官能化含氟聚醚可(并且通常)提供为官能化含氟聚醚的混合物(如,具有不同分子量和/或组合物)。

[0050] 可用的官能化含氟聚醚在25℃和约1巴(0.1MPa)的压力下通常是液体,但这不是必须的。它们可具有相对低的分子量。例如,合适的官能化含氟聚醚通常具有 $\leq 25,000$ 克/摩尔(g/mol)的数均分子量,优选地 $\leq 15,000$ 克/摩尔。在一些实施例中,官能化含氟聚醚的重均分子量(例如,如通过尺寸排阻色谱法可确定)为400至15,000克/摩尔,优选为1,200至14,900克/摩尔,更优选为450至9,000克/摩尔。

[0051] 优选地,可固化组合物中官能化含氟聚醚的量为至少75重量%、至少80重量%,或

甚至至少85重量%。

[0052] 包含自由基反应性官能团的含氟聚醚及其合成是已知的。例如,具有特征在于块- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ -的单元的含氟聚醚可由四氟乙烯氧化物制成,如美国专利3,125,599 (Warnell) 中所述。通过使氧气与四氟乙烯反应制成的其它含氟聚醚的特征在于主链通过重复- CF_2O -单元制成(例如,参见美国专利3,392,097 (Gozzo等人))。例如,具有- $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ -单元结合 CF_2O -和- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}$ -单元的主链的含氟聚醚在美国专利3,699,145 (Sianesi等人) 中有所描述。含氟聚醚的另外可用实例包括具有重复- CF_2O -和- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ -单元的主链的那些,如美国专利3,810,874 (Mitsch等人) 中所公开。含氟聚醚也可通过将二羧基氟化物用作聚合引发剂以聚合六氟环氧丙烷 (HFPO) 而获得,如例如美国专利4,647,413 (Savu) 和3,250,808 (Moore等人) 中所述。HFPO衍生的含氟聚醚也是可商购获得的,例如,以商品名“KRYTOX”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware)。官能化含氟聚醚,特别是直链型,也是可商购获得的,例如以FOMBLIN和FOMBLIN Z DEAL得自新泽西州西德特福德的苏威苏莱克斯公司 (Solvay Solexis, West Deptford, New Jersey), 和以DEMNUM得自日本大阪大金工业株式会社 (Daikin Industries Ltd., Osaka, Japan)。将上述可商购获得的含氟聚醚转化成包含官能团 (适用于本公开) 的含氟聚醚可以通过已知的有机合成的方法进行。

[0053] 例如,具有氰基基团的含氟聚醚可由对应的前体含氟聚醚获得,如例如美国专利3,810,874 (Mitsch等人)、4,647,413 (Savu) 和5,545,693 (Hung等人) 中所述。通过它们合成的方式,前体含氟聚醚通常具有酰基氟端基。这些酰基氟端基可通过与适宜的醇 (诸如甲醇) 反应而转化成酯。这些酯随后可通过与氨反应而转化成酰胺。然后可在适宜的溶剂 (诸如N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)) 中用吡啶和三氟乙酸酐将酰胺脱水以形成腈。另选地,可用其它试剂 (诸如 P_2O_5 或 PCl_3) 将酰胺脱水。

[0054] 具有卤素基团 (特别是碘基团) 的含氟聚醚可以通过以下方式获得,例如含氟聚醚碳酰氟与碘化钾 (KI) 或碘化锂 (LiI) 的卤素交换反应,如美国专利5,288,376 (Oyama等人), 或Wlassics等人在《氟化学杂志》(Journal of Fluorine Chemistry) (2005年), 第126 (1) 卷, 第45-51页中所述。

[0055] 具有烯键式不饱和基团的含氟聚醚可以通过下列方式获得,例如含氟聚醚酯与烯丙胺、二烯丙胺或2-氨基乙基乙烯基醚的反应,使用美国专利3,810,874 (Mitsch等人) 中所公开的方法。其他制备例包括含氟聚醚的脱卤作用,例如美国专利5,453,549 (Koike等人) 中所述。具有丙烯酸官能团的含氟聚醚可在存在叔胺 (例如三乙基胺) 的情况下在与丙烯酰氯反应之后由对应的醇获得。

[0056] 基于可固化组合物的总重量计,官能化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重量%或至少40重量%,优选至少50重量%或甚至至少70重量%。

[0057] 合适的官能化聚硅氧烷具有至少一个聚硅氧烷结构部分,该聚硅氧烷结构部分通常具有5至5000个硅氧烷单元,和至少一个 (优选一个以上 (例如,至少2个、至少3个或至少4个)) 自由基反应性官能团,该自由基反应性官能团与自由基固化体系反应。自由基反应性官能团的实例包括: (i) 选自碘基团 (-I)、溴基团 (-Br)、氯基团 (-Cl) 以及它们的组合的卤素基团,优选带有一个或多个碘基团; 以及 (ii) 单价有机基团,包含一个或多个 -I、-Br、-

Cl、-CN；和(iii)单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团(优选含有1至10个碳原子)；例如，如上文相对于官能化含氟聚醚所述。官能化聚硅氧烷可具有直链聚合物主链，或支链结构，其中该聚合物主链包括侧链。

[0058] 通常，官能化聚硅氧烷包括式-Si(R₁)(R₂)O-的重复单元，任选结合式Si(R₅)(R₆)O-的重复单元，-其中R₁、R₂和R₅独立地表示烷基基团或芳基基团。R₆表示聚硅氧烷侧链和/或烷基基团，该烷基基团包含自由基反应性官能团并且优选位于末端位置处。这样，可以在聚合物的侧链提供反应用于自由基固化的官能团。

