

端硅烷基液体氟弹性体的合成与固化及性能*

李 娟 吕亚非 游维涛 郭琳琳 刘 辰 张孝阿 齐士成**

(碳纤维及功能高分子材料教育部重点实验室 北京化工大学 北京 100029)

摘 要 用两步法合成了端硅烷基液体氟弹性体:(1)以端羧基液体氟弹性体和五氟苯酚为原料,通过 Steglich 反应制备了端五氟苯酚酯液体氟弹性体;(2)端五氟苯酚酯液体氟弹性体与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷发生取代反应,制备端硅烷基液体氟弹性体.用 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 和 GPC 对端羧基液体氟弹性体、端五氟苯酚酯液体氟弹性体和端硅烷基液体氟弹性体的化学结构进行了表征.端硅烷基液体氟弹性体可在室温下进行湿度固化,固化膜的 T_g 随着固化前硅烷封端液体氟弹性体相对分子质量的增加而降低.固化膜具有很好的耐酸,航空煤油,非极性溶剂等化学药品性,且高分子量的固化膜的耐航空煤油,环己烷,盐酸性能优于低分子量的固化膜.固化膜具有较好的疏水疏油性,与水的接触角为 $91^\circ \sim 114^\circ$,与丙三醇的接触角为 $89^\circ \sim 111^\circ$.固化膜具有较好的耐热性能,5% 热失重温度 T_5 在 $215 \sim 280^\circ\text{C}$, 800°C 的残炭率为 $23.44\% \sim 38.69\%$.

关键词 端硅烷氟弹性体,端羧基氟弹性体,端五氟苯酚酯氟弹性体,固化,物化性能

液体氟弹性体的端基官能团犹如“爪子”遥遥地居于橡胶分子链的两端,因此又被称为“遥爪氟聚合物”.近来,遥爪聚合物的功能化是研究热点.端基官能化的方法不仅保持了氟聚合物的主链结构不变性,在很大程度上保持了其独特的物理性质,而且,还可以因为端基的功能化使其具有新的功能性^[1~4].

功能性遥爪含氟聚合物的制备方法不多.目前的合成方法包括由氟化烯烃的活性阴离子/阳离子聚合^[5~8]或者自由基聚合^[9~11]和烃类聚合物的链端功能化.许多研究利用在调聚反应中使用转移剂调产生卤素端基的低分子量含氟调聚物^[11,12],如碘转移聚合制备碘端的含氟聚合物^[13~16].这种方法的缺点是末端碘基团比较难以转化为其它的反应性官能团.因此,人们期望引发剂中含所期望的基团,进而发生聚合反应获得两末端具有所期望的官能团的含氟聚合物.目前,偏二氟乙烯(VDF)与各种氟化单体共聚,所得共聚物具有的功能化基团有羟基^[17]、羧酸^[18~21]、乙酰氧基^[17]、硫代乙酰氧基^[17]、氟磺酰基^[17]、腈基^[17]、三烷氧基硅烷^[22,23]、溴^[24]或氟磺酰基^[22,23]等.但是,单体共聚法存在着成本高、工艺要求高、产率低、分子量控制难等缺点.

本文采用聚合物的链端功能化方法,在一定分子量的端羧基液体氟聚合物的基础上通过链端功能化引入硅氧烷结构.活性酯是羧酸与胺反应的非常有用的中间转化物^[25~29].已有报道证明,聚合物活性酯与胺可以在温和的条件下定量反应,并且没有任何副反应^[30~33].本文用两步法合成了端硅烷基液体氟弹性体:(1)以端羧基液体氟弹性体和五氟苯酚为原料,通过与 Steglich 反应制备了端五氟苯酚酯液体氟弹性体;(2)端五氟苯酚酯液体氟弹性体与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷发生取代反应,制备端硅烷基液体氟弹性体.用 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, GPC 和 TGA 对端羧基液体氟弹性体、端五氟苯酚酯液体氟弹性体和端硅烷基液体氟弹性体的化学结构进行了表征.硅烷封端液体氟弹性体可以在室温下湿度固化,测定了固化膜的力学性能,耐化学药品性,表面性能和耐热性.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

端羧基液体氟弹性体,自制;二环己基碳二亚胺(DCC),分析纯,阿拉丁试剂;4-二甲氨基吡啶(DMAP),分析纯,阿拉丁试剂;对甲基苯磺酸,分

* 2013-03-07 收稿,2013-06-09 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: qisc@mail.buct.edu.cn

析纯,百灵威试剂;五氟苯酚(PFP),分析纯,阿拉丁试剂; γ -氨丙基三乙氧基硅烷,分析纯,道康宁中国有限公司;其余原料及试剂均为商业品,分析纯级别.试剂使用前均通过分子筛除水.

