



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104822718 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201380062070. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 26

C08F 214/18(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 214/26(2006. 01)

61/706868 2012. 09. 28 US

C08F 214/28(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/061905 2013. 09. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/052578 EN 2014. 04. 03

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 C. J. 比斯 R. C. 惠兰德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 林森

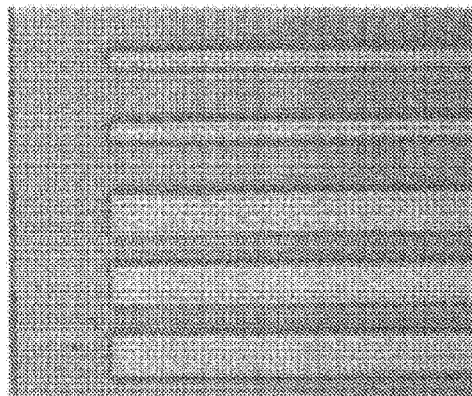
权利要求书2页 说明书40页 附图2页

(54) 发明名称

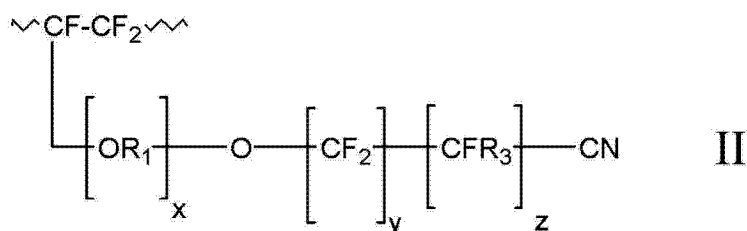
用于制备具有全氟醚侧基的全氟烷基-交联含氟聚合物的直接交联方法

(57) 摘要

本发明涉及用于将具有氰基官能化的全氟醚侧基的含氟聚合物转化成具有全氟醚侧基的新型全氟烷基-交联含氟聚合物的新型热处理方法。所述方法包括在 C1-F 的存在下,将具有氰基-官能化的全氟醚侧基的含氟聚合物加热至 200 至 300℃范围内的温度。所述具有氰基-官能化的全氟醚侧基的含氟聚合物首先可被形成成为成型制品,然后用 C1-F 使所述成型制品经受原位处理。



1. 一种方法,所述方法包括通过在室温至 100℃范围内的温度下,将 Cl-F 与第一氰基官能化的聚合物和第二氰基官能化的聚合物合并来形成反应混合物,每个所述氰基官能化的聚合物包含主链,并且其中每个所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%的摩尔浓度范围内的由结构 II 表示的重复单元



其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y 和 z 不能都为零;并且,另外的条件是在所述氰基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;以及将所述反应混合物加热至在 250 至 300℃范围内的温度;条件是所述第一氰基官能化的聚合物和第二氰基官能化的聚合物能够是相同或不同的。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一氰基官能化的聚合物和第二氰基官能化的聚合物是相同的。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一氰基官能化的聚合物和第二氰基官能化的聚合物是不同的。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中 $x = 1, y = 1, z = 1$, 并且 $a = 1; \text{R}_2 = \text{CF}_3$; 并且 $\text{R}_3 = \text{F}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氟代亚烷基重复单元包含 HFP 和 VF2 重复单元的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氟代亚烷基重复单元包含 TFE 和 PDD 重复单元的组合。

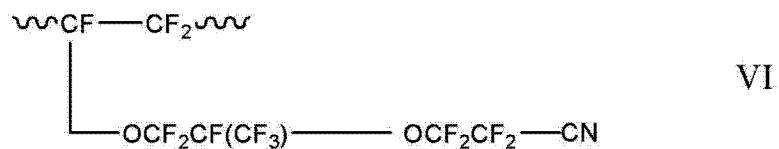
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一聚合物或第二聚合物中的至少一者还包含全氟烷基乙烯基醚重复单元。

8. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述氰基官能化的聚合物还包含全氟烷基乙烯基醚重复单元。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一氰基官能化的聚合物和所述第二氰基官能化的聚合物各自独立地具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180℃的晶体熔点。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括在加热至 250 至 300℃的所述步骤之后移除残余的 Cl-F 的步骤,然后在惰性气氛中将所述聚合物进一步加热至在 > 300 至 350℃范围内的温度。

11. 一种方法,所述方法包括通过在室温至 100℃范围内的温度下,向含有氰基官能化的聚合物的抽空容器中添加 Cl-F 来形成反应混合物,所述氰基官能化的聚合物包含主链,所述主链包含四氟乙烯重复单元、全氟甲基乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%范围内的由结构 VI 表示的重复单元



其中所述氰基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150℃ 的晶体熔点 ;使所述反应混合物经受加热至在 250 至 300℃ 范围内的温度 ;在 250 至 300℃ 的范围内加热的所述步骤之后,移除残余的 Cl-F,然后在惰性气氛中将聚合物进一步加热至在 > 300 至 350℃ 范围内的温度。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,所述方法还包括在加热之前将所述反应混合物形成成为成型制品。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,所述方法还包括在加热之前将所述反应混合物形成成为成型制品。

用于制备具有全氟醚侧基的全氟烷基 - 交联含氟聚合物的 直接交联方法

[0001] 要求优先权

[0002] 本发明要求提交于 2012 年 9 月 28 日, 名称为“Direct Crosslinking Process For Preparing Perfluoroalkyl-Cross-Linked Fluoropolymer Having Perfluoroether Pendant Groups”的美国临时专利申请 61/706, 868 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于将具有氰基官能化的全氟醚侧基的含氟聚合物转化成具有全氟醚侧基的新型全氟烷基 - 交联含氟聚合物的新型热处理方法。所述方法包括在 C1-F 的存在下, 将具有氰基 - 官能化的全氟醚侧基的含氟聚合物加热至 200 至 300°C 范围内的温度。具有氰基 - 官能化的全氟醚侧基的含氟聚合物首先可被形成成为成型制品, 然后用 C1-F 使成型制品经受原位处理。

背景技术

[0004] Hynes 等人的 inorganic Chemistry, 5(3)488-489(1966 年 3 月), 公开了式 $R_fCF_2NCl_2$ 的组合物, 其中 R_f 为 CF_3 或 C_2F_5 。还公开了 $CClF_2CF_2NCl_2$ 和 $NCl_2CF_2CF_2CF_2NCl_2$ 。还公开了用于合成那些物质的方法, 所述方法通过以下方式进行: 在 -78°C 下分别将 C_2F_5CN 、 C_3F_7CN 、 $CCl-F_2CN$ 和 $CF_2(CN)_2$ 的冷凝蒸汽与 C1-F 反应, 然后温热至 0°C。还公开了在大约 200°C 下使氟化的氯胺热解转化成特别是由结构 $R_fCF_2N = NCF_2R_f$ 表示的偶氮化合物, 其中 R_f 为 CF_3 、 C_2F_5 或 $CCl-F_2$, 以及当原料为 $NCl_2CF_2CF_2CF_2NCl_2$ 时, 由环状结构表示的偶氮化合物。偶氮 $R_fCF_2N = NCF_2R_f$ 的后续热解已被报道符合多种反应途径 (Scherer, Jr. 等人, International Journal of Kinetics, 26, 73(1994))。

