



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102612526 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080027106. 0

(22) 申请日 2010. 04. 12

(30) 优先权数据

12/486378 2009. 06. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/030676 2010. 04. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/147696 EN 2010. 12. 23

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

专利权人 法国国家科学研究中心

(72) 发明人 洪明泓 B·阿梅杜里 B·布特文

A·索勒斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爰

(51) Int. Cl.

C08F 214/18(2006. 01)

C08G 83/00(2006. 01)

C08L 27/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101022895 A , 2007. 08. 22, 全文 .

US 2009069569 A1 , 2009. 03. 12, 全文 .

US 4020176 A , 1977. 04. 26, 全文 .

Yuanqin Zhu, et al. Novel perfluorocyclo butyl(PFCB)-containing polymers formed by click chemistry. 《Polymer》. 2006, 第 47 卷 (第 18 期), 第 6276-6279 页 .

审查员 宋甜甜

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

含氟聚合物的共缩聚聚合

(57) 摘要

通过在方法中的共缩聚聚合制备氟化的共聚物,所述方法包括将 A) 式 $N_3(Y)_p-(CH_2)_n-R-(CH_2)_m-(Y)_qN_3$ 的遥爪氟代叠氮基化合物与 B) 遥爪二炔烃或二腈化合物在卤化铜催化剂的存在下反应,其中 Y 为 SO、SO₂、C₆H₄ 或 CO, p = 0 或 1, n 和 m 独立地为 1 至 4, 并且 R 选自 i) C₃-C₁₀ 氟代亚烷基, ii) C₃-C₁₀ 氟代亚烷氧基, iii) 取代的芳基, v) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, vi) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚单元的低聚物, vii) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, 和 viii) 包含四氟乙烯和碳氢烯烃共聚单元的低聚物。

CN 102612526 B

1. 用于制造氟化共聚物的方法,所述方法包括:

A) 将基于氮的配体和卤化铜 (I) 催化剂加料到反应器中;

B) 向所述反应器中加入式 $N_3(Y)_p-(CH_2)_n-R-(CH_2)_m-(Y)_pN_3$ 的遥爪氟代叠氮基化合物,其中 Y 为 SO、SO₂、C₆H₄ 或 CO, p=0 或 1, n 和 m 独立地为 1 至 4, 并且 R 选自 i) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, ii) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚单元的低聚物, iii) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, 和 iv) 包含四氟乙烯和碳氢烯烃共聚单元的低聚物;

C) 向所述反应器中加入遥爪二炔烃或遥爪二腈化合物;和

D) 使所述遥爪氟代叠氮基化合物(B)和所述遥爪二炔烃或遥爪二腈化合物(C)反应以形成氟化的共聚物,

其中所述基于氮的配体选自 2, 2'-联吡啶、六亚甲基四胺、2-吡啶甲醛烷基亚胺、多齿线性多胺、1, 10-菲咯啉和 1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三亚乙基四胺,

所述遥爪二腈为式 $NC-(CF_2)_n-CN$ 的遥爪二腈, 其中 n 为介于 2 和 20 之间的整数, 并且

所述遥爪二炔烃选自 $HC \equiv C-(CF_2)_n-C \equiv CH$, 其中 n 为介于 2 和 20 之间的整数;和 α, ω -二炔丙基醚双酚 AF。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述卤化铜 (I) 催化剂自卤化铜 (II) 与还原剂的反应中产生。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述低聚物具有介于 1000 和 25,000 之间的数均分子量。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述低聚物具有介于 1500 和 5,000 之间的数均分子量。

含氟聚合物的共缩聚聚合

发明领域

[0001] 本发明涉及用于制造氟化共聚物的共缩聚聚合方法,其中 A) 式 $N_3(Y)_p-(CH_2)_n-R-(CH_2)_m-(Y)_pN_3$ 的遥爪氟代叠氮基化合物与 B) 遥爪二炔烃或二腈化合物在卤化铜催化剂存在下反应,其中 Y 为 SO、SO₂、C₆H₄ 或 CO, p = 0 或 1, n 和 m 独立地为 1 至 4, 并且 R 选自 i) C₃-C₁₀ 氟代亚烷基, ii) C₃-C₁₀ 氟代亚烷氧基, iii) 取代的芳基, iv) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, v) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚单元的低聚物, vi) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, 和 vii) 包含四氟乙烯和碳氢烯烃共聚单元的低聚物。