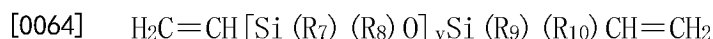
[0059] 合适的官能化聚硅氧烷包括直链或支链的聚二烷基硅氧烷、聚烷基硅氧烷和聚二芳基硅氧烷，该聚二芳基硅氧烷包含至少一个自由基反应性官能团，该自由基反应性官能团位于末端位置处(即，在聚合物主链的端基和/或在侧链的端部)。具有至少一个末端自由基反应性官能团的官能化聚硅氧烷的代表性实例包括由以下通式表示的那些：



[0061] 其中基团-Si(R₁)(R₂)O-和-Si(R₅)(R₆)O-在聚合物主链中无规布置。每个Q独立地表示共价键或含有1至10个碳原子的连接基团，并任选地被硫、氮、氧中的至少一种，或它们的组合取代。每个A独立地表示可自由基聚合的烯键式不饱和基团(例如，-CH=CH₂)、-CN、-I、-Br或-Cl。R₁、R₂、R₃、R₄和R₅中的每一个独立地表示烷基基团(优选为具有1至4个碳原子的烷基基团，例如，甲基、乙基、丙基或丁基)或芳基基团(优选为具有6至10个碳原子的芳基基团，诸如例如苯基或甲苯基)。如上述所定义，每个R₆独立地表示侧链-QA，p表示2至5000范围内的整数，并且q表示0至1000范围内的整数。

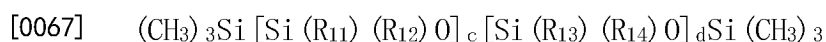
[0062] 在一些实施例中，R₁、R₂、R₅和R₆不含氟原子。在一些实施例中，官能化聚硅氧烷不含氟原子。

[0063] 特别合适的官能化聚硅氧烷包括二(乙烯基封端的)聚硅氧烷，该二(乙烯基封端的)聚硅氧烷可由下述通式表示：



[0065] 其中R₇、R₈、R₉和R₁₀中的每一个独立地表示具有1至4个碳原子的烷基基团或具有6至10个碳原子的芳基烷基，并且v是5至5000范围内的整数。

[0066] 其它合适的官能化聚硅氧烷包括乙烯基封端的聚硅氧烷(该聚硅氧烷在该聚合物侧链上具有乙烯基基团)，并且可以通过下式表示：



[0068] 其中R₁₁、R₁₃和R₁₄中的每一个独立地表示具有1至4个碳原子的烷基基团或芳基基团；R₁₂表示聚硅氧烷侧链或亚烷基(优选为具有1至8个碳原子的亚烷基)基团，其具有末端乙烯基基团；c表示1至50范围内的整数；d表示0至4999范围内的整数，并且p+q在5至5000的范围内。

[0069] 官能化聚硅氧烷可(并且通常)提供为官能化含氟聚醚的混合物(如，具有不同的分子量和/或组合物)。

[0070] 官能化聚硅氧烷的分子量可广泛地变化。为便于处理，分子量优选小于约500,000克/摩尔。优选地，分子量为约500至约400,000克/摩尔，更优选为约500至约200,000克/摩尔。

[0071] 官能化聚硅氧烷的粘度可广泛地变化。可用的官能化聚硅氧烷可具有约1与300，

000厘泊(cps)之间(约1与300,000毫帕·秒之间),优选地约100与10,000厘泊之间(约100与10,000毫帕·秒之间)的粘度。

[0072] 在一些实施例中,可能有利的是使用在环境条件下(即25℃和约1巴)为液体的官能化聚硅氧烷结合液体官能化含氟聚醚来制备液体或半液体可固化组合物,从而制备含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体,因为这可允许使用注塑工艺或减少注塑成型的成本。粘度可通过改变官能化聚硅氧烷的分子量和/或通过加入填料以形成更加糊状的稠度来方便地适应。

[0073] 多种具有至少一个末端乙烯基基团的官能化聚硅氧烷可购自宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特有限公司(GELEST, Inc., Morrisville, Pennsylvania),包括例如,乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基封端的聚苯基甲基硅氧烷,和乙烯基封端的二乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物。

[0074] 优选地,官能化聚硅氧烷不含硅-氢键。

[0075] 自由基固化体系可以包括单一的自由基引发剂,或两种或更多种自由基生成化合物的组合。可用的自由基生成化合物包括热引发剂(例如,过氧化物和一些偶氮化合物)和光引发剂(例如,Norrish I型和/或II型光引发剂),这些引发剂在催化时生成自由基。催化优选地通过施加热能来实现。诸如,例如二烷基过氧化物或双(二烷基)过氧化物的有机过氧化物为特别可用的。优选的是在高于50℃的温度下分解以产生自由基的化合物。在许多情况下,优选使用具有连接到过氧基氧的叔碳原子的二(叔丁基)过氧化物。最适用的此类过氧化物是2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己炔-3和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己烷。其他过氧化物可选自如下化合物,例如但不限于过氧化二枯基、过氧化二氯苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α,α' -双(叔丁过氧基)-对二异丙苯(即过氧化二枯基)和二[1,3-二甲基-3-(叔丁过氧基)-丁基]碳酸酯。

[0076] 通常,每100份的官能化含氟聚醚和官能化聚硅氧烷使用约2至10份的自由基固化体系,但这不是必须的。在官能化含氟聚醚和/或官能化聚硅氧烷的官能团包括腈的情况下,固化的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的交联密度可以通过加入另外的交联剂而增加,该交联剂将通过形成三嗪基团,引起自由基交联之外的其它交联。此类另外的交联剂的可用实例包括四苯基锡和全氟癸二酰胺。