[0005] Logothetis 的美国专利 5, 447, 993 公开了包含脞的含氟弹性体, 其为四氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)和包含脞的固化位点单体的共聚物。具体地讲, 优选的是由结构

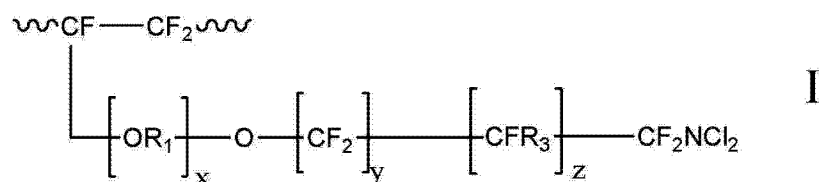
[0006] $CF_2 = CF_2CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$

[0007] 表示的固化位点单体。Logothetis 中还公开了用于交联包含脞的含氟弹性体的方法, 所述方法包括使用能够催化交联的锡催化剂、过氧化物、和二烯或三烯助剂, 所述方法包括首先加热至 150 至 220°C, 然后进一步加热至 250 至 310°C。所述二次加热据说产生热稳定的固化样品。

发明内容

[0008] 在一个方面, 本发明提供了具有主链的二氯氨基官能化的聚合物, 所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度为 0.5 至 50 摩尔% 的由结构 I 表示的重复单元

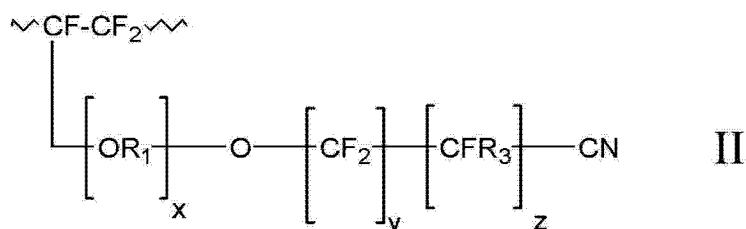
[0009]



[0010] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 条件是 y 和 z 不能都为零; 并且, 另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢; 并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180°C 的晶体熔点。

[0011] 在另一方面, 本发明提供了 Cl-F 加成方法, 所述方法包括在 20 至 150°C 范围内的温度下, 将 Cl-F 与氰基官能化的聚合物合并, 所述氰基官能化的聚合物包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度为 0.5 至 50 摩尔% 的由结构 II 表示的重复单元

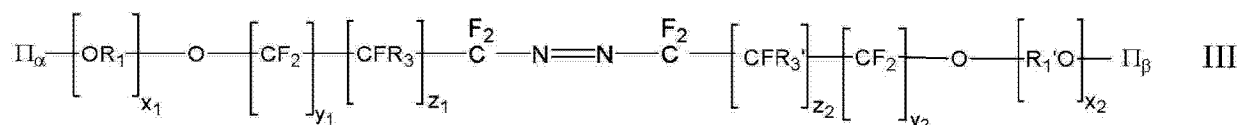
[0012]



[0013] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 并且 R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 条件是 y 和 z 不能都为零; 并且, 另外的条件是在所述氰基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢。

[0014] 在另一方面, 本发明提供了偶氮交联聚合物, 其由结构 III 表示

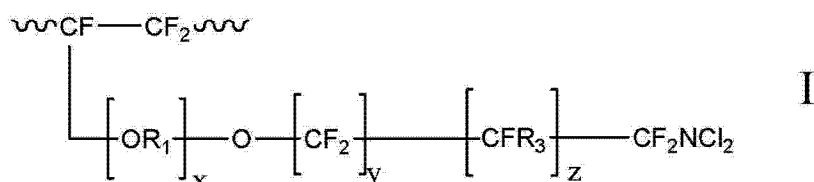
[0015]



[0016] 其中 Π_α 和 Π_β 各自为具有主链的聚合基团, 所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔% 摩尔浓度范围内的偶氮交联重复单元; 其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'}\text{CFR}_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 条件是 y_1 和 z_1 不能都为零; 另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零; 另外的条件是, 所述 Π_α 和 Π_β 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢; 并且, 另外的条件是 Π_α 和 Π_β 能够是相同或不同的。

[0017] 在另一方面,本发明提供了偶氮形成方法,所述方法包括将具有第一主链的第一二氯氨基官能化的聚合物和具有第二主链的第二二氯氨基官能化的聚合物合并以形成反应混合物,并使所述如此形成的反应混合物暴露在紫外光辐射,所述反应混合物的至少一部分处于 200 至 425nm 的范围内的波长持续足以将所述第一聚合物和第二聚合物的至少一部分转化成交联产品的一段时间,每个所述第一主链和第二主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度的范围内的由结构 I 表示的二氯氨基官能化的重复单元

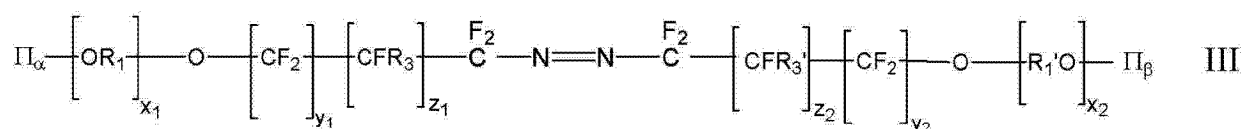
[0018]



[0019] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y 和 z 不能都为零;并且,另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180°C 的晶体熔点;并且其中所述第一聚合物和所述第二聚合物能够是相同或不同的。

[0020] 还在另一方面,本发明提供了交联稳定方法,所述方法包括使偶氮交联聚合物经受在 200 至 350°C 范围内的温度持续足以将所述偶氮交联聚合物的至少一部分转化成全氟烷基交联聚合结构的一段时间;所述偶氮交联聚合物由结构 III 表示

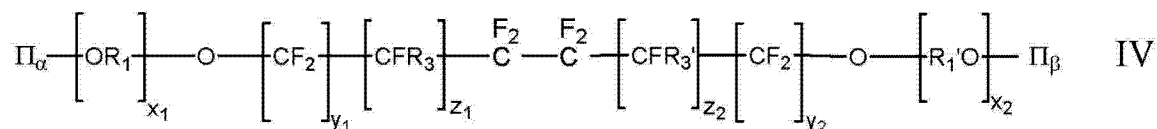
[0021]