[0002] 发明背景

[0003] 含氟聚合物通常以自由基乳液、溶液或悬浮聚合反应方法由氟烯烃和氟代乙烯基醚制造。已经制得的含氟聚合物的类型因此局限于可用此类方法制造的类型。

[0004] 介于叠氮化物和炔烃之间, 形成 1,2,3- 三唑的 1,3- 偶极环加成反应被称为 Huisgen 反应。所述反应属于也被称为“点击化学”H. C. Kolb, M. G. Finn 和 K. B. Sharpless *Angewandte Chemie International Edition* 第 40(11) 卷, 第 2004-2021 页 (2001 年)。

[0005] 将点击化学延伸至氟化物是有益的, 以便能制造新型的含氟聚合物。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明为新型共缩聚聚合方法, 该方法用于制造氟化共聚物。因此, 本发明的一个方面为用于制造氟化共聚物的方法, 所述方法包括:

[0008] A) 将基于氮的配体和卤化铜 (I) 催化剂加料到反应器中;

[0009] B) 向所述反应器中加入式 $N_3(Y)_p-(CH_2)_n-R-(CH_2)_m-(Y)_pN_3$ 的遥爪氟代叠氮基化合物, 其中 Y 为 SO、SO₂、C₆H₄ 或 CO, p = 0 或 1, n 和 m 独立地为 1 至 4, 并且 R 选自 i) C₃-C₁₀ 氟代亚烷基, ii) C₃-C₁₀ 氟代亚烷氧基团, iii) 取代的芳基, iv) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, v) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚单元的低聚物, vi) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, 和 vii) 包含四氟乙烯和碳氢烯烃共聚单元的低聚物;

[0010] C) 向所述反应器中加入遥爪二炔烃或二腈化合物; 和

[0011] D) 使所述氟代叠氮基化合物 (B) 和所述遥爪二炔烃或二腈化合物 (C) 反应以形成氟化的共聚物。

[0012] 发明详述

[0013] 本发明涉及共缩聚聚合方法, 该方法用于制造氟化共聚物。术语“共缩聚”是指介于反应物之间生成新产物的缩合。在该方法中, 遥爪氟化二叠氮基化合物与遥爪二炔烃或二腈(二氰基)化合物在卤化铜 (I) 催化剂的存在下反应。任选地, 所述卤化铜 (I) 可通过卤化铜 (II) 与诸如抗坏血酸的还原剂的反应原位生成。所述聚合介质为基于氮的配体, 如二齿氮络合剂(如 2,2'-联吡啶)、六亚甲基四胺、2-吡啶甲醛烷基亚胺、多齿的线性多胺, 1,10-菲咯啉和 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺。

[0014] 在本发明所述的方法中可使用的遥爪氟化二叠氮基化合物具有式 $N_3(Y)_p-(CH_2)_n$

n -R-(CH₂)_m-(Y)_pN₃, 其中 Y 为 SO、SO₂、C₆H₄ 或 CO, p = 0 或 1, n 和 m 独立地为 1 至 4, 并且 R 选自 i) C₃-C₁₀ 氟代亚烷基, ii) C₃-C₁₀ 氟代亚烷氧基, iii) 取代的芳基, iv) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, v) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚单元的低聚物, vi) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)共聚单元的低聚物, 和 vii) 包含四氟乙烯和碳氢烯烃共聚单元的低聚物。碳氢烯烃包括乙烯 (E) 和丙烯 (P)。

[0015] 这些低聚物(即低分子量共聚物)可依照在 U. S. 20090105435A1 中公开的方法制备。在这些方法中, VF₂ 或 TFE 为在 I-(CF₂)₄-I 的存在下碘转移共聚。然后将所得的共聚物乙烯化并最终与 NaN₃ 反应以产生二叠氨基遥爪低聚物。此类低聚物优选包含 10 至 60 摩尔%的全氟(甲基乙烯基醚)。所述低聚物具有 1000 至 25,000, 优选 1200 至 12,000, 最优选 1500 至 5000 的数均分子量。