1.2 仪器与表征

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 使用瑞士 Bruker 公司的 AC-80 核磁共振谱仪进行测试,用四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代丙酮为溶剂.

红外光谱 (FTIR) 采用 Nicolet 公司的 FTIR670 红外光谱仪进行测试,测试条件为:扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32 次,分辨率 8 cm^{-1} ,用衰减全反射 ATR 制样.

凝胶渗透色谱 (GPC) 用美国 Waters 公司的高效液相色谱仪 (515 HPLC Pump) 测定,聚苯乙烯为标准样品,四氢呋喃为流动相,流速 1 mL/min ,检测器温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

示差扫描量热计 (DSC) 分析采用 NETZSCH DSC 204 F1 DSC 进行测试.首先将样品升温到玻璃化转变温度以上保温 1 min ,以消除热历史,再

淬冷,并以 10 K/min 的速度从 -110°C 升温到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

热重分析法 (TGA) 采用 Perkin-Elmer TGS-2 进行测试分析,测试气氛为 N_2 ,升温速率为 10 K/min ,测试温度范围 $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

羧基含量的测试采用微机自动电位滴定仪 WDDY-2008J 进行测试,玻璃电极和甘汞电极作为测试电极.

力学性能采用深圳 SANS 公司的万能试验机进行测试,按照 ASTM D882 制样,测试速度 500 mm/min ,每组 5 个平行试样.

静态接触角通过接触角测试仪器 OCA20 测试,滴液的尺寸为 $5 \mu\text{L}$,接触 60 s 的接触角作为测试值,每组测试 5 个接触角.

1.3 硅烷封端液体氟弹性体的合成

硅烷封端液体氟弹性体的合成路线见图 1,分两步合成:(1)端羧基液体氟弹性体 **1** 通过 Steglich 反应生成 PFP 活性酯封端的液体氟弹性体 **2**;(2)再与胺反应生成硅烷封端液体氟弹性体 **3**.

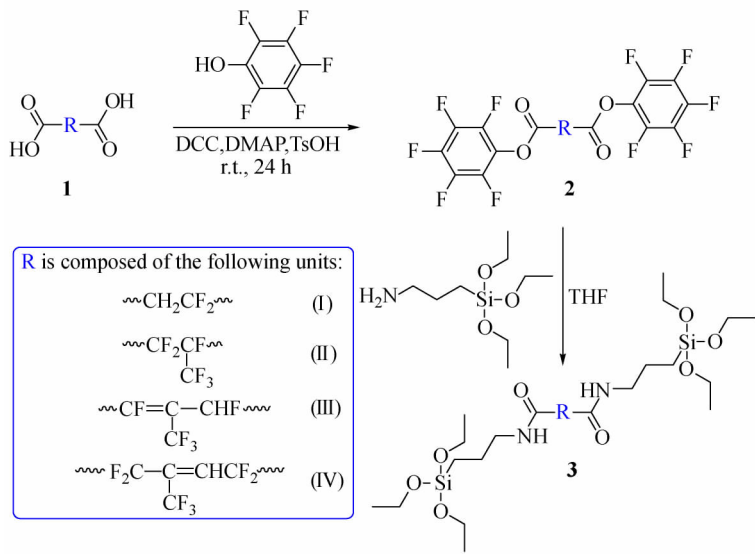


Fig. 1 Synthesis of siloxy-terminated fluoroelastomers

1.3.1 PFP 活性酯封端液体氟弹性体的合成

采用五氟苯酚(PFP),通过 Steglich 反应,与端羧基氟聚合物反应生成端 PFP 活性酯的氟弹性体 **2**.生成的活性酯可以用胺在温和的条件下定量反应.典型的合成反应过程如下:将端羧基液体氟弹性体 (8.06 g, 羧基含量 3.65 mmol), PFP (0.81 g, 4.37 mmol), DCC (1.12 g, 5.47 mmol), DMAP (0.026 g, 0.21 mmol), TsOH (0.041 g, 0.21 mmol), 250 mL 除水后的 THF 加

入到 500 mL 四口烧瓶中,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 8 h.体系中会有白色悬浮物产生,过滤产物体系,去除白色固体物质,滤液滴入石油醚中,提纯产物.旋蒸溶剂,产物于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h,得到黄色黏稠液体,产率 88%. FTIR (ν , cm^{-1} , KBr 压片): 2996, 3034 ($-\text{CH}_2-$), 1766, 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ~ 1680 ($\text{C}=\text{C}$), 1535, 1518 (苯环的 $\text{C}-\text{C}$), 1396 ($-\text{FCH}_2$), 1204 ($-\text{CF}_2-$), 886