[0077] 自由基固化体系可以另外包括至少一种助剂以促进固化。可用的助剂包含至少两个官能团,其能够在自由基条件下与官能化含氟聚醚的官能团以及官能化聚硅氧烷的官能团反应以提供交联。在一个优选的实施例中,助剂包括多不饱和化合物,其能够在自由基生成化合物的存在下,在形成交联的情况下与官能化含氟聚醚以及官能化聚硅氧烷的官能团反应。

[0078] 合适的助剂包括,例如,氟化烯烃,诸如二乙烯基全氟己烷,和多卤代有机化合物诸如例如 CBr_4 和季戊四醇四溴。在一些实施例中,助剂选自聚乙烯或聚丙烯化合物。实例包括氰尿酸三烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三烯丙基偏苯三酸酯、三(甲基烯丙基)异氰脲酸酯、三(二烯丙基胺)均三嗪、三烯丙基亚磷酸酯、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、N,N,N',N',N'',N''-六烯丙基磷酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基对苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基芳樟醇酰胺(tetraallylinalonamide)、三乙烯基异氰脲酸酯、甲基-2,4,6-三乙烯基三硅氧烷、N,N'-间-亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯和三(5-降冰片-2-亚甲基)氰尿酸酯。特别合适的助剂是异氰脲酸三烯丙酯。

[0079] 助剂是通常以每100重量份 (pph) 的组合官能化含氟聚醚和官能化聚硅氧烷的0至20份 (pph) 存在,优选为0至10pph。助剂可以就这样添加,或者其可以存在于载体上。载体的代表性实例为二氧化硅。

[0080] 可固化组合物可任选地,但典型地,还包含填料和/或其它添加剂。优选地,可固化组合物还包含至少一种填料(统称为“填料”)。在优选的实施例,可固化组合物为液体或糊剂。可添加填料以提高粘度,从而获得糊状的稠度。糊状稠度在25℃下通常具有2,000至50,000厘泊(2000至50,000毫帕斯卡·秒)的布鲁克菲尔德粘度。

[0081] 在其中可固化组合物包括高粘性官能化聚硅氧烷的实施例,填料可用于促进官能化含氟聚醚与官能化聚硅氧烷的混合。例如,可以将官能化含氟聚醚预分散到填料上。预分散的官能化含氟聚醚然后可以更容易地分散到官能化聚硅氧烷中或与其共混。也可以使用填料来改变或调整固化的聚醚聚硅氧烷组合物的流变特性和/或物理特性。

[0082] 填料通常包含可以是球形或非球形的颗粒(例如,粉碎的颗粒材料或纤维)。通常,填料是微米级的尺寸。通常,其具有长度或直径为约0.5微米(μm)至最多约100、1000或5000微米中的至少一个尺度。优选的填料包括碳颗粒和含二氧化硅的颗粒,其平均粒径(D_{50})在0.5微米至30微米的范围内。

[0083] 合适的填料包括无机或有机材料。可用的实例包括硫酸盐(例如,硫酸钡)、碳酸盐(例如,碳酸钙)和硅酸盐。可用的硅酸盐的实例包括二氧化硅,如亲水性和疏水性二氧化硅、热解二氧化硅(例如,可以商品名“AEROSIL”得自德国法兰克福赢创公司(Evonik GmbH, Frankfurt, Germany),或以商品名“NANOGE”得自马萨诸塞州波士顿的卡博特公司(Cabot Corporation, Boston, Massachusetts)),和硅烷处理的热解二氧化硅(例如,可以商品名CABOSIL得自卡博特公司)以及它们的组合。热解二氧化硅的具体实例包括AEROSIL200、AEROSILR972和AEROSILR974热解二氧化硅。

[0084] 硅酸盐的其它实例包括硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁以及它们的混合物(例如,云母、粘土),以及玻璃(例如,中空玻璃微球,可以商品名GLASS BUBBLES得自3M公司(3M Company))。其他合适的填料包括卤素改性的二氧化硅(例如3-卤素丙基三乙氧基硅烷)或腈改性的二氧化硅。例如,腈改性的二氧化硅可在含盐酸的乙醇的存在下通过使可商购获得的含羟基的二氧化硅(例如,AEROSIL200V致密亲水性热解二氧化硅,可得自德国埃森的赢创德固赛公司(Evonik Degussa, Essen, Germany))与氰基烷基硅烷(诸如,例如3-氰丙基三乙氧基硅烷,得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin))反应来制备。选择反应物的量以在所得的腈改性的二氧化硅中获得10与30重量%之间的氰基基团。

[0085] 其他合适的含二氧化硅的填料包括氟改性的二氧化硅。例如,可通过将可商购获得的含羟基的二氧化硅(例如AEROSIL 200V)与氟化有机硅烷反应来制备氟改性的二氧化硅。合适的氟化有机硅烷包括HFPO硅烷,其可由低聚HFPO酯和硅烷(诸如,例如氨烷基三烷氧基硅烷)制备,在美国专利3,646,085(Bartlett)中有所描述。氟化有机硅烷通过与氨基三烷氧基硅烷(例如,3-氨基丙基三甲氧基硅烷)的反应还可衍生自可商购获得的含氟聚醚(例如,美国新泽西州西德特福德的苏威苏莱克斯公司的FOMBLIN Z Deal含氟聚醚),如美国专利6,716,534(Moore等人)中所述。通常选择反应物的量以在所得的氟改性的二氧化硅中获得1与5重量%之间的氟。