[0022] 其中 Π_α 和 Π_β 各自为具有主链的聚合基团,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的偶氮交联重复单元;其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'}\text{CFR}_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y_1 和 z_1 不能都为零;另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零;另外的条件是,所述 Π_α 和 Π_β 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且,另外的条件是 Π_α 和 Π_β 能够是相同或不同的。

[0023] 在另一方面,本发明提供了全氟烷基交联聚合物,所述聚合物包含碳氟化合物交联聚合物,其由结构 IV 表示

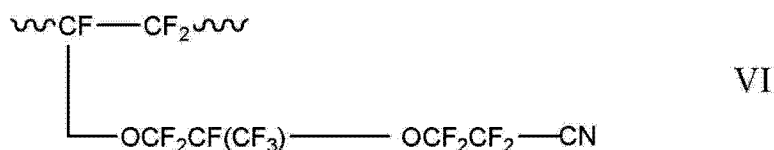
[0024]



[0025] 其中 Π_{α} 和 Π_{β} 各自为具有主链的聚合基团, 所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔% 摩尔浓度范围内的全氟烷基交联重复单元; 其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $\text{R}_1' = (\text{CF}_2)_{a'} \text{CFR}_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 条件是 y_1 和 z_1 不能都为零; 另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零; 另外的条件是, 所述 Π_{α} 和 Π_{β} 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢; 并且, 另外的条件是 Π_{α} 和 Π_{β} 能够是相同或不同的。

[0026] 在另一方面, 本发明提供了一种方法, 所述方法包括通过在室温至 100°C 范围内的温度下, 向含有氰基官能化的聚合物的抽空容器中添加 Cl-F 来形成反应混合物, 所述氰基官能化的聚合物包含主链, 所述主链包含四氟乙烯重复单元、全氟乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔% 范围内的由结构 VI 表示的重复单元

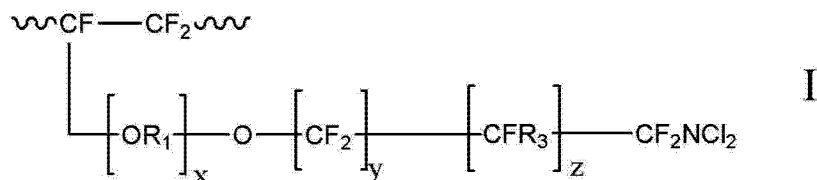
[0027]



[0028] 其中所述氰基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180°C 的晶体熔点; 使所述反应混合物经受加热至在 250 至 300°C 范围内的温度; 在 250 至 300°C 的范围内加热的步骤之后, 移除残余的 Cl-F , 然后在惰性气氛中将聚合物进一步加热至在 > 300 至 350°C 范围内的温度。

[0029] 还在另一方面, 本发明提供了可成像制品, 所述制品包含具有表面的基板, 和设置在所述表面之上的可成像膜, 所述可成像膜包含二氯氨基官能化的聚合物, 所述二氯氨基官能化的聚合物包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔% 摩尔浓度范围内的由结构 I 表示的重复单元

[0030]

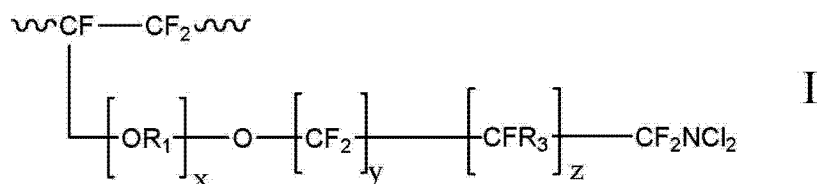


[0031] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 条件是 y 和 z 不能都为零; 并且, 另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不

超过两个连接于其上的乙烯基氢；并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180℃ 的晶体熔点。

[0032] 在另外的方面,本发明提供了一种方法,该方法包括将可成像制品成影像地暴露于紫外光光照,可成像制品的至少一部分处于 200 至 425 纳米的波长范围内;以及使如此成影像地暴露的成像制品经受图像显影,从而制备成像制品;其中所述可成像制品包括具有表面的基板,和设置在所述基板之上的可成像膜,所述可成像膜包含二氯氨基官能化的聚合物,所述二氯氨基官能化的聚合物包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度为 0.5 至 50 摩尔%的由结构 I 表示的重复单元

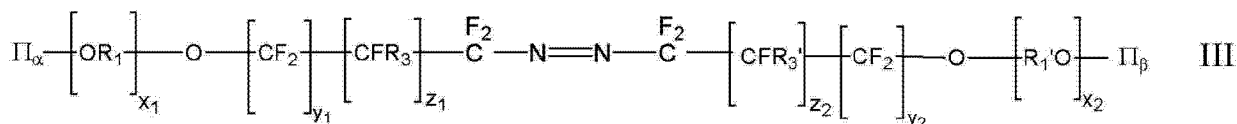
[0033]



[0034] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y 和 z 不能都为零;并且,另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180℃ 的晶体熔点。

[0035] 在另一方面,本发明提供了包括具有表面的基板的成像制品,和成影像地设置在所述表面之上的交联涂层,所述交联涂层包含偶氮交联聚合物,其由结构 III 表示

[0036]



[0037] 其中 Π_α 和 Π_β 各自为具有主链的聚合基团,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的偶氮交联重复单元;其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'}\text{CFR}_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y_1 和 z_1 不能都为零;另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零;另外的条件是,所述 Π_α 和 Π_β 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且,另外的条件是 Π_α 和 Π_β 能够是相同或不同的。

附图说明

[0038] 图 1 为光学显微照片,示出在通过光掩模使实例 16 中的 P5-CF₂NC12 膜暴露于 UV 光照之后显影的 ~ 20 和 50 μ 宽的沟槽。

[0039] 图 2a 为在通过光掩模使在实例 16 中的 $\text{P5CF}_2\text{NCl}_2$ 膜暴露于 UV 光照之后显影的以 20 微米间距的 10 微米细纹的 AFM (原子力显微镜法) 显微图。

[0040] 图 2b 示出图 2a 中的图案的 AFM 截面分析。

[0041] 图 3a 是在 325°C 下在水中加热之前, 实例 25 的 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2\text{-P3-25a}$ 澄清且无色的起始 0 形环的光学照片。图 3b 示出在 325°C 下在水中加热之后的图 3a 的 0 形环。

[0042] 图 4a 是在 325°C 下在水中加热之前, 实例 25 的 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2\text{-P3-25b}$ 澄清且无色的起始 0 形环的光学照片。图 4b 示出在 325°C 下在水中加热之后的图 4a 的 0 形环。