(—CF₃), 720 (C—C). ¹H-NMR (400 MHz, δ): 4.71 (s, 5H, —C(CF₃)=CH—), 4.15 ~ 2.74 (m, —CH₂CF₂—), 1.57 (t, —CF=C(CF₃)—CHF). ¹⁹F-NMR (376 MHz, δ): -61.74 (s), -63.72 (d), -71.41 (s), -71.26 ~ -74.01 (m), -74.80 ~ -76.14 (m), -75.94 (s), -75.94 (s), -76.37 (s), -91.79 ~ -92.72 (m), -93.02 (d), -93.38 ~ -93.64 (m), -94.12 (d), -95.66 ~ -97.57 (m), -103.84 (s), -104.22 (d), -109.72 (s), -111.26 (s), -113.27 (s), -114.66 (s), -115.87 ~ -117.63 (m), -118.36 (s), -118.37 ~ -119.75 (m), -164.07 ~ -164.27 (m), -167.28 (td), -173.03 (tt), -185.17 (d).

1.3.2 硅烷封端液体氟弹性体的合成

典型的硅烷封端液体氟弹性体的合成过程如下:PFP 活性酯封端液体氟弹性体 (3.39 g), AMEO (0.32 g, 1.45 mmol) 和 150 mL THF 加入到 250 mL 四口烧瓶中,于 25 ℃ 下搅拌反应 8 h.粗产物用石油醚提纯,旋蒸溶剂,产物于 60 ℃ 下真空干燥 24 h,得到黄色黏稠液体,产率 94%. FTIR (ν, cm⁻¹, KBr 压片): 3200 (—NH—), 3034, 2996 (—CH₂—), 1766, 1666 (C=O), 1396 (—FCH₂—), 1204 (—CF₂—), 1064 (—SiO(CH₂CH₃)—), 886 (—CF₃), 720 (C—C). ¹H-NMR (400 MHz, δ) 4.71 (s, —C(CF₃)=CH—), 4.15 ~ 2.74 (m, —CH₂CF₂—), 3.64 (t, —SiO(CH₂CH₃)—), 3.18 (m, NHCH₂CH₂CH₂—SiO(CH₂CH₃)), 1.88 ~ 1.74 (m, —NHCH₂—

CH₂CH₂SiO(CH₂CH₃)), 1.51 (ddd, —CF=C—(CF₃)—CHF), 1.40 ~ 1.15 (m, —SiO—(CH₂CH₃)). ¹⁹F-NMR (376 MHz, δ): -71.41 (s), -76.15 (d), -76.45 ~ -76.72 (m), -92.51 (dd), -93.11 (s), -93.23 (s), -93.83 (s), -93.84 ~ -94.25 (m), -94.47 (s), -96.15 (s), -97.29 (s), -104.34 (s), -109.72 (s), -111.26 (s), -113.27 (s), -114.66 (s), -116.32 (s), -116.97 (s), -118.77 (s), -119.43 (s), -185.01 (s).

1.3.3 硅烷封端液体氟弹性体的固化

硅烷封端液体氟弹性体可以在催化剂存在的条件下进行湿度固化,过程如下:硅烷封端液体氟弹性体 (4.93 g) 溶解于 20 mL THF 中,加入 0.2 g DBTDL/TEOS (1/4 wt%) 催化体系.充分搅拌均匀,将混合体系注入四氟乙烯模具中,在 40 ℃ 真空烘箱中使溶剂挥发成膜;再在 25 ℃,60% RH 条件下固化 24 h,即可以得到 0.3 mm 厚的膜. FTIR (ν, cm⁻¹, KBr 压片): 3200 (—NH—), 3034, 2996 (—CH₂—), 1766 ~ 1670 (C=O), 1396 (—FCH₂—), 1204 (—CF₂—), 886 (—CF₃), 720 (C—C).

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

PFP 封端液体氟弹性体 **2** 通过 PFP 与端羧基液体氟弹性体缩聚反应得到,端羧基液体氟可以完全转化为端 PFP 液体氟弹性体,通过计算反应前后羧基含量 (表 1) 的变化可以证明.聚合物活性酯与胺可以在温和的条件下定量反应,而且没

Table 1 Synthesis of fluoroelastomers **2** and **3**

No.	Fluoroelastomer	<i>M</i> _n ^a	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^a	Yield (%)	Carboxyl content ^b (%)
1	1	5200	2.08	—	1.691
	2	6700	2.91	85	0.001
	3	7800	3.26	88	—
2	1	4100	2.03	—	1.740
	2	4900	1.98	84	0.002
	3	6600	1.78	85	—
3	1	3300	1.86	—	2.141
	2	4200	1.49	88	0.002
	3	5300	1.33	94	—
4	1	2300	1.80	—	2.302
	2	3200	1.48	76	0.001
	3	4400	1.35	88	—

^a Estimated by gel permeation chromatograph (GPC) in THF on the basis of polystyrene calibration; ^b Carried out by automatic potentiometric titration