[0086] 合适的填料的其它实例包括碳材料,诸如,例如纳米尺寸的碳颗粒(例如,中孔碳纳米粉末,可得自密苏里州圣路易斯西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., St.Louis, Missouri))、碳纳米管、碳黑(例如,乙炔黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑或热黑)、改性碳(例如,CF_x,可以商品名CARBOFLUOR得自俄克拉荷马州卡图萨的高级研究化学公司(Advance Research Chemicals, Catoosa, Oklahoma))。碳黑可商购获得自例如卡博特公司(Cabot Corporation)。

[0087] 基于官能化含氟聚醚和官能化聚硅氧烷的总重量计,填料以优选1至50pph,更优选4至30pph的量加入,但也可以使用其它量。

[0088] 可固化组合物(以及固化的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体组合物)可以包含其它添加剂,诸如,例如酸受体。此类酸受体可以是无机酸受体或者无机酸受体与有机酸受体的共混物。无机受体的实例包括氧化镁、氧化铅、氧化钙、氢氧化钙、二碱式磷酸铅、氧化锌、氢氧化锶、水滑石和沸石(例如,ZEOFLAIR无机粉末,得自德国卡斯特的ZEOCHEM公司(Zeochem AG, Karst, Germany))。有机受体包括环氧树脂、硬脂酸钠和草酸镁。特别合适的酸受体包括氧化镁和氧化锌。还可以使用酸受体的组合。酸受体的量通常将取决于所用酸受体的性质。通常,基于官能化含氟聚醚和官能化聚硅氧烷的总组合重量计,所用酸受体的量为0至5pph。

[0089] 其他可用的添加剂包括稳定剂、增塑剂、颜料、抗氧化剂、加工助剂、流变改性剂、润滑剂、阻燃剂、阻燃增效剂、抗微生物剂,以及含氟聚合物和/或聚硅氧烷配混和橡胶加工领域中已知的其他添加剂。

[0090] 可固化组合物可通过如下来制备:使用已知的混合装置(诸如例如,旋转混合器、行星辊混合器、声混合器和高剪切混合器)混合所需组分来制备。混合过程中混合物的温度通常不应上升超过固化开始的温度,通常低于约120℃。可固化组合物混合物可以放置在模具中并固化。

[0091] 可在露天环境(例如,在低压开放式模具或热空气隧道)下进行固化,但优选地在封闭式模具中进行固化。封闭式模具中进行固化的优点是不使操作人员暴露于固化反应期间产生的烟气。在一个另选的实施例中,固化可在高压釜中进行。

[0092] 为了改善混合,建议首先混合官能化含氟聚醚与填料以预分散官能化含氟聚醚。为了与官能化聚硅氧烷良好混合,优选的是官能化含氟聚醚与填料的混合物为粉末形式。可向该混合物中加入其它填料和添加剂。优选地,混合使用行星混合器或高剪切混合器来完成。

[0093] 包含含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的组合物是通过固化可固化组合物获得的。固化通常通过对可固化含氟聚醚-聚硅氧烷组合物进行加热处理来实现。在有效温度和有效时间条件下进行加热处理以形成交联组合物。加热处理使自由基生成化合物活化以产生自由基。可以通过检查所得固化组合物的机械性能和物理特性来测试最佳条件。通常,固化在至少120℃,至少150℃,或甚至至少170℃的温度下进行。典型的固化条件包括在160℃至210℃,160℃至190℃范围内的温度下固化。典型的固化周期包括0.5至30分钟。优选地在压力下固化。例如,可以施加10至100巴(1-10MPa)的压力。可以应用后固化周期,以确保固化过程充分完成。后固化通常可以在170℃至250℃范围内的温度下进行1至24小时的时间段。

[0094] 固化该可固化组合物的结果是包括含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的组合物。在一些

实施例中,含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体包括含氟聚醚-聚硅氧烷基聚合物,该聚合物包含含氟聚醚链段,该链段具有400克/摩尔至25,000克/摩尔,更优选为400克/摩尔至15,000克/摩尔范围内的重均分子量,并且包含选自下列各项的多个单体单元: $-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$,或它们的组合;以及聚硅氧烷链段(优选为聚二甲基硅氧烷链段),其具有500克/摩尔至500,000克/摩尔,优选为500至400,000克/摩尔,更优选为500至200,000克/摩尔范围内的分子量。

[0095] 根据本公开的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体通常具有低于约 -40°C 、低于约 -50°C 、低于 -60°C 、低于 -80°C ,或甚至低于 -100°C 的至少一个玻璃化转变温度。根据官能化含氟聚醚与官能化聚硅氧烷的比率,可以观察到两个不同的玻璃化转变温度。

[0096] 除了低温特性,含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体基的固化组合物还具有高耐化学性。例如,由含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体制得的成型制品在丙酮中通常具有小于100%,优选小于80%,并且更优选小于50%的体积溶胀。为了提供高耐化学性,含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的氟含量有利地为高的(例如,基于固化的组合物的总重量计,至少41重量%、至少52重量%,或甚至至少56重量%)。

[0097] 含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体基的组合物具有橡胶状稠度和弹性体特性。例如,通过施加适当的力,它们通常可以被拉伸至其初始长度的至少10%,并在不在施加力之后恢复到其原来长度。含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体通常达到大于0.4英寸-磅(0.4牛顿-米)的最大扭矩(MH)(根据ASTM D 5289-93a测量)。

[0098] 通过可固化组合物注塑或压塑模制(在固化下)可获得的示例性可用成型制品包括垫圈、轴密封件、轴承、软管和O型环。

[0099] 本公开的精选实施例

[0100] 在第一实施例中,本公开提供一种可固化组合物,其包含:

[0101] 官能化含氟聚醚,所述官能化含氟聚醚包括:

[0102] 聚合物主链,包含至少一个二价单体单元,所述至少一个二价单体单元选自 $-\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 以及它们的组合;