具体实施方式

[0043] 除非另外特别说明, 当本文提供数值范围时, 其旨在涵盖所述范围的端点。本文所用数值具有提供的有效数字位数的精确度, 其遵循 ASTM E29-08 部分 6 中所述的化学有效数字标准协定。例如, 数字 40 涵盖 35.0 至 44.9 的范围, 而数字 40.0 涵盖 39.50 至 40.49 的范围。

[0044] 术语“室温”将被理解是指没有外部加热或冷却已被施加到所考虑的样本。一般来讲, 出于本发明的目的, 室温处于 $20\text{--}35^\circ\text{C}$ 的范围内, 最典型地 $23\text{--}30^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0045] 术语“熔点”、“熔化吸热”和“熔化潜热”以符合聚合物科学领域通用使用的方式用于本文。术语涉及通过使用差示扫描量热法 (DSC) 的热分析技术所获得的结果。有别于晶体小分子, 晶体有机聚合物表现出跨越温度范围的熔化, 并且熔化转变以多个方法表征。有机聚合物的 DSC 分析的输出描述了连续曲线, 其从基线连续上升, 到达峰值, 然后逐渐地下降并连续返回到基线。那个曲线称之为熔化吸热。出于本发明之目的, 熔化吸热到达其峰值的温度在本文被称为聚合物的“熔点”。熔化吸热的积分对应于晶体聚合物的熔化潜热。因此, 每个熔点与熔化吸热相关联, 并且熔化潜热与每个熔点相关联。

[0046] 适用于本文所公开的方法的聚合物为无定形聚合物, 表现出本质上没有结晶度的量。更具体地, 适合的聚合物为在 $> 180^\circ\text{C}$ 温度下表现出没有熔点的那个, 具有大于 1J/g 的相关联的熔化潜热。优选地, 适合的聚合物为在 $> 150^\circ\text{C}$ 温度下表现出没有熔点的那个, 具有大于 1J/g 的相关联的熔化潜热。

[0047] 术语“溶剂可溶”用于本文以描述本文所述的聚合物的一些实施例。所谓“溶剂可溶”是指指示的聚合物可溶于在室温下为液体的有机溶剂中。具体地讲, 充分适合的溶剂为全氟化的溶剂。合适的全氟化的溶剂包括但不限于可从 3M 公司以 PF-5052 商购获得的全氟 -N- 甲基吗啉, 和同样购自 3M 公司的 **Fluorinert**[®] FC-40。

[0048] 本文所公开的为新型非交联含氟聚合物, 其包含全氟醚侧基, 所述侧基包含 $-\text{CF}_2\text{NCl}_2$ 官能团, 并且它的制备由已知的聚氰基氟代乙烯基醚通过用 Cl-F 处理得到; 它们的交联通过暴露于紫外光 (UV) 进行以形成新型偶氮交联聚合物; 和新型高度热稳定的交联聚合物, 所述聚合物包含全氟亚烷基交联, 以及多个用于制备它们的方法。还公开的是使用这些聚合物用于制备高度稳定的模塑制品。另外公开的是成影像地将这些聚合物暴露于 UV, 以及如此制备的成像制品。

[0049] 诸如非交联和交联的术语应被理解是指是在给定的聚合物中多数的官能团, 但未必, 并且不通常至所有。因此, 应当理解, 当聚合物被描述为非交联或“非实质上交联”, 它意味着多数的可交联的基团保持非交联, 并且如此表征的聚合物的特性为特征性的非交联聚

合物,诸如通过溶解度、可热成形性、尺寸稳定性(或更精确地,不稳定性)、熔化流动性,以及此类其它特性,诸如本领域已知的与非交联聚合物有关的。

[0050] 还应理解的是,当聚合物被描述为交联或“实质上交联”,它意味着最初在非交联聚合物中可用的多数的可交联的基团已经经历交联,并且如此表征的聚合物的特性为特征性的交联聚合物,展示出相对于对应的非交联聚合物的不同的减小的溶解度、减小的热可成形性、增加的尺寸稳定性和降低的熔化流动性,以及展示出此类其它特性,如本领域已知的与交联聚合物有关的。

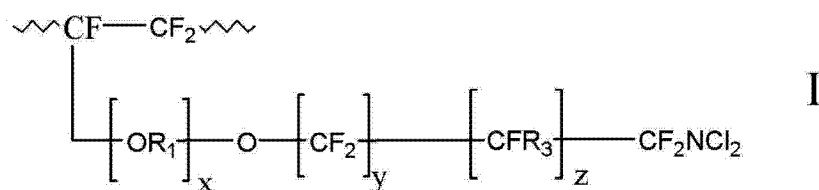
[0051] 在若干实施例中,化学反应在聚合物的成型制品中原位进行。总的反应时间将直接取决于成型制品的厚度,并且与它们的表面与体积比成反比。有利地,容许足够长的时间使反应物扩散至聚合物的成型制品中,并且使副产物扩散出去。成型制品越厚,扩散时间越长,其它条件相同。类似注意事项适用于加热型材。由于反应副产物不能逃逸,过分快速的加热可导致起泡和发泡。聚合物的成型制品越厚,需要的逐步加热越多;因此,加热时间直接随着厚度变化。

[0052] 因此,已经观察到在给定工艺步骤中所需的加热时间改变非常显著。当正被加热以实现交联的制品是可能为 25-100 微米厚的膜时,交联可在 10 秒至 10 分钟的时间范围内进行完全。另一方面,如果正被交联的制品为大约 1000-5000 微米的厚度,可能需要长达 30 小时之久以实现均一和完整的交联。

[0053] 在聚合物领域,习惯做法是根据通过它们重复单元已被形成的单体物质来涉及聚合物主链中的重复单元该惯例将被用于本文。因此,例如,在聚(四氟乙烯)中的重复单元称之为四氟乙烯(TFE)重复单元,尽管事实上其为双自由基 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 即在 TFE 聚合反应时结合到主链中。

[0054] 在一个方面,本发明提供了具有主链的二氯氨基官能化的聚合物,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度为 0.5 至 50 摩尔%的由结构 I 表示的重复单元

[0055]



[0056] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y 和 z 不能都为零;并且,另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有不高于 180°C , 即,与大于 1J/g 的熔化潜热相关联。

[0057] 在二氯氨基官能化的聚合物的一个实施例中, $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $\text{R}_2 = \text{CF}_3$;并且 $\text{R}_3 = \text{F}$ 。

[0058] 在二氯氨基官能化的聚合物的一个实施例中,由结构 I 表示的重复单元的摩尔浓度在一定的摩尔百分比的范围内。在另一个实施例中,由结构 I 表示的重复单元的浓度在