有任何副反应^[30~33]. 因此,选用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷与活性酯氟弹性体 **2** 反应生成硅烷封端液体氟弹性体 **3**(图 1). 液体氟弹性体 **2** 和 **3** 的产率较高(表 1). 由表 1 可以看出,反应前后氟弹性体具有相似的 M_n 和 M_w/M_n ,说明反应过程中液体氟弹性体 **1** 没有发生降解或聚合的反应,只是官能团的转变. 缩聚反应转化率可以通过氟弹性体 **1** 和 **2** 的羧基含量($[\text{COOH}]_1$ 和 $[\text{COOH}]_2$)的变化计算:

$$C = 1 - \frac{[\text{COOH}]_2}{[\text{COOH}]_1} \quad (1)$$

由表 1 中的数据可以算出 C 值达到 99.90%,说明 PFP 与端羧基液体氟弹性体几乎完全反应.

图 2 是液体氟弹性体 **1**, **2** 和 **3** 的红外光谱. 由图可以看出,在 $400 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 处 PFP 封端液体氟弹性体和硅烷封端液体氟弹性体具有与端羧基液体氟弹性体类似的特征峰,即 $1396, 1204$ 和 886 cm^{-1} 分别对应 $-\text{FCH}_2-$, $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}$ 的伸缩振动峰. PFP 封端液体氟弹性体 **2** 在 1720 cm^{-1} 处发生明显变化,这是由于五氟苯酚酯的形成. 而且 PFP 封端液体氟弹性体 **2** 在 1518 和 1535 cm^{-1} 处出现了 PFP 中苯环的特征峰,这些特征峰在硅烷封端液体氟弹性体的红外谱图中消失,可以说明在取代反应中 PFP 活性酯被完全取代. 同时,硅烷封端液体氟弹性体 **3** 在 1666 cm^{-1} 处出现了与胺相连的羰基特征峰,在 3290 cm^{-1} 处出现了 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰. 硅烷封端液体氟弹性体 **3** 在 2986 和 2888 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰,说明了硅烷的引入. 最重要的是,羰基的伸缩振动峰由 1766 cm^{-1} 转移到 1720 cm^{-1} 和 1666 cm^{-1} ,可以明确证明端基官能团由羧基到酯到胺的转变. 以上可以说明通过该反应方法合成了需要的硅烷封端液体氟弹性体.

图 3 是液体氟弹性体 **1**, **2** 和 **3** 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱. 对比 PFP 封端液体氟弹性体与端羧基液体氟弹性体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,可以看出,反应后 $\delta = 7.66$ 处的羧基中的氢特征峰消失,其他特征峰相似,说明端羧基转变成五氟苯酚酯基. 五氟苯酚酯与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷进一步反应,生成硅烷封端的液体氟弹性体. 由于新的官能团的引入, $^1\text{H-NMR}$ 谱中出现了新峰, $\delta = 7.70$ 为 NH 的质子峰, $\delta = 3.64$ 和 1.32 为硅烷的质子峰,说明液体氟弹性体中引入了硅烷的结构. $\delta = 3.18, 3.01$ 和 1.81 分别是引入的结构中丙基的质子峰,进一步说明

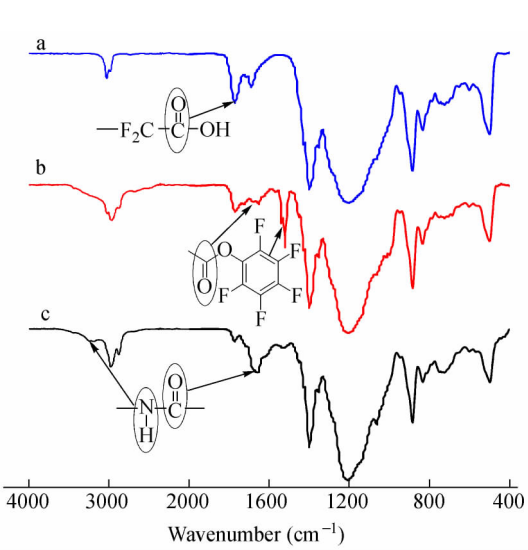


Fig. 2 FTIR spectra of (a) carboxyl-terminated fluoroelastomer **1** (sample from Table 1, No. 3), (b) pentafluorophenyl ester-terminated fluoroelastomer **2** (sample from Table 1, No. 3), and (c) siloxy-terminated fluoroelastomer **3** (sample from Table 1, No. 3)