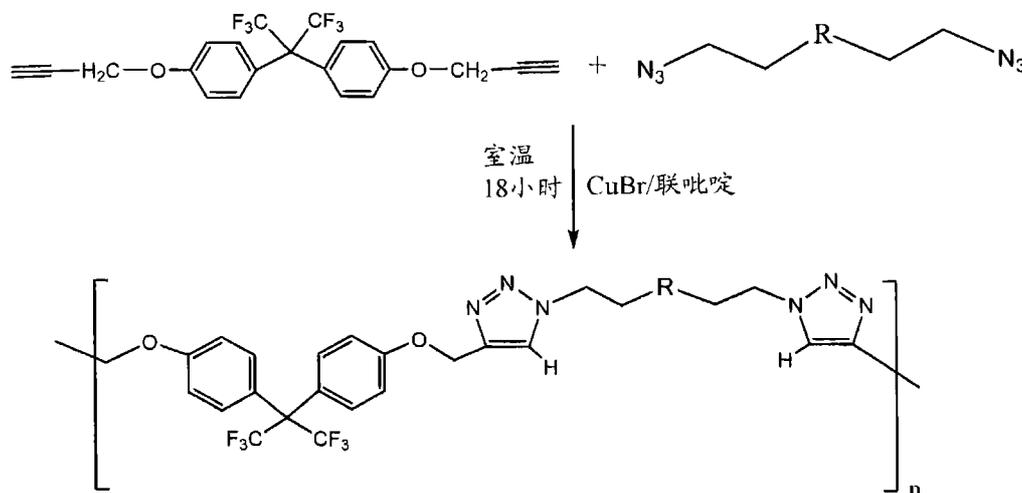
[0016] 通过本发明方法可掺入的低聚物的具体实例包括但不限于 TFE/PMVE、VF₂/PMVE、VF₂/TFE/PMVE、TFE/PMVE/E、VF₂/HFP、VF₂/HFP/TFE、TFE/P 和 TFE/P/VF₂。

[0017] 在本发明方法中可使用的遥爪二炔烃或二腈(二氰基)化合物包括但不限于 NC-(CF₂)_n-CN (n = 2-20), 参见 US 2,515,246 和 Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C.) (1947 年) 第 39 卷, 415-17 页; 和 HC≡C-(CF₂)_n-C≡CH (n = 2-20), 参见 K. Baum 等人的 J. Org. Chem., 第 47 卷, 第 2251 页 (1982 年)。

[0018] 所述聚合反应可在温度介于 15°C 和 100°C 之间(优选介于 20°C 和 80°C 之间), 并且压力介于 0.1 和 7MPa 之间(优选介于 0.1 和 0.7MPa 之间)进行。

[0019] 所述共缩聚聚合反应的实例为

[0020]



[0021] 在上文中, R 与在遥爪氟化二叠氨基化合物式中所定义的相同。尽管 CuBr 显示为上述反应中所用的催化剂, 但任何卤化铜(I) 都可被使用。

[0022] 由本发明共缩聚方法制备的共聚物具有介于 5000 和 200,000, 优选 10,000 至 100,000 的数均分子量。

[0023] 这些共聚物可用于许多工业应用, 包括密封剂、O-型环、用于汽车工业、航天航空工业和电子工业的轴封。

实施例

[0024] 测试方法

[0025] 核磁共振光谱法:

[0026] 由共缩聚获得的所述组合物和所述含氟聚合物的结构由 ^{19}F 和 ^1H NMR 光谱确定。在 BRUKER® AC 250 或 AC400 (250 和 400MHz) 仪器上记录 NMR 光谱, 使用氘代丙酮作为溶剂, 并且使用四甲基硅烷 (TMS) (或 CFCl_3) 作为对于 ^1H (或 ^{19}F) 核的基准。偶合常数和化学位移分别以 Hz 和 ppm 为单位给出。 ^1H (或 ^{19}F) NMR 光谱的实验条件如下: 回转角 90° (或 30°), 采集时间 4.5s (或 0.7s), 脉冲延迟 2s (或 5s), 扫描次数 16 (或 128) 次, 并且 ^{19}F NMR 的脉冲宽度为 $5\ \mu\text{s}$ 。

[0027] 色谱法:

[0028] 尺寸排阻色谱法 (SEC) 用配备有两根购自 Polymer Laboratories 的 PLgel $5\ \mu\text{m}$ Mixed-C 柱和 Spectra Physics SP8430 RI 检测器的 Spectra-Physics 设备进行。二甲基甲酰胺 (DMF) 为洗脱液, 温度为 30°C 且流量为 $0.8\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸甲酯) 标准品 (Polymer Laboratories) 以给出分子量的相对值。在注射前, 通过 200 微米的 PTFE chromafil 膜过滤已知浓度的样品 (约 2 重量%)。

[0029] 热特性:

[0030] 通过差示扫描量热法 (DSC) 使用用钢和正癸烷校准过的 Perkin Elmer Pyris 1 设备确定所述玻璃化转变温度 (T_g)。所述样品 (约 10mg) 首先被冷却至 -105°C 10 分钟 (min.), 然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ 的加热速率从 -100° 加热至 50°C (然后再次冷却到 -105°C , 并重复相同的循环三次)。本文报道的 T_g 值对应于微分热流的拐点。

[0031] TGA 分析使用 Texas Instrument ATG 51-133 设备在空气下进行, 以 $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ 的加热速率从室温 (大约 20°C) 加热至 550°C 。

[0032] 以下二叠氮基化合物被用于所述实施例:

[0033] 1. 遥爪双(叠氮基)聚(VF₂-共聚-PMVE)共聚物。 它从全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE) 和偏二氟乙烯 (VF₂) 以多步方法合成。

[0034] 配备有进料阀和放料阀, 压力计和安全隔膜的一加仑 Hastelloy 合金 (HC-276) 高压釜被脱气并用 3.0MPa 的氮加压 2 小时以检查裂漏。在该操作后, 应用 2.67kPa 的真空 30 分钟 (min.) 以排除残余的氧。在真空下, 向所述高压釜中装填预制备的溶液。

[0035] 预制备的溶液: 混合 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (7.36g, 0.031mol)、1,4-二碘全氟丁烷 ($\text{IC}_4\text{F}_8\text{I}$) (143g, 0.315mol), 和去离子水 (1.6kg), 在 0°C 然后用氩鼓泡 20min. 以排除在反应混合物中残余的氧。

[0036] 在向高压釜中加入预制备的溶液后, 通过气体转移引入单体全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE) (332g, 2.0 摩尔) 和偏二氟乙烯 (VF₂) (192g, 3.0 摩尔)。进料的 VF₂/PMVE 的摩尔比为 60/40。为便于 PMVE 的引入, 将高压釜在干冰/丙酮浴中冷却至约 -40°C 。在引入 PMVE 期间, 观察到在反应器中压力微弱的增加, (从 0 至 0.2MPa)。然后将高压釜温热至室温。在所述高压釜中的压力从 0.2 增加至 0.5MPa。接下来, 在室温下将 VF₂ 引入。在所述高压釜中的压力迅速增加 (从 0.5 至 2.0-2.5MPa)。在引入 VF₂ 后, 将所述混合物在无加热下混合 10 分钟 (搅拌速度 = 900rpm)。在所述高压釜中的压力缓慢下降 (从 2.5 至 1.5MPa)。然后所述高压釜分阶段被缓慢加热至 80°C 以避免突然放热 (约 20°C)。此类大量放热将降低反应的收率。当压力达到 4.0-4.5MPa 时, 观察到微弱放热 (约 5°C), 然后观

察到压力的急剧下降（从 4.5 至 0.5MPa）。使反应进行 8 小时。然后将所述高压釜置于冰浴中约 60min. 并缓慢释放未反应的气体。在减压的高压釜中获得约 2150-2200g 的液体。已溶解于所述液体中的过量单体在真空下释放 (20mmHg)。所述液体用 2,3-二氢全氟戊烷萃取两次,并用水洗涤以消除任何痕量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。所述萃取物经过 MgSO_4 干燥。用蒸馏移除溶剂（环境温度 /20mmHg）以获得澄清的、粘稠的微粉色的产品（收率 = 90-95%）。为了消除残余的碘,所述液体用硫代硫酸钠溶液（5 重量%于水中）洗涤。所得的低聚物产品为无色的。

[0037] 低聚物用 ^{19}F 和 ^1H NMR 光谱和 SEC 分析表征,如在测试方法中所述。数均分子量为 2410g/mol (用 ^{19}F NMR); 2765g/mol (用 SEC) 并具有 1.147 的多分散指数 (PDI) 所述低聚物的组成为 73.4mol% 的 VF_2 和 26.6mol% 的 PMVE。所述玻璃化转变温度 (T_g) 为 -55°C , 并且分解温度 (T_d) 为 220°C 。