0.5 至 5 摩尔%的范围内。

[0059] 在一个实施例中,二氯氨基官能化的聚合物还包括全氟烷基乙烯基醚(PAVE)重复单元。在另一个实施例中,PAVE 为全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)、全氟丙基乙烯基醚(PPVE)、全氟丁基乙烯基醚(PBVE)、或它们中两种或更多种的组合。

[0060] 在二氯氨基官能化的聚合物的一个实施例中,氟代亚烷基重复单元的至少一部分为支链氟代亚烷基重复单元。

[0061] 合适的氟代亚烷基重复单元包括但不限于衍生自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、偏二氟乙烯(VF₂)、全氟二甲基二氧杂环戊烯(PDD),或它们中两种或更多种的组合的那些。尤其合适的为氟代亚烷基重复单元的组合,诸如 HFP 与 VF₂,以及 TFE 与 PDD 的组合。

[0062] 在一个实施例中,二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150°C 的晶体熔点。

[0063] 在一个实施例中,二氯氨基官能化的聚合物的特征在于主链包含四氟乙烯重复单元、全氟甲基乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%范围内的由结构 V 表示的重复单元

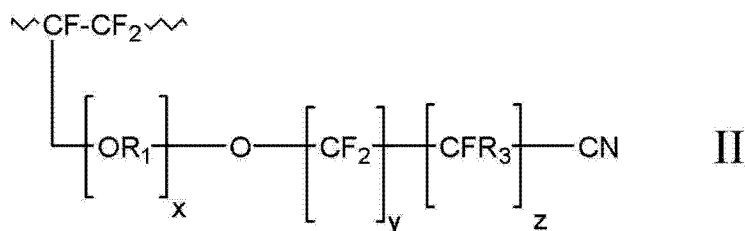
[0064]



[0065] 其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150°C 的晶体熔点。

[0066] 在另一方面,本发明提供了 Cl-F 加成方法,所述方法包括在室温至 100°C 范围内的温度下,将 Cl-F 与氰基官能化的聚合物合并,所述氰基官能化的聚合物包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元,和摩尔浓度为 0.5 至 50 摩尔%的由结构 II 表示的重复单元

[0067]



[0068] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R₂ 为 F 或任选地被醚氧取代的 C₁₋₆ 全氟烷基; 并且 R₃ 为 F 或任选地被醚氧取代的 C₁₋₆ 全氟烷基; 条件是 y 和 z 不能都为零; 并且,另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢。

[0069] 在 Cl-F 加成方法的一个实施例中,在氰基官能化的聚合物中, $x = 1, y = 1, z = 1, a = 1, \text{R}_2 = \text{CF}_3$; 并且 $\text{R}_3 = \text{F}$ 。该特定的重复单元衍生自将在本文中被称作 8-CNVE 的单体。

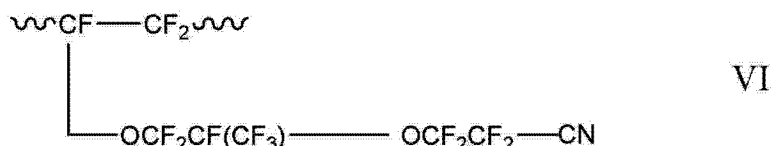
[0070] 在 C1-F 加成方法的一个实施例中,在氰基官能化的聚合物中,由结构 II 表示的重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%的范围内。在 C1-F 加成方法的另一个实施例中,在氰基官能化的聚合物中,由结构 II 表示的重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%的范围内。

[0071] 在一个实施例中,由结构 II 表示的聚合物为溶剂可溶的。在另选的实施例中,由结构 II 表示的聚合物为可熔化加工的。在另一个实施例中,由结构 II 表示的聚合物为溶剂可溶的和可熔化加工的两者的。可熔化加工的聚合物尤其充分适合于通过挤出或模塑形成成型制品。然而,为了可用于那里,交联速率需要相对于形成部件所需的时间长度被减缓。例如,如果以在模具温度下比能够熔化流动并填满模具的结构 I 的二氯氨基官能化的聚合物交联更快的聚合物开始,那么不见得能模塑均一的、适当成型的 O 形环。要考虑许多变量,包括实现将继续被聚合物结构和分子量所影响的足够熔化流动所需的模具温度,欲被模塑的部件的尺寸和复杂度,聚合物中 $-NCl_2$ 基团的浓度,以及那些特定的 $-NCl_2$ 基团在模具温度下的固有反应性。对于任何特定的聚合物和部件提供最佳的收率、纯度、特性等等的具体的条件可根据本文陈述的方法以经验为主地确定,诸如通过实验方法的设计。

[0072] 在本文的 C1-F 加成方法中,反应在具有范围为 -6 至 200psig 的 C1-F 压力容器中进行。在一个实施例中,C1-F 压力在 0 至 100psig 的范围内。在另一个实施例中,C1-F 压力在 5 至 50psig 的范围内。

[0073] 在一个实施例中,C1-F 加成方法包括在 60 至 80°C 范围内的温度下,在 5 至 25psig 的压力下降 C1-F 与具有主链的氰基官能化的聚合物合并,所述主链包含四氟乙烯重复单元、全氟甲基乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%范围内的由结构 VI 表示的重复单元:

[0074]



[0075] 其中所述氰基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150°C 的晶体熔点。

[0076] 实例 14 示出在一个具体实施例中,在处理条件上的微小改变如何导致介于能够处理(在 190°C 下对于膜六分钟)和不能处理(在 200°C 6 分钟)给定的聚合物之间的差异。

[0077] 许多实施例为溶剂可溶的、可熔化加工的或两者的合适的氰基官能化的聚合物,包括但不限于:

[0078] • TFE/PAVE/8-CNVE 共聚物,其中 PAVE 重复单元为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、或它们中两种或更多种的组合,其中衍生自 PAVE 的重复单元以在 18-49 摩尔%范围内的浓度存在。

[0079] • PDD/TFE/8-CNVE 和 PDD/8-CNVE 共聚物,其中 PDD 重复单元以在 30 至 99 摩尔%范围内的浓度存在于主链中。

[0080] • HFP/VE₂/8-CNVE 共聚物,其中 HFP 重复单元以在 15 至 50 摩尔%范围内的浓度存在于主链中。

[0081] • HFP/TFE/8-CNVE 共聚物,其中 HFP 重复单元以在 25 至 35 摩尔%范围内的浓度

存在于主链中。

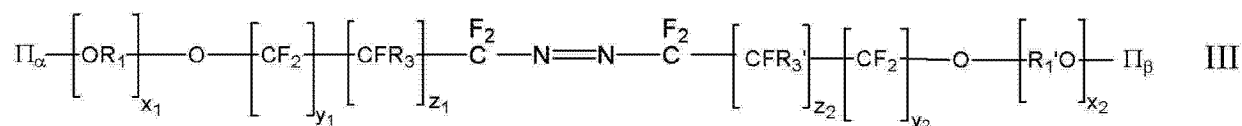
[0082] 合适的氟基官能化的聚合物可根据本领域中,如在美国专利 7,989,566 和美国专利 5,789,489,以及如下文所述的具体的实施例中描述的方法制备。