[0103] 至少一个第一自由基反应性官能团,所述至少一个第一自由基反应性官能团键合在聚合物主链的末端位置处或邻近末端位置的位置处,其中所述至少一个第一自由基反应性官能团选自: $-\text{I}$; $-\text{Br}$; $-\text{Cl}$; $-\text{CN}$;包含至少一个 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团;

[0104] 官能化聚硅氧烷,包括至少一个第二自由基反应性官能团,所述至少一个第二自由基反应性官能团选自: $-\text{I}$; $-\text{Br}$; $-\text{Cl}$; $-\text{CN}$;包含至少一个 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团;以及

[0105] 有效量的自由基固化体系。

[0106] 在第二实施例中,本公开提供一种根据第一实施例所述的可固化组合物,所述可固化组合物还包括填料。

[0107] 在第三实施例中,本公开提供一种根据第一或第二实施例所述的可固化组合物,其中所述填料选自硅酸盐填料、碳填料以及它们的组合。

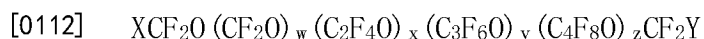
[0108] 在第四实施例中,本公开提供一种根据第一至第三实施例中任一项所述的可固化组合物,所述可固化组合物还包括至少一种助剂,所述助剂包括至少两个第三官能有机基

团,其中所述至少两个第三官能有机基团选自: $-I$; $-Br$; $-Cl$; $-CN$;包含至少一个 $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CN$ 的单价有机基团;和单价可自由基聚合的烯键式不饱和有机基团。

[0109] 在第五实施例中,本公开提供一种根据第一至第四实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述至少一种自由基生成化合物包括过氧化物。

[0110] 在第六实施例中,本公开提供根据第一至第五实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述官能化含氟聚醚具有400至15,000克/摩尔的数均分子量。

[0111] 在第七实施例中,本公开提供根据第一至第六实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述官能化含氟聚醚包括无规共聚物,所述无规共聚物由下列通式表示:



[0113] 其中 w 、 x 、 y 、 z 独立地表示0至30范围内的整数,条件是 $w+x+y+z \geq 6$;并且

[0114] X 和 Y 独立地表示:可自由基聚合的烯键式不饱和基团 $-Z-CW=CH_2$,其中每个 W 独立地表示 H 、 Cl 、 F 或 CF_3 ,并且 Z 表示共价键或亚烷基基团,所述亚烷基基团具有1至10个碳原子并任选地被至少一个氟、氯、氧、氮、硫,或它们的组合取代,并且条件是至少一个 W 为 H ;卤代烷基基团,具有1至10个碳原子并任选地被至少一个氧、氮或它们的组合取代; $-I$; $-Br$; $-Cl$; $-CN$;或氰基烷基基团,具有2至11个碳原子,并任选地被氟、氧、氮中的至少一者,或它们的组合取代。

[0115] 在第八实施例中,本公开提供根据第一至第七实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷由下式表示:



[0117] 其中所述有机基团 $-[Si(R_5R_6)O]_q-$ 和 $-[Si(R_1R_2)O]_p$ 无规放置;

[0118] 每个 Q 独立地表示共价键或含有1至10个碳原子的连接基团,并任选地被硫、氮、氧中的至少一者,或它们的组合取代;

[0119] 每个 A 独立地表示可自由基聚合的烯键式不饱和基团、 $-CN$ 、 $-I$ 、 $-Br$ 或 $-Cl$;

[0120] 每个 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地表示烷基基团或芳基基团;

[0121] 每个 R_6 独立地表示侧链- QA ;

[0122] p 表示在2至5000范围内的整数;并且

[0123] q 是0或在1至1000范围内的整数。

[0124] 在第九实施例中,本公开提供根据第一至第八实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷不含 $Si-H$ 键。

[0125] 在第十实施例中,本公开提供根据第一至第九实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷不含氟。

[0126] 在第十一实施例中,本公开提供根据第一至第十实施例中任一项所述的可固化组合物,其中所述官能化聚硅氧烷具有至少两种末端乙烯基基团:

[0127] 在第十二实施例中,本公开提供根据第一至第十一实施例中任一项所述的可固化组合物,其中基于总重量计,所述可固化组合物包含:

[0128] 10至90重量%的所述官能化含氟聚醚;和

[0129] 90至10重量%的所述官能化聚硅氧烷。

[0130] 在第十三实施例中,本公开提供一种制备包含含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体的组合物的方法,所述方法包括:

[0131] 提供根据第一至第十二实施例中任一项所述的可固化组合物;以及

[0132] 自由基固化所述可固化组合物。

[0133] 在第十四实施例中,本公开提供一种通过注塑或压塑模制根据第一至第十二实施例中任一项所述的可固化组合物而获得的成型制品。

[0134] 在第十五实施例中,本公开提供根据第十四实施例所述的成型制品,其中所述成型制品包括垫圈、轴密封件、轴承、软管或O型环中的至少一者。

[0135] 在第十六实施例中,本公开提供一种具有共聚物主链的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体,所述含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体包含:

[0136] 含氟聚醚链段,具有400至15,000克/摩尔的数均分子量,其中含氟聚醚链段包括至少一个二价单体单元,该至少一个二价单体单元选自 $-C_4F_8O-$ 、 $-C_3F_6O-$ 、 $-C_2F_4O-$ 、 $-CF_2O-$ 以及它们的组合;和

[0137] 聚硅氧烷链段,该聚硅氧烷链段具有500至500,000克/摩尔的分子量,其中所述聚硅氧烷链段共价键合到所述主链含氟聚醚链段。

[0138] 在第十七实施例中,本公开提供根据第十六实施例所述的含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体,其中所述含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体具有在丙酮中小于100%的体积溶胀。