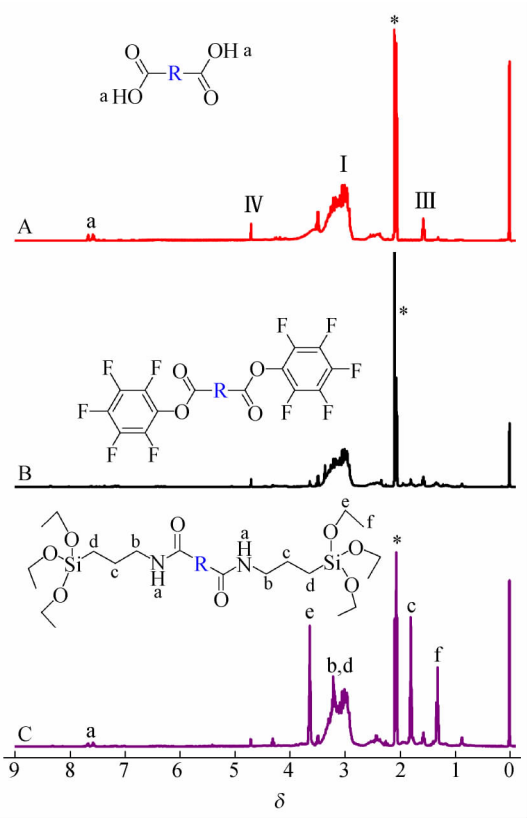


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (A) carboxyl-terminated fluoroelastomer **1** (sample from Table 1, No. 3), (B) PFP ester-terminated fluoroelastomer **2** (sample from Table 1, No. 3) and (C) siloxy-terminated fluoroelastomer **3** (sample from Table 1, No. 3) in acetone- d_6

The solvent peaks are marked with asterisks.

了 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷的引入,得到了预期的产物.

图 4 是液体氟弹性体 **1**, **2** 和 **3** 的 ^{19}F -NMR 谱. 与液体氟弹性体 **1** 相比,液体氟弹性体 **2** 在 $\delta = -164.27$, -167.28 和 -173.03 处出现了新的特征峰,分别为五氟苯酚中邻位、间位和对位氟谱峰,其相应积分面积之比为 2:2:1. 然而这些特征峰在液体氟弹性体 **3** 的氟谱图中完全消失. 说明了五氟苯酚酯封端液体氟弹性体和硅烷封端液体氟弹性体的形成,与 FTIR 和 ^1H -NMR 分析结果一致.

2.2 固化产物的性能

端羧基的液体氟弹性体需要在高温与环氧树脂、金属氧化物等固化剂发生固化反应,一定程度上限制了端羧基液体氟弹性体的应用. 而硅烷封端液体氟弹性体可以像液体硅弹性体一样在室温下湿度固化. 选用 DBTDL 和 TEOS 分别作为催化剂和固化促进剂,硅烷封端液体氟弹性体在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 60% 相对湿度下固化,固化产物的玻璃化转变温度 T_g 和力学性能如表 2 所示.

由表 2 可以看出,固化后产物的 T_g 随着固化前硅烷封端液体氟弹性体相对分子质量的增加而降低. 这是因为随着分子量增加,相对交联密度就降低,玻璃化转变温度降低. 因此,通过控制液体氟弹性体的分子量,制备特定条件下需要的弹性体. 同时,高分子量的硅烷封端液体氟弹性体固化

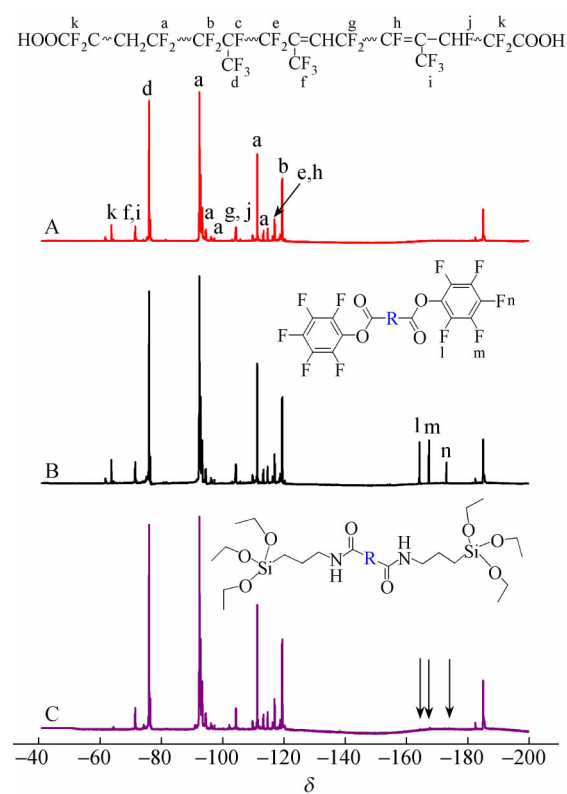


Fig. 4 ^{19}F -NMR spectra of (A) carboxyl-terminated fluoroelastomer **1** (sample from Table 1, No. 3), (B) PFP ester-terminated fluoroelastomer **2** (sample from Table 1, no. 3) and (C) siloxy-terminated fluoroelastomer **3** (sample from Table 1, No. 3) in acetone- d_6 . The solvent peaks are marked with asterisks.