[0083] 二氯氨基官能化的聚合物易于成型为成型制品以及涂料。在成型制品的一个实施例中,二氯氨基官能化的聚合物的溶液被施用到基板的表面,并且溶剂挥发以在其上形成可光成像的涂层。

[0084] 在另选的实施例中,本文的二氯氨基官能化的聚合物通过注入或压塑、通过挤出或本领域是已知的用于由热塑性聚合物形成成型制品的此类其它装置被熔化成型为形状。在另一个实施例中,如此形成的成型制品如下文中详述的受到交联。

[0085] 在另一方面,本发明提供了偶氮交联聚合物,其由结构 III 表示

[0086]



[0087] 其中 Π_{α} 和 Π_{β} 各自为具有主链的聚合基团,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的偶氮交联重复单元;其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'} \text{CFR}_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y_1 和 z_1 不能都为零;另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零;另外的条件是,所述 Π_{α} 和 Π_{β} 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且,另外的条件是 Π_{α} 和 Π_{β} 能够是相同或不同的。

[0088] 在偶氮交联聚合物的一个实施例中, Π_{α} 和 Π_{β} 是相同的。

[0089] 在偶氮交联聚合物的另选的实施例中, Π_{α} 和 Π_{β} 是不同的。

[0090] 在偶氮交联聚合物的一个实施例中, Π_{α} 和 Π_{β} 是相同的, x_1 、 x_2 、 y_1 、 y_2 、 z_1 、 z_2 和 $a = 1$; R_2 和 $R_2' = \text{CF}_3$; 并且 R_3 和 $R_3' = \text{F}$ 。

[0091] 在确定本文交联单元的摩尔浓度中,每个交联单元被看作交联结构中的两个单元以便保持非交联结构与对应的交联结构的摩尔浓度的一致性。

[0092] 在偶氮交联聚合物的一个实施例中,如以结构 III 表示的偶氮交联重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%的范围内。在偶氮交联聚合物的另一个实施例中,如以结构 III 表示的偶氮交联重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%的范围内。

[0093] 在偶氮交联聚合物的一个实施例中, Π_{α} 和 Π_{β} 中的至少一者还包含 PAVE 重复单元。在另一个实施例中,PAVE 为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、或它们中两种或更多种的组合。在另一个实施例中, Π_{α} 和 Π_{β} 两者还包含 PAVE 重复单元。

[0094] 在偶氮交联聚合物的一个实施例中,氟代亚烷基重复单元的至少一部分为支链氟代亚烷基重复单元。

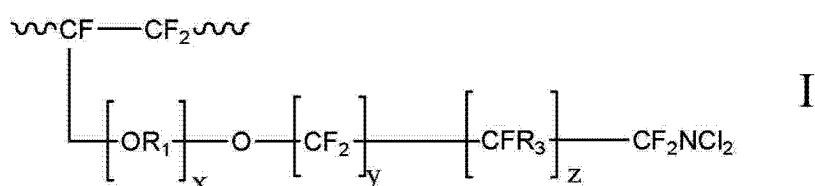
[0095] 合适的氟代亚烷基重复单元包括但不限于衍生自四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯

(HFP)、偏二氟乙烯 (VF₂) 和全氟二甲基二氧杂环戊烯 (PDD)。尤其合适的为氟代亚烷基重复单元的组合, 诸如 HFP 与 VF₂, 以及 TFE 与 PDD 的组合。

[0096] 本文所公开的偶氮交联聚合物包括其中在交联之前混合或换句话说讲混合到一起的两种或更多种由结构 III 表示的偶氮交联聚合物的实施例。

[0097] 在另一方面, 本发明提供了偶氮形成方法, 所述方法包括将具有第一主链的第一二氯氨基官能化的聚合物和具有第二主链的第二二氯氨基官能化的聚合物合并以形成反应混合物, 并且使所述如此形成的反应混合物暴露在紫外光辐射, 所述反应混合物的至少一部分处于 200 至 425nm 范围内的波长下持续足以将所述第一聚合物和第二聚合物的至少一部分转化成交联产品的一段时间, 所述第一二氯氨基官能化的聚合物和第二二氯氨基官能化的聚合物的每个所述第一主链和第二主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度为 0.5 至 50 摩尔% 的由结构 I 表示的重复单元

[0098]



[0099] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C₁₋₆ 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C₁₋₆ 全氟烷基; 条件是 y 和 z 不能都为零; 并且, 另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢; 并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180°C 的晶体熔点; 并且其中所述第一聚合物和所述第二聚合物能够是相同或不同的。

[0100] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 第一二氯氨基官能化的聚合物和第二二氯氨基官能化的聚合物是相同的。

[0101] 在偶氮形成方法另选的实施例中, 第一和第二二氯氨基官能化的聚合物不相同。

[0102] 方法的实施例包括其中由结构 I 表示的三个或更多个不同的聚合物被合并并且反应到一起以形成偶氮交联聚合物的那些。

[0103] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 紫外线辐射处于 250-370nm 的波长范围内。

[0104] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 所述第一聚合物和第二聚合物各自独立地具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150°C 的晶体熔点。

[0105] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 二氯氨基官能化的聚合物的特征在于由结构 I 表示的重复单元摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔% 的范围内。

[0106] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 二氯氨基官能化的聚合物为实施例其中 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $\text{R}_2 = \text{CF}_3$ 的那个; 并且 $\text{R}_3 = \text{F}$ 。

[0107] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 二氯氨基官能化的聚合物还包括 PAVE 重复单元。在另一个实施例中, 所述 PAVE 为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、或它们中两种或更多种的组合。

[0108] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 二氯氨基官能化的聚合物包含支链氟代亚烷基

重复单元。合适的氟代亚烷基重复单元包括但不限于衍生自 TFE、HFP、VF₂ 和 PDD 的那些。尤其合适的为氟代亚烷基重复单元的组合, 诸如 HFP 与 VF₂, 以及 TFE 与 PDD。

[0109] 优选地, 适用于偶氮形成方法的二氯氨基官能化的聚合物为溶剂可溶的、可熔化加工的或两者。为了简洁的目的, 在随后的列表中, 相关的由结构 I 表示的单体单元的实施例应命名为 8-CF₂NCI₂VE。