[0139] 通过以下非限制性实例,进一步说明了本公开的目的和优点,但是这些实例中所引用的具体材料及其数量以及其它条件和细节不应视为对本公开的不当限制。

[0140] 实例

[0141] 除非另外指明,否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等为以重量计。

[0142] 测试方法

[0143] 硬度:

[0144] 根据ASTM D-2240在177°C下固化7分钟的样品上测量硬度肖氏A(2英寸,5厘米)。

[0145] 玻璃化转变温度(Tg):

[0146] Tg通过调制温度差示扫描热量法(DSC),使用TA仪器Q200型调制DSC(购自特拉华州纽卡斯尔的TA器公司(TA Instruments, New Castle, Delaware))进行测量。测量条件为:在60秒期间,在2或3°C下-150°C至50°C/分钟,调制幅度 $\pm 1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0147] 固化特性:

[0148] 采用阿尔法科技公司(Alpha Technologies)的活模流变仪(MDR)来测量硫化性质(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 δ 扭矩(其为MH和ML之间的差值))。扭矩值以英寸-磅(cm-kg)报告。还报告在ML处的损耗角正切值(即损耗模量/储能模量)和在MH处的损耗角正切值。还要报告指示固化速度的参数,诸如Ts2(将扭矩增加超过ML两个单位所需的时间);Tc50(将高于ML的扭矩增加50%的 δ 扭矩的时间)和Tc90(将高于ML的扭矩增加90%的 δ 扭矩的时间),所有这些参数以分钟来记录。

[0149] 耐溶剂性

[0150] 将含氟聚醚-聚硅氧烷弹性体组合物在23°C下在丙酮中老化24小时。老化之后,测定体积溶胀百分比(即, $100 \times (\text{溶胀体积} - \text{初始体积}) / \text{初始体积}$)。

[0151] 实例中使用的材料

[0152] PFE-1: $ICF_2O(CF_2O)_{9-11}(CF_2CF_2O)_{9-11}CF_2I$

[0153] 在搅拌下向1升的3颈圆底烧瓶中装入500克(0.25摩尔)的全氟聚醚二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (约2000克/摩尔的数均分子量,以FOMBLINZ-DEAL得自苏威苏莱克斯公司(Solvay Solexis)),和100克的得自3M公司的FLUORINERT FC-77全氟化液体溶剂。在15分钟内添加37克(0.56摩尔)的KOH溶于100克水的溶液,并将混合物加热,同时轻微回流30分钟。将混合物放在托盘上并在真空烘箱中干燥,获得512克的全氟聚醚二钾酸盐。将50重量%的固体溶液置于水中且用浓 H_2SO_4 酸化,萃取成FLUORINERT FC-77全氟化液体溶剂,过滤并将溶剂反萃取,以分离出451克(0.23摩尔)的全氟聚醚二酸(PFPE二酸)。

[0154] 向1升的3颈圆底烧瓶中加入450克(0.23摩尔)的PFPE二酸、10滴的N,N-二甲基甲酰胺,和在30分钟内加入95克(0.80摩尔)的亚硫酰氯,并加热至 88°C 维持20小时,从而获得相应的全氟聚醚二酰氯。PFPE二酰氯与53克(0.91摩尔)的KF搅拌,在 65°C 加热20小时,萃取成FLUORINERT FC-77全氟化液体溶剂,过滤并将溶剂反萃取,得到366克(0.19摩尔)的全氟聚醚二酸氟。向1升的3颈圆底烧瓶中装入350克(0.18摩尔)的全氟聚醚二酸氟和66克(0.49摩尔)的LiI,在搅拌下加热至 190°C 维持2小时,同时排气。

[0155] 反应之后通过 ^{19}F NMR确定反应何时完成。当反应基本完成后,将反应混合物萃取成FLUORINERT FC-77全氟化液体溶剂,过滤并将溶剂反萃取,得到320克(0.15摩尔)的PFE-1,总收率为60%。

[0156] $\text{PFE-2:CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

[0157] 将FOMBLINZ-DEAL全氟聚醚二酯(250克),800克的干燥四氢呋喃和600克的FLUORINERT HFE 7200电子流体(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minnesota))装入2升的烧瓶中。接着,加入18克的 ZnCl_2 和5克的N,N-二甲基环己胺。将混合物置于氮气氛下并在 20°C 下搅拌。每15分钟加入0.5克份的硼氢化钠(10.025克)。将反应温热至 60°C ,并搅拌16小时。将反应混合物在冰浴上冷却,并缓慢加入850毫升的2.5M的HCl溶液,从而得到强气体形成物。将混合物转移至分液漏斗,并排出有机相。将有机相用300ml的水洗涤2次并经无水硫酸镁干燥。最后,将FLUORINERT HFE 7200电子液剥离,从而得到240克的相应二醇。

[0158] 在随后的步骤中,将50克的二醇(0.026摩尔)与80毫升的FLUORINERT HFE 7200电子流体和5.36克的三乙胺(0.053摩尔)混合。将混合物置于氮气下,在4h内于 20°C 搅拌下缓慢加入4.65克(0.051摩尔)丙烯酰氯。将混合物在 20°C 下搅拌过夜。之后,将所形成的HCl盐滤出,并且将FLUORINERT HFE 7200电子流体用旋转蒸发器除去。

[0159] $\text{PFE-3:CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{C}_4\text{F}_8\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