[0038] 上述低聚物通过下列工艺被乙烯化。配备有进料阀和放料阀,压力计和安全隔膜的 160-mL Hastelloy 合金 (HC-276) 高压釜被脱气并用 30 巴的氮加压以检查裂漏。然后,抽 0.5mmHg 的真空 5min. 并随后应用氩气氛。所述高压釜的脱气工序重复五次。在真空下,将 5.0g (2.87×10^{-2} mol) 的过氧化新戊酸叔丁酯 (TBPPi)、50mL 的叔丁醇和 100.0g (0.077mol) 的上文制备的聚 (VDF-共聚-PMVE) 低聚物转移到所述高压釜中。将 6.0g 的乙烯 (0.214 摩尔) 引入到所述高压釜中。然后,将所述高压釜逐步加热至 75°C 。观察到约 10°C 的放热和压力从 15 巴至 18 巴的增加,随后是压力在 16 小时降至 14 巴。反应后,将高压釜置于冰浴中约 60 分钟,并缓慢释放出 0.5g 的未反应的乙烯。在打开高压釜后,将反应混合物溶解于 100ml 的 2-丁酮 (MEK) 并用蒸馏水 ($2 \times 100\text{ml}$)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液 (100ml) 和盐水 (100ml) 分别在分液漏斗中洗涤。然后,所述有机相经过 MgSO_4 干燥并通过多孔玻璃 (G4) 过滤。在 40°C , 约 10mmHg 的真空下,通过旋转式真空蒸发器移除有机溶剂。所得的略微黄色的粘稠液体在 40°C , 0.01 毫巴的压力下干燥至恒重。反应的收率为 91%。所述产物用 ^1H NMR 和 ^{19}F NMR 光谱分析。端基 $-\text{CF}_2\text{I}$ (大约 -39ppm) 信号的缺失表明 $\text{I}[(\text{VDF})_x\text{PMVE}]_y-\text{C}_4\text{F}_8[\text{PMVE}(\text{VDF})_z]_q\text{I}$ 定量地转化为 $\text{ICH}_2\text{CH}_2-[(\text{VDF})_x\text{PMVE}]_y-\text{C}_4\text{F}_8[\text{PMVE}(\text{VDF})_z]_q-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。

[0039] 然后该乙烯化的低聚物与叠氮化钠反应以形成遥爪双(叠氮基)聚 (VF_2 -共聚-PMVE) 共聚物。2.03g (1.3mmol) 的乙烯化的二碘聚 (VDF-共聚-PMVE) 低聚物与 2.70g (4.0mmol) 的叠氮化钠的亲核取代反应在包含 20mL 的 DMSO 的圆底烧瓶中,在 50°C 下进行 12 小时。然后,用乙醚溶解的二叠氮化物从水中沉淀出来,用蒸馏水洗涤 5 次并经过硫酸镁干燥。在真空干燥后,获得 1.22g (0.9mmol) 的粘稠黄色油,70% 收率的 $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-[(\text{VDF})_x\text{PMVE}]_y-\text{C}_4\text{F}_8[\text{PMVE}(\text{VDF})_z]_q-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$ 。

[0040] 2. 遥爪 1,10-二叠氮基-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-全氟癸烷。该化合物以多步方法从 α, ω -二碘全氟己烷合成。

[0041] α, ω -二碘全氟己烷在乙烯上的批量双单加成在配备有气压计、防爆膜、进料阀和放料阀和机械搅拌的 160mL 的 Hastelloy 合金 (HC276) 高压釜 Parr System 中进行。电子器件调节并控制所述高压釜的搅拌和加热。将所述高压釜置于关闭 20min. 并用 30 巴压力的氮吹扫以防止任何渗漏,并随后脱气。然后,施加 2mmHg 的真空 15min.。通过紧密连接到进料阀的漏斗引入引发剂过氧化二碳酸二-4-叔丁基环己酯 (4.22g, 10mmol) 和 30.13g (54.2mmol) 在干燥叔丁醇 (40mL) 中的 $\text{I}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{I}$ 。接着,通过双重称量法引入乙烯