[0110] 许多实施例为溶剂可溶的、可熔化加工的或两者的合适的二氯氨基官能化的聚合物包括但不限于:

[0111] • TFE/PAVE/8-CF₂NCI₂VE 共聚物, 其中 PAVE 重复单元为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE 或它们中两种或更多种的组合, 其中衍生自 PAVE 的重复单元以在 18-49 摩尔%范围内的浓度存在。

[0112] • PDD/TFE/8-CF₂NCI₂VE 和 PDD/8-CF₂NCI₂VE 共聚物, 其中 PDD 重复单元以在 30 至 99 摩尔%范围内的浓度存在于主链中。

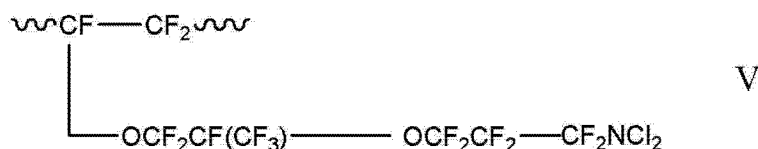
[0113] • HFP/VF₂/8-CF₂NCI₂VE 共聚物, 其中 HFP 重复单元以在 15 至 50 摩尔%范围内的浓度存在于主链中。

[0114] • HFP/TFE/8-CF₂NCI₂VE 共聚物, 其中 HFP 重复单元以在 25 至 35 摩尔%范围内的浓度存在于主链中。

[0115] 在偶氮形成方法的一个实施例中, 紫外线曝光在惰性气氛中进行。合适的惰性气氛包括但不限于氮、氩、氦气或它们的混合物。

[0116] 在一个实施例中, 偶氮形成方法包括在 250 至 370nm 的波长范围内使具有主链的二氯氨基官能化的聚合物经受紫外光辐射持续足以将所述二氯氨基官能化的聚合物的至少一部分转化成交联产品的一段时间; 所述主链包含四氟乙烯重复单元、全氟甲基乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%范围内的由结构 V 表示的二氯氨基官能化的重复单元。

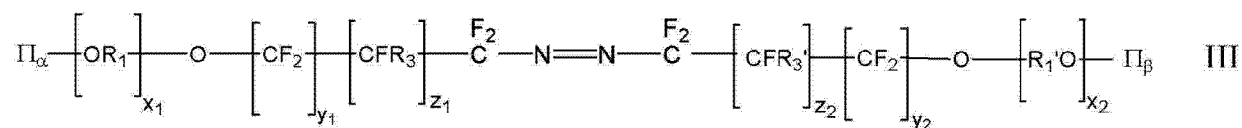
[0117]



[0118] 其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150°C 的晶体熔点。

[0119] 在另一方面, 本发明提供了交联稳定方法, 所述方法包括使偶氮交联聚合物经受在 250 至 350°C 范围内的温度持续足以将所述偶氮交联聚合物的至少一部分转化成全氟烷基交联聚合结构的一段时间; 所述偶氮交联聚合物由结构 III 表示

[0120]



[0121] 其中 Π_{α} 和 Π_{β} 各自为具有主链的聚合基团, 所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的偶氮交联重复单元; 其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围

内的整数,并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (CF_2)_aCFR_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (CF_2)_{a'}CFR_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y_1 和 z_1 不能都为零;另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零;另外的条件是,所述 Π_α 和 Π_β 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且,另外的条件是 Π_α 和 Π_β 能够是相同或不同的。

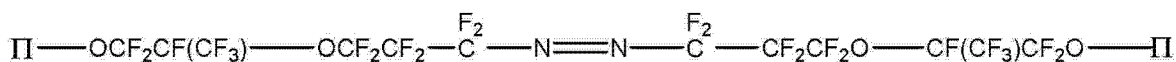
[0122] 在一个实施例中,交联稳定方法在惰性气氛中进行。合适的惰性气氛包括氮、氩、氦气或它们的混合物。

[0123] 已发现,在 200°C 附近,将偶氮交联转化成全氟烯基交联 ($-CF_2CF_2-$) 首先在 ATR 光谱中变得明显。将偶氮交联聚合物转化成 $-CF_2CF_2-$ 交联聚合物优选在 250 至 350°C 的温度范围内,最优选在 300 至 350°C 的温度范围内进行。偶氮没有完全转化成全氟烯基 $-CF_2CF_2-$ 交联导致交联聚合物可能热不稳定和水解不稳定两者。不稳定性可能为尺寸上的、水解的或两者都有。在交联稳定方法中产生的全氟烯基交联聚合结构对介于室温和约 380 至 390°C 之间的热暴露和化学暴露,诸如水,于至少 325°C 下保持相对惰性。

[0124] 尽管交联稳定方法的可操作性不限于任何特定的化学机理,存在强烈的化学迹象,如下文提供的具体的实施例中所示的那样,交联稳定方法通过驱除氮气,使得偶氮交联聚合物转化成对应的描述于下文的由结构 IV 表示的全氟烯基交联聚合物。

[0125] 在一个实施例中,交联稳定方法包括使偶氮交联聚合物经受在 300 至 350°C 范围内的温度持续足以将所述偶氮交联聚合物的至少一部分转化成全氟烷基交联聚合结构的一段时间;所述偶氮交联聚合物由结构 VII 表示:

[0126]

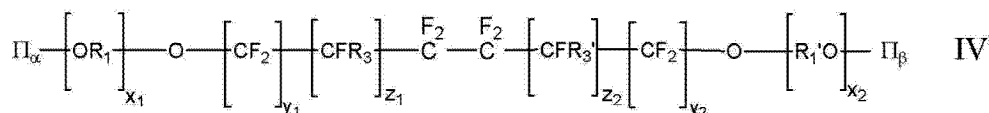


VII

[0127] 其中 Π 为具有主链的聚合基团,所述主链包含四氟乙烯重复单元、全氟甲基乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度为 0.5 至 5 摩尔%的偶氮交联重复单元。

[0128] 在另一方面,本发明提供了由结构 IV 表示的全氟烯基交联聚合物。

[0129]



[0130] 其中 Π_α 和 Π_β 各自为具有主链的聚合基团,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的全氟烯基交联重复单元;其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (CF_2)_aCFR_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (CF_2)_{a'}CFR_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y_1 和 z_1 不

能都为零；另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零；另外的条件是，所述 Π_a 和 Π_b 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢；并且，另外的条件是 Π_a 和 Π_b 能够是相同或不同的。