[0160] 向600毫升的帕尔(Parr)反应器中装入47克(0.24摩尔)的全氟琥珀酰氟化物(得自德克萨斯州朗德罗克的Exfluor研究公司(Exfluor Research Corporation, Round Rock, Texas)),7克(0.12摩尔)KF和100克的四甘醇二甲醚,并冷却至 0°C 。接着,在四小时内加入548克(3.3摩尔)的六氟环氧丙烷(得自特拉华州威尔明顿的EI杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware)),如美国专利3250807(Fritz等人)中所述。总共六种反应被完成、合并、与过量的甲醇进行反应,并用水洗涤以分离2540克的低聚六氟环氧丙烷二甲酯(2400克/摩尔的数均分子量)。向配备有机械搅拌器和氮气起泡器的5升的

3颈圆底烧瓶中装入1kg的甘醇二甲醚和36克(0.95摩尔)的硼氢化钠,随后在一小时内加入750克(0.31摩尔)的低聚六氟环氧丙烷二甲酯,并加热到86℃持续两小时。将所得的混合物冷却至25℃,并加入250克的50%的硫酸,从而得到702克的相应低聚六氟环氧丙烷二醇。向500毫升的3颈圆底烧瓶中装入100克(0.04摩尔)的低聚六氟环氧丙烷二醇、9.4克(0.09摩尔)的三乙胺,和100克的甲基叔丁基醚,并且将混合物搅拌。在30分钟内以轻微回流加入8.4克(0.09摩尔)的丙烯酰氯导致形成沉淀物。加入FLUORINERT FC-77氟化液体(200克,3M公司),并将该沉淀物通过过滤除去。将滤液以50℃/10托(1.3千帕)放置在旋转蒸发器上,从而得到75g(0.03摩尔)的相应低聚六氟环氧丙烷二丙烯酸酯(PFE-3)(具有2280克/摩尔的数均分子量)。

[0161] 官能化聚硅氧烷:

[0162]

聚硅氧烷	商品名	组合物	公司
SIL-1	VGf 991	(98-99%的三氟丙基甲基乙烯基硅氧烷)(1-2%的烯基甲基硅烷)共聚物凝胶	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-2	FMV 4031	乙烯基封端的(35-45摩尔%的三氟丙基甲基乙烯基硅氧烷($M_w=25,000-35,000$ 克/摩尔), 密度1.122 克/立方厘米)	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-3	DMS V05	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=800$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-4	DMS V21	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=6000$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-5	DMS V31	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=2800$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-6	DMS V35	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=49,500$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-7	DMS V42	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=72,000$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-8	DMS V46	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=117,000$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-9	DMS V52	乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷(VMQ), $M_w=155,000$ 克/摩尔	盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc.)
SIL-10	Bluestar FP3260U	氟硅氧烷	南卡罗来纳州洛克希尔的蓝星有机硅公司 (Bluestar Silicones, Rock Hill, South Carolina)

[0163] 添加剂列表:

[0164] COAG1: 二氧化硅载体上70%的异氰脲酸三烯丙酯, 作为LUVOMAXX TAIC DL 70助剂购自德国汉堡莱曼和沃斯公司(Lehmann&Voss, Hamburg, Germany)。

[0165] INIT1:有机过氧化物,可作为TRIGONOX 101-50D-PD热引发剂购自荷兰阿姆斯特丹的阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel,Amsterdam,The Netherlands)。

[0166] CTS 1:消光剂,疏水性经化学处理的二氧化硅颗粒,可作为NANO GEL TLD201消光剂购自马萨诸塞州波士顿卡博特公司(Cabot Corporation,Boston,Massachusetts)。

[0167] CTS2:CABOSIL TS530高表面积的热解二氧化硅,其已用购自卡博特公司(Cabot Corporation)的六甲基二硅氮烷进行表面改性。

[0168] ZnO:纳米颗粒氧化锌,作为ADNANO氧化锌购自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries,Essen,Germany)。

[0169] 样品制备的一般步骤

[0170] 在第一步骤中,液体官能化氟化聚醚与CTS1在SPEEDMIXER变速混合器(型号DAC 150,可购自南卡罗来纳州兰德勒姆的弗莱克泰克有限公司(Flack Tek,Inc.,Landrum, South Carolina))内混合,在2000转每分钟(rpm)下操作1分钟(min),再在3500rpm下操作1分钟。所得的混合物为粉末形式,其然后与所指示的聚硅氧烷化合物、填料和所指示的其它添加剂进一步混合。固化在177℃和20巴(2mPa)的施加压力下进行7分钟。

[0171] 比较例A-C

[0172] 比较例A-C通过固化可商购获得的高分子量(氟化)聚二甲基硅氧烷SIL-10(比较例A)或SIL-1(比较例B和C)(向其加入过氧化物和COAG1,如表1所报告)来制备。组合物在177℃下进行加压固化7分钟。测试样品的流变特性及其耐溶剂性。结果在表1(下)中报告。

[0173] 表1

[0174]

	比较例 A	比较例 B	比较例 C
组合物			
SIL-10	100	0	0
SIL-1	0	100	100
INIT1	1	5	5
COAG1	0	0	3
特性			
177℃下的 ALPHA TECHNOLOGIES MDR			
分钟	6	6	12
ML, in-lb (cm-kg)	1.41 (1.62)	0.20 (0.23)	0.18 (0.21)
MH, in-lb (cm-kg)	11.34 (13.07)	2.42 (2.79)	3.32 (3.83)
MH-ML, in-lb (cm-kg)	9.93 (11.44)	2.22 (2.56)	3.14 (3.62)
ML 下的损耗角正切值	0.801	1.05	1
MH 下的损耗角正切值	0.063	0.004	0.003
Ts2, 分钟	0.62	2.51	0.77
Tc50, 分钟	1.11	0.65	0.62
Tc90, 分钟	3.16	2.51	2.24
MDSC, °C			
玻璃化转变	-70.19	-69.59	-69.53
耐溶剂性, 丙酮			
体积溶胀, %	255	370	283