(4.0g, 0.14mol)。然后所述高压釜被加热至 50℃ 7 小时。反应后,将所述高压釜冷却至室温然后放入冰浴。在脱气未反应的单体后,打开高压釜。蒸发叔丁醇;将单体溶解于 THF 并从冷的戊烷中沉淀。过滤、洗涤氟化的二碘产物,并在室温下,20mmHg 真空下干燥 24hrs。收率为 80%。FT-IR :1138cm⁻¹(ν_{C-F})

[0042] α β g h i i h g β α

[0043] ICH₂CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂CH₂I

[0044] ¹H-NMR(δ CDCl₃) α :3.2ppm(t, ³J_{HH} = 7.01Hz, 4H) ; β :2.6ppm(m, 4H) ;

[0045] ¹⁹F-NMR(δ CDCl₃) g :-115.2ppm(m, 4F) ; h :-121.8ppm(m, 4F) ; i :-123.8ppm(m, 4F)。

[0046] 在 50 °C 下,将由 7.80g(12.8mmol) 的 1,10-二碘 -1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-全氟癸烷(上文制备)和 2.21g(30.8mmol)叠氮化钠溶解于 DMSO(25mL)和水(1mL)组成的混合物搅拌 48 小时。然后,将反应混合物倾入水中并用乙醚萃取。重复该步骤两次。用水洗涤所述有机层两次,然后用 10%的亚硫酸钠溶液洗涤两次,再水洗(3次)并用盐水洗涤,经过 MgSO₄干燥,过滤,然后在减压下蒸发所述溶剂制得 5.0g 的淡绿色油。氟化的二叠氮化合物的收率为 94%。

[0047] FT IR :2100cm⁻¹(ν_{N₃}) ;1138cm⁻¹(ν_{C-F})

[0048] α β g h i i h g β α

[0049] N₃CH₂CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂CH₂N₃

[0050] ¹H NMR(δ CDCl₃) α :3.55ppm(t, ³J_{HH} = 7.07Hz, 4H), β :2.30ppm(m, 4H)

[0051] ¹⁹F NMR(δ CDCl₃) g :-114.2ppm(m, 4F) ; h :-121.8ppm(m, 4F) ; i :-123.8ppm(m, 4F)

[0052] 3. 遥爪 1,10-二叠氮基 -3-三氟甲基 -3,4,4,5,5,7,7,8,8-九氟癸烷。该化合物以多步方法从 I-(C₂F₄)-(CH₂CF₂)-CF₂CF(CF₃)-I 合成(B. Ameduri 等人, J. Fluorine Chem., 第 78 卷, 第 145 页(1996 年))。

[0053] 配备有进料阀和放料阀,压力计和安全隔膜的 160-mL Hastelloy 合金(HC-276)高压釜被脱气并用 30 巴的氮加压以检查裂漏。然后,抽 0.5mmHg 的真空 5min. 并随后应用氩气氛。所述高压釜的脱气工序重复五次。在干燥的叔丁醇(40mL)中的过氧化二碳酸二-4-叔丁基环己酯(0.60g, 15mmol)和 I-(C₂F₄)-(CH₂CF₂)-CF₂CF(CF₃)-I(21.01g, 37mmol)通过紧密连接在进料阀上的漏斗被引入。接着,加入乙烯(2.00g, 74mmol)。然后所述高压釜被加热至 50℃ 7 小时。反应后,将所述高压釜冷却至室温然后放入冰浴。在脱气未反应的单体后,打开所述高压釜且蒸馏全部产物混合物导致 12.7g(20mmol) 的红色液体;沸点 69-72℃ /19mmHg。收率为 60%。FT IR :1138cm⁻¹(ν_{C-F})

[0054] ICH₂CH₂(CF₂CF₂)(CH₂CF₂)[(CF₂CF)(CF₃)]CH₂CH₂I

[0055] a β a b ω c d e f β α

[0056] ¹H NMR(δ CDCl₃) α :3.2ppm(t, 4H, ³J_{HH} = 7.05Hz), ω :2.8ppm(qi, 2H) (³J_{HF} = 15.20Hz) ; β :2.8ppm(m, 4H) ;