Table 2 Glass transition temperature and tensile property of cured fluoroelastomer **3** with different molecular weight

No.	M_n	T_g^a ($^{\circ}\text{C}$)	Tensile strength ^b (MPa)	Elongation at break ^b (%)
1	7800	- 20. 6	4. 45	300
2	6600	- 19. 6	2. 41	120
3	5300	- 11. 2	2. 47	50
4	4400	- 7. 8	1. 44	80

^a Tested by differential scanning calorimetry (DSC); ^b Prepared and tested samples according to ASTM D-882, 500 mm/min

后的交联产物具有较高的拉伸强度 4.45 MPa 和断裂伸长率 300% .

固化后产物的红外光谱见图 5. 对比固化前的硅烷封端液体氟弹性体的红外光谱图 (图 2 (c)), 1064 cm^{-1} 处 $-\text{SiO}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 中硅氧的吸收峰完全消失,这是由于固化后该结构转变成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构,该结构的红外吸收特征峰与 CF_2 伸缩振动特征峰重叠,不会在谱图中出现.

氟弹性体具有十分优异的耐化学腐蚀性能,对许多有机化合物、不同种类的燃料油和润滑油的稳定性特别好. 从分子结构看,由于氟原子的范

德华半径比氢原子的大 ($\text{F}:0.72\text{ \AA}$; $\text{H}:0.37\text{ \AA}$),氟原子包围着碳链,其链构象呈圆柱状,正是由于这个惰性的、“氟代”的外层才保护聚合物碳骨架不被化学品攻击,使聚合物具有显著的耐化学药品性. 硅烷封端液体氟弹性体的固化产物按照 ASTM D471-02 于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在各种介质中浸泡 72 h 的质量增加见表 3. 这些样品浸泡 72 h 后的质量增加率均小于 5%,说明硅烷封端液体氟弹性体固化后的氟弹性体与一般的氟弹性体一样,具有很好的耐酸,航空煤油,非极性溶剂等化学药品性. 而且,高分子量的硅烷封端液体氟弹性体固化

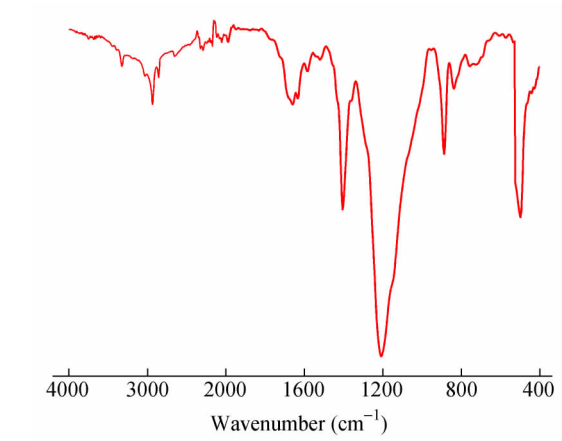


Fig. 5 FTIR spectrum of cured fluoroelastomer (sample from No. 3, Table 2)

后的产物的耐航空煤油,环己烷,盐酸性能优于低分子量的硅烷封端液体氟弹性体固化后的产物性能.与一般认为交联点密度增加,耐溶剂性能增加的观点不同,液体氟弹性体具有优异耐化学品性能是由于分子结构中 F 原子的存在,高分子量的液体氟弹性体固化后产物的交联结构单位中氟含量较高,此时氟含量是影响固化产物耐化学腐蚀性能的重要因素,而非交联点密度.

氟弹性体具有较低的表面能,通过接触角测试可以表征其表面性能.表 4 显示了硅烷封端液体氟固化膜与极性液体水和非极性液体丙三醇的表面接触角.固化膜与水的接触角为 91°~114°,与丙三醇的接触角为 89°~111°,同时大于 90°,

Table 3 Weight change of cured fluoroelastomers 3^a

No.	M_n	Weight change ^b (%)			
		Jet fuel No. 3	Cyclohexane	HCl (37 wt%)	H ₂ SO ₄ (50 wt%)
1	7800	0.16	0.48	1.45	0.50
2	6600	0.34	1.48	3.46	0.30
3	5300	1.41	1.87	3.90	0.79
4	4400	1.61	2.30	4.80	0.09

^aTested according to ASTM D471-02, specimens were immersed in the media at 25 °C for 72 h; ^b Calculated by the following formula: weight change (%) = $[(M_2 - M_1)/M_1] \times 100$, where M_1 is initial weight of specimen (g), M_2 is the weight of specimen after immersion (g).

说明硅烷封端液体氟弹性体固化膜具有较好的疏水疏油性.随着硅烷封端液体氟弹性体分子量的增加,其与水的表面接触角及与丙三醇的表面接触角增加.这是由于高分子量的液体氟弹性体固化后产物的交联结构中氟含量高,使其疏水疏油性增加,与耐化学腐蚀性能结果一致.