[0175] 实例1-3和比较例D

[0176] 在实例1-3中,根据《样品制备的一般步骤》,可固化含氟聚醚-聚硅氧烷组合物通过混合官能化含氟聚醚PFE-1与如表2中所记录的化合物来制备。比较例D通过固化可商购获得的高分子量氟化聚二甲基硅氧烷SIL-2(向其加入过氧化物和CTS1,如表2所示)来制备。组合物在177℃下进行加压固化7分钟。测试样品的固化行为、玻璃化转变温度和抗溶剂性。结果在表2(下)中报告。

[0177] 表2

[0178]

	实例 1	实例 2	实例 3	比较例 D
组合物				
PFE-1	50	100	100	0
SIL-2	50	0	0	100
SIL-3	0	36.4	33.5	0
SIL-4	0	0	21.45	0
INIT1	5	5	5	5
COAG1	5	0	0	0
CTS1	8	8	12	8
177℃下的 ALPHA TECHNOLOGIES MDR				
分钟	6	6	12	6
ML, in-lb (cm-kg)	0.64 (0.74)	0.14 (0.16)	0.32 (0.37)	0.16 (0.18)
MH, in-lb (cm-kg)	7.91 (9.11)	4.62 (5.32)	5.03 (5.80)	5.9 (6.80)
MH-ML, in-lb (cm-kg)	7.27 (8.38)	4.48 (5.16)	4.71 (5.43)	5.74 (6.61)
ML 下的损耗角正切值	0.406	0.286	0.312	0.5
MH 下的损耗角正切值	0.056	0.279	0.193	0.014
Ts2, 分钟	0.31	1.62	1.53	0.77
Tc50, 分钟	0.36	1.73	1.68	0.9
Tc90, 分钟	1.43	3.66	3.36	1.98
MDSC, °C				
玻璃化转变	-104.7	-113.6	-117.2	-103.3
耐溶剂性, 丙酮				
体积溶胀, %	80	20	23	134

[0179] 实例4-8

[0180] 在实例4-8中,根据《样品制备的一般步骤》,可固化含氟聚醚-聚硅氧烷组合物通过混合官能化含氟聚醚PFE-2与如表3中所报告的化合物来制备。组合物在177℃下进行压制固化7分钟。测试样品的固化行为、玻璃化转变温度和抗溶剂性。结果在表3(下)中报告。

[0181] 表3

[0182]

	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8
组合物					
PFE-2	100	100	100	100	100
SIL-5	44.8	0	0	0	0
SIL-6	0	50	0	0	0
SIL-7	0	0	50	0	0
SIL-8	0	0	0	50	0
SIL-9	0	0	0	0	50
INIT1	5	5	5	5	5
CTS1	8	8	8	8	8
CTS2	7.91	15	15	15	15
ZnO	1	1	1	1	1
177℃(6min)下的 ALPHA TECHNOLOGIES MDR					
ML, in-lb (cm-kg)	0.25 (0.29)	0.31 (0.36)	0.43 (0.50)	0.35 (0.40)	0.37 (0.43)
MH, in-lb (cm-kg)	22.99 (26.49)	18.95 (21.83)	17.19 (19.81)	17.79 (20.50)	17.54 (20.21)
MH-ML, in-lb (cm-kg)	22.74 (26.20)	18.64 (21.48)	17.76 (20.46)	17.44 (20.09)	17.17 (19.78)
ML 下的损 耗角正切值	0.56	0.516	0.465	0.457	0.676
MH 下的损 耗角正切值	0.016	0.015	0.017	0.023	0.021
Ts2, 分钟	0.28	0.29	0.30	0.28	0.31
Tc50, 分钟	0.43	0.42	0.42	0.40	0.44
Tc90, 分钟	0.82	0.87	0.80	0.71	0.73
MDSC, °C					
玻璃化转变 1	-112.1	-111.6	-111.2	-111.4	-111.5
玻璃化转变 2	-126.8	-126.5	-126.4	-126.2	-126.5
耐溶剂性, 丙酮					
体积溶胀, %	19	27	26	27	28

[0183] 实例9

[0184] 在实例9中,根据《样品制备的一般步骤》,可固化含氟聚醚-聚硅氧烷组合物通过混合官能化含氟聚醚PFE-3与如表4中所指示的化合物来制备。组合物在177℃下进行压制固化7分钟。测试样品的固化行为、玻璃化转变温度和抗溶剂性。结果在表4(下)中报告。

[0185] 表4

[0186]

	实例 9
组合物	
PFE-3	100
SIL-9	50
INIT1	5
CTS1	8
CTS2	15
177°C (12 min)下的 ALPHA TECHNOLOGIES MDR	
ML, in-lb (cm-kg)	0.45 (0.52)
MH, in-lb (cm-kg)	15.71 (18.10)
MH-ML, in-lb (cm-kg)	15.26 (17.58)
ML 下的损耗角正切值	0.444
MH 下的损耗角正切值	0.037
Ts2, 分钟	0.33
Tc50, 分钟	0.44
Tc90, 分钟	0.82
MDSC, °C	
玻璃化转变	-127.3
耐溶剂性, 丙酮	
体积溶胀, %	27

[0187] 以上专利申请中引证的所有参考文献、专利或专利申请,除背景技术段落内显示的内容以外,全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本专利申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述具体实施方式中的信息为准。为了使本领域的技术人员能够实现受权利要求书保护的本发明而给定的前述说明不应理解为是对本发明范围的限制,本发明的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。