[0057] ¹⁹F NMR(δ CDCl₃) a :-115.2ppm(m, 2F) ; b :-113.2ppm(m, 2F) ; c :-111.2ppm(m, 2F) ; d :-118.0ppm(m, 2F) ; e :-181.8ppm(m, 1F) ; f :-73.9ppm(m, 3F)。

[0058] 由 3.70g(6.0mmol) 的 1,10-二碘 -3-三氟甲基 -3,4,4,5,5,7,7,8,8-九氟癸烷(上文制备的)和 1.21g(18.0mmol)叠氮化钠溶解于 DMSO(25mL)和水(0.5mL)组成的混合

物在 50℃ 下搅拌 48 小时。然后,将反应混合物倾入水中并用乙醚萃取。重复该步骤两次。用水洗涤所述有机层两次,然后用 10% 的亚硫酸钠溶液洗涤两次,再水洗(3 次)并用盐水洗涤,经过 MgSO_4 干燥,过滤,然后在真空下 (10^{-2} mmHg) 蒸发所述溶剂 4 小时制得 2.3g 的淡绿色的油。含有 TFE、VDF 和 HFP 基的单元的氟化二叠氮化物的收率为 90%。

[0059] FT IR : $2100\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{N}_3})$; $1138\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C-F}})$ 。

[0060] $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$:

[0061] a β a b ω c d e f β a

[0062] ^1H NMR (δ CDCl_3) a : 3.5ppm (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{Hz}$) ; ω : 2.8ppm (qi, 2H, $^3J_{\text{HF}} = 16.0\text{Hz}$) ;

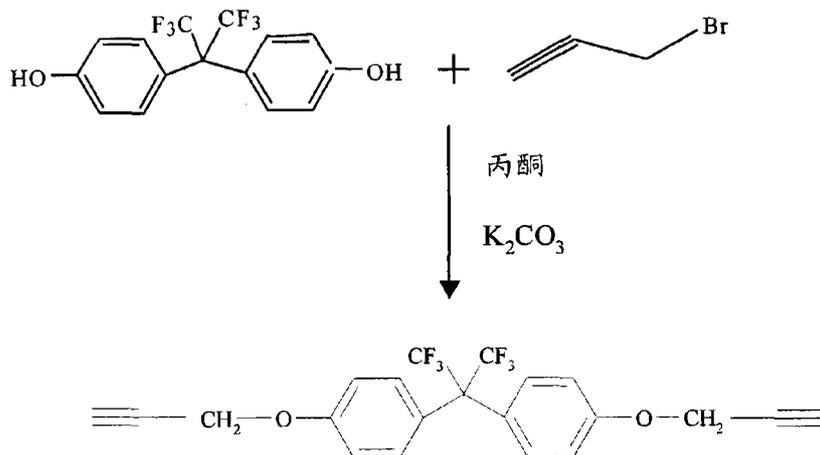
[0063] β : 2.2ppm (m, 4H) ;

[0064] ^{19}F NMR (δ CDCl_3) a : -114.2ppm (m, 2F) ; b : -113.2ppm (m, 2F) ; c : -111.2ppm (m, 2F) ; d : -118.0ppm (m, 2F) ; e : -181.8ppm (m, 1F) ; f : -73.9ppm (m, 3F)。

[0065] 下列二炔烃在所述实施例中使用 :

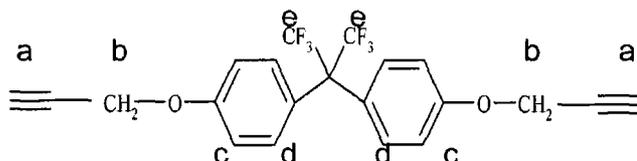
[0066] 1. α, ω -二炔丙基醚双酚 AF。其如下文所述合成。

[0067]



[0068] 向火焰干燥的 250mL 三颈圆底烧瓶中加入炔丙基溴 (10.05g, 53.7mmol)、双酚 AF (12.80g, 107.4mmol) 和无水碳酸钾 (20.70g, 150mmol)。用氮气吹扫所述烧瓶,然后通过注射器加入丙酮 (20mL)。将混合物在室温下搅拌 12 小时。将所得的溶液倾入乙醚 (20mL) 和盐水 (200mL) 中。用盐水分离并洗涤所述有机层两次 (每次 100mL) 经过 MgSO_4 干燥,过滤并在减压下浓缩制得芳族遥爪二炔烃 (11.13g, 26.7mmol), 收率 = 50%。FT-IR : $3300\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C=CH}})$ $1138\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C-F}})$ 。