Table 4 Surface contact angles of cured fluoroelastomers^a

No.	M_n	$\theta_{H_2O} (^{\circ})$	$\theta_{C_3H_8O_3} (^{\circ})$
1	7800	114 ± 3	111 ± 5
2	6600	105 ± 3	104 ± 2
3	5300	96 ± 4	90 ± 2
4	4400	94 ± 2	89 ± 3

^a Tested by using water as polar fluid and glycerol as apolar fluid at 23 °C, the data were recorded at 60 s after liquid drip.

不同分子量的硅烷封端液体氟弹性体交联固化膜的热性能通过热重分析进行了表征,结果见图 6. 固化产物的 5% 热失重 T_5 温度在 215 到 280 °C,800 °C 的残炭率为 23.44%~38.69%.

3 结论

以端羧基液体氟弹性体和五氟苯酚为原料,通过 Steglich 反应制备得到端五氟苯酚酯液体氟

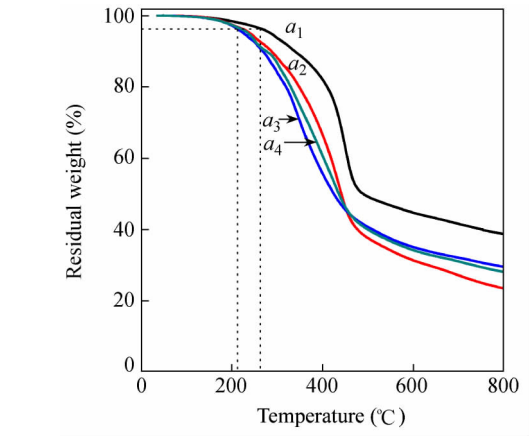


Fig. 6 TGA thermograms of cured fluoroelastomer films (a_i represent the cured films of No. 1, 2, 3, 4, respectively, in Table 2.)

弹性体,转化率达 99.9%.再将其与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷发生取代反应,FTIR,¹H-NMR,¹⁹F-NMR,GPC 等其表征结果表明通过该方法可以制得端硅烷基液体氟弹性体,产率达 85%~94%.端硅烷基液体氟弹性体可以像液体硅弹性体一样,在室温下进行湿度固化,固化后产物的 T_g 随着固化前硅烷封端液体氟弹性体相对分子质量的

增加而降低. 硅烷封端液体氟弹性体固化后的氟弹性体与一般的氟弹性体一样,具有很好的耐酸,航空煤油,非极性溶剂等化学药品性. 而且,高分子量的硅烷封端液体氟弹性体固化后的产物的耐航空煤油,环己烷,盐酸性能优于低分子量的硅烷封端液体氟弹性体固化后的产物性能. 固化膜与

水的接触角为 $91^{\circ} \sim 114^{\circ}$,与丙三醇的接触角为 $89^{\circ} \sim 111^{\circ}$,说明硅烷封端液体氟弹性体固化膜具有较好的疏水疏油性. 固化产物的 5% 热失重 T_5 温度在 215 到 280 $^{\circ}\text{C}$,800 $^{\circ}\text{C}$ 的残炭率为 23.44% $\sim$ 38.69%,说明固化后的氟弹性体具有较好的耐热性能.

REFERENCES

- 1 Hirao A, Hayashi M. *Acta Polym*, 1999, 50: 219 ~ 231
- 2 Jerome R, Henriouille-Granville M, Boutevin B, Robin J J. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 837 ~ 906
- 3 Velichkova R S, Christova D C. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 819 ~ 887
- 4 Chen T, Zhu J, Li B, Guo S, Yuan Z, Sun P, Ding D, Shi A. *Macromolecules*, 2005, 38 (9) : 4030 ~ 4033
- 5 Hirao A, Nakahama S. *Acta Polym*, 1998, 49: 133 ~ 144
- 6 Kumar A, Eichinger E. *Macromolecules*, 1990, 23: 5358 ~ 5358
- 7 Lou X, Detrembleur C, Jerome R. *Macromolecules*, 2002, 35: 1190 ~ 1195
- 8 Hadjikyriacou S, Faust R. *Macromolecules*, 1999, 32: 6393 ~ 6399
- 9 Matyiaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 10 Hawker C J, Bosman A, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101: 3661 ~ 3688
- 11 Gondi S R, Vogt A P, Sumerlin B S. *Macromolecules*, 2007, 40: 474 ~ 481
- 12 Ameduri B, Boutevin B. *Top Curr Chem*, 1997, 192: 165 ~ 223
- 13 Boutevin B. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 3235 ~ 3243
- 14 Boyer C, Valade D, Sauguet L, Ameduri B, Boutevin B. *Macromolecules*, 2005, 38: 10353 ~ 10362
- 15 David G, Boyer C, Tonnar J, Ameduri B, Lacroix-desmazes P, Boutevin B. *Chem Rev*, 2006, 106: 3936 ~ 3962
- 16 Sawada H, Tashima T, Nishiyama Y, Kikuchi M Yuki Goto, Kostov G, Ameduri B. *Macromolecules*, 2011, 44: 1114 ~ 1124
- 17 Ameduri B. *Chem Rev*, 2001, 109: 6632 ~ 6686
- 18 Souzy R, Ameduri B, Boutevin B. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 476 ~ 485
- 19 Abusleme J, Pieri R, Barchesi E. *Int patent*, WO 129041. 2008-10-30
- 20 Boyer C, Ameduri B, Boutevin B, Dolbier W R, Winter R, Gard G. *Macromolecules*, 2008, 41: 1254 ~ 1263
- 21 Boyer C, Ameduri B. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2009, 47: 4710 ~ 4722
- 22 Lannuzel T, Guiot J, Ameduri B, Boutevin B. *Europe patent*, EP1603959. 2009-07-22
- 23 Guiot J, Ameduri B, Boutevin B. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44: 3896 ~ 3910
- 24 Sauguet L, Boyer C, Ameduri B, Boutevin B. *Macromolecules*, 2006, 39: 9087 ~ 9101
- 25 Theato P, Kim J, Lee J. *Macromolecules*, 2004, 37: 5475 ~ 5478
- 26 Park H J, Kim J, Chang J Y, Theato P. *Langmuir*, 2008, 24: 10467 ~ 10473
- 27 Roth P J, Wiss K T, Zentel R, Theato P. *Macromolecules*, 2008, 41: 8513 ~ 8519
- 28 Wiss K T, Krishna O D, Roth P J, Kiick K L, Theato P. *Macromolecules*, 2009, 42: 3860 ~ 3863
- 29 Jochum F D, Theato P. *Macromolecules*, 2009, 42: 5941 ~ 5945
- 30 Theato P. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2008, 46: 6677 ~ 6687
- 31 Roth P J, Haase M, Basche T, Theato P, Zentel R. *Macromolecules*, 2010, 43: 895 ~ 902
- 32 Roth P J, Jochum F D, Zentel R, Theato P. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 238 ~ 244
- 33 Zhang X A, Chen M R, Zhao H, Gao Y, Wei Q, Zhang S, Qin A, Sun J Z, Tang B Z. *Macromolecules*, 2011, 44: 6724 ~ 6737

SYNTHESIS, CURE AND PROPERTIES OF SILOXY-TERMINATED LIQUID FLUOROELASTOMERS

Juan Li, Ya-fei Lv, Wei-tao You, Lin-lin Guo, Chen Liu, Xiao-a Zhang, Shi-cheng Qi

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers of Ministry of Education,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Siloxy-terminated fluoroelastomers were prepared through two-step reactions: (1) pentafluorophenol ester-terminated fluoroelastomer was synthesized by Steglich reaction using liquid carboxyl-terminated fluoroelastomer and pentafluorophenol as raw material; (2) the siloxy-terminated fluoroelastomer was prepared by substitution reaction with γ -aminopropyl triethoxysilane. The chemical structure of liquid carboxyl-terminated fluoroelastomer, pentafluorophenol ester-terminated fluoroelastomer and siloxy-terminated fluoroelastomers was characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ and GPC. The carboxyl content measurement of pentafluorophenol ester-terminated fluoroelastomer was carried out by automatic potentiometric titration, and the conversion reaction is above 99.9%, which indicates that the reaction was completely conducted. The Siloxy-terminated fluoroelastomer can be cured at room temperature according to the mechanism of moisture-cure. Cured siloxy-terminated fluoroelastomer films with low T_g is usually obtained from higher molecular weight of fluoroelastomer. The cross-linked films obtained from higher molecular weight of fluoroelastomer have better tensile strength and elongation at break. The cured films have excellent chemical resistance, such as acid resistance, jet fuel oil resistance and cyclohexane resistance. And the cured films with higher molecular weight have better chemical resistance than those of the lower molecular weight. The observed contact angles were $91^\circ \sim 114^\circ$ for water and $89^\circ \sim 111^\circ$ for glycerol, which indicates that the cured films have good hydrophobic and hydrophilic properties. It is seen that the initial temperature (T_5) of cured films appears in the range of 215 to 280 $^\circ\text{C}$ and the char yield at elevated temperature of 800 $^\circ\text{C}$ remains at 23.44% $\sim$ 38.69%.

Keywords Siloxy-terminated fluoroelastomers, Pentafluorophenol ester-terminated fluoroelastomers, Carboxyl-terminated fluoroelastomers, Cure, Physical and chemical properties