[0069]



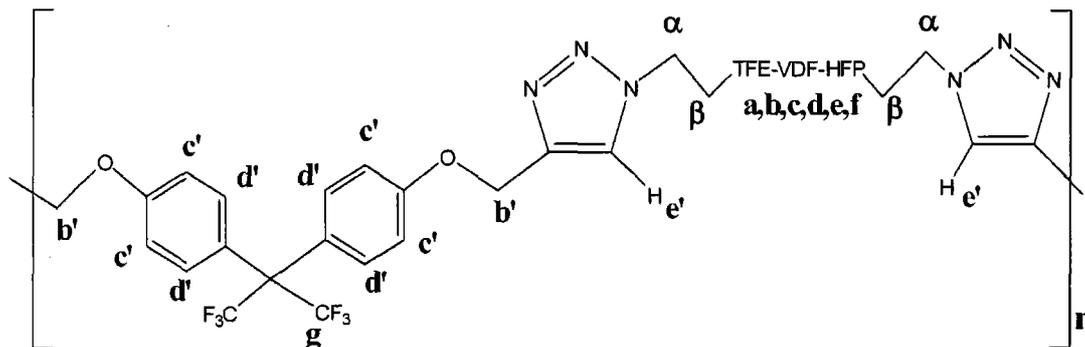
[0070] ^1H -NMR (δ 丙酮 d_6) a : 3.1ppm (s, 2H) ; b : 4.8ppm (s, 4H) ; c, d : 7.3-7.4ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.09\text{Hz}$, 8H) ; ^{19}F NMR (δ 丙酮 d_6) e : -63.2ppm (m, 6F)。

[0071] 实施例 1

[0072] 在该实施例中,本发明的方法被用来制造遥爪双叠氮基聚 (VF₂-共聚-PMVE) 共聚

到配备有磁力搅拌器的 100mL 三颈圆底烧瓶中,然后所述烧瓶用三个隔膜密封。所述悬浮液用干燥的氮吹扫 30min.。在 20mL THF 中的遥爪 1,10-二叠氮基-3-三氟甲基-3,4,4,5,5,7,7,8,8-九氟癸烷(上文制备的)(2.25g,2.2mmol)和遥爪 α, ω -二炔丙基醚双酚 AF(上文制备的)(0.92g,2.2mmol)通过注射器穿过隔膜加入。将所得混合物在室温下搅拌 48 小时。最终的混合物经过短的二氧化硅柱以移除铜催化剂。从冷的乙醚(500mL)中沉淀所述混合物。过滤所述沉淀并在真空下干燥制得 3.04 的红色粉末(收率=70%)。FT IR :3135 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{CH}}$);1138 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{F}}$)。

[0085]

[0086] $-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{CH}_2-$:[0087] ω a b c d e f ω

[0088] ^1H NMR (δ CDCl_3) α :4.8ppm(t,4H, $^3J_{\text{HH}}=7.05\text{Hz}$), ω :2.8ppm(qi,2H, $^3J_{\text{HF}}=15.01\text{Hz}$); β :3.0ppm(m,4H); b' :5.3ppm(s,4H), c' :7.4ppm(d,4H, $^3J_{\text{HH}}=6.90\text{Hz}$); d' :7.2ppm(d,4H, $^3J_{\text{HH}}=7.01\text{Hz}$); e' :8.4ppm(s,2H);

[0089] ^{19}F NMR (δ CDCl_3) a : -115.2ppm(m,2F); b : -113.2ppm(m,2F); c : -111.2ppm(m,4F); d : -118.0ppm(m,2F); e : -181.8ppm(m,1F); f : -73.9ppm(m,3F); g : -63.5ppm(s,6F)。

[0090] 在 DMF 中的 SEC 分析 :Mn :26,000g/mol ;PDI :1.6

[0091] 在空气中的 TGA 分析 : $T_{5\%}$ 重量损失 :300 $^\circ\text{C}$; $T_{10\%}$ 重量损失 :310 $^\circ\text{C}$ [0092] DSC 分析 : $\alpha_c=65^\circ\text{C}$