[0131] 在全氟烯基交联聚合物的一个实施例中， Π_a 和 Π_b 是相同的。

[0132] 在全氟烯基交联聚合物的另选的实施例中， Π_a 和 Π_b 是不同的。

[0133] 全氟烯基交联聚合物包括其中两种或更多种由结构 III 表示的全氟烯基交联聚合物在共混物中合并的实施例。

[0134] 在全氟烯基交联聚合物的一个实施例中， Π_a 和 Π_b 是相同的， x_1 、 x_2 、 y_1 、 y_2 、 z_1 、 z_2 、 a 和 $a' = 1$ ； R_2 和 $R_2' = CF_3$ ；并且 R_3 和 $R_3' = F$ 。

[0135] 在全氟烯基交联聚合结构的一个实施例中，全氟烯基交联的重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔% 的范围内。

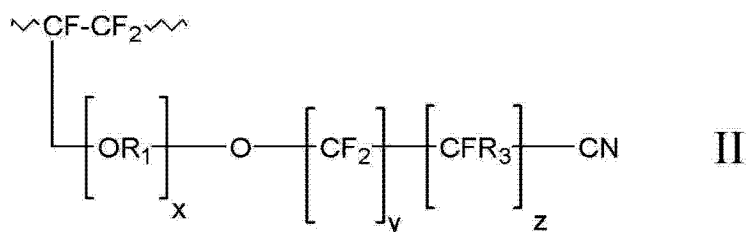
[0136] 在一个实施例中，全氟烯基交联聚合物 Π_a 和 Π_b 是相同的，并且每个还包含 PAVE 重复单元。在另一个实施例中，PAVE 醚为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE 或它们中两种或更多种的组合。

[0137] 在全氟烯基交联聚合物的一个实施例中，氟烯基重复单元的至少一部分为支链氟烯基重复单元。合适的氟烯基重复单元包括但不限于衍生自四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、偏二氟乙烯 (VF_2) 和全氟二甲基二氧杂环戊烯 (PDD) 的那些。尤其合适的为氟烯基重复单元的组合，诸如 HFP 与 VF_2 ，以及 TFE 与 PDD。

[0138] 全氟烯基交联聚合物表现出高度的热和水解稳定性。在将所述成型制品从室温加热至 350–390°C 时，观察到它们所形成的成型制品的特性很少有利地改变。在 325°C 下的水解稳定性是优异的。

[0139] 在另一方面，本发明提供了直接交联方法，所述方法包括通过在室温至 100°C 范围内的温度下，向能够是相同或不同的第一氟基官能化的聚合物和第二氟基官能化的聚合物中添加 Cl-F 来形成反应混合物，每个所述聚合物包含主链，并且其中每个所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔% 的摩尔浓度范围内的由结构 II 表示的重复单元

[0140]



[0141] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数， y 为在 0 至 6 范围内的整数，并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数； $R_1 = (CF_2)_a CFR_2$ ，其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数，并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基；并且 R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基；条件是 y 和 z 不能都为零；并且，另外的条件是在所述氟基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢；并使所述反应混合物经受加热至在 250 至 300°C 范围内的温度；条件是所述第一氟基官能化的聚合物和第二氟基官能化的聚合物能够是相同或不同的。

[0142] 尽管并非严格必要的,高度优选的是在直接交联方法中,氰基官能化的聚合物首先被添加到容器中,抽空容器,然后引入 C1-F,然后加热至 250 至 300℃。

[0143] 方法的一些实施例包括其中三个或更多个不同的由结构 II 表示的聚合物被合并并反应在一起以形成直接交联聚合物。

[0144] 在另一个方面,为了在如此形成的交联聚合物中进一步增强热和化学稳定性,直接交联方法还包括在加热至 250 至 300℃ 的步骤之后,移除残余的 C1-F 的步骤,然后将如此形成的交联聚合物进一步加热至在 > 300 至 350℃ 范围内的温度。

[0145] 在一个实施例中,加热至在 > 300-350℃ 的范围内在惰性气氛中进行。

[0146] 在直接交联方法的一个实施例中,在氰基官能化的聚合物中, $x = 1, y = 1, z = 1, a = 1, R_2 = CF_3$; 并且 $R_3 = F$ 。该特定的重复单元衍生自将在本文中称为 8-CNVE 的单体。

[0147] 在直接交联方法的一个实施例中,在氰基官能化的聚合物中,由结构 II 表示的重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔% 的范围内。

[0148] 由于有许多为溶剂可溶的、可熔化加工的或两者的实施例,尤其适用于直接交联方法的氰基官能化的聚合物包括但不限于:

[0149] • TFE/PAVE/8-CNVE 共聚物,其中 PAVE 重复单元为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE 或它们中两种或更多种的组合,其中衍生自 PAVE 的重复单元以在 18-49 摩尔% 范围内的浓度存在。

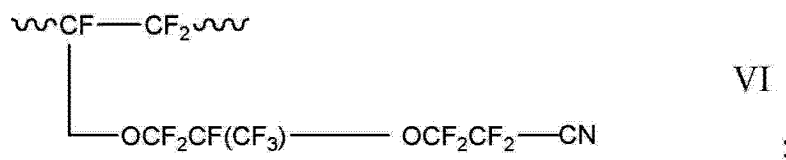
[0150] • PDD/TFE/8-CNVE 和 PDD/8-CNVE 共聚物,其中 PDD 重复单元以在 30 至 99 摩尔% 范围内的浓度存在于主链中。

[0151] • HFP/VF₂/8-CNVE 共聚物,其中 HFP 重复单元以在 15 至 50 摩尔% 范围内的浓度存在于主链中。

[0152] • HFP/TFE/8-CNVE 共聚物,其中 HFP 重复单元以在 25 至 35 摩尔% 范围内的浓度存在于主链中。

[0153] 在一个实施例中,直接交联方法包括通过在室温至 100℃ 范围内的温度下,向含有氰基官能化的聚合物的抽空容器中添加 C1-F 来形成反应混合物,所述氰基官能化的聚合物包含主链,所述主链包含四氟乙烯重复单元、全氟甲基乙烯基醚重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔% 的范围内的由结构 VI 表示的重复单元

[0154]

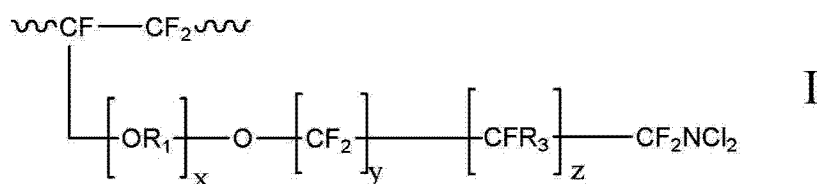


[0155] 其中所述氰基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180℃ 的晶体熔点;使所述反应混合物经受加热至在 250 至 300℃ 范围内的温度;在加热至 250 至 300℃ 的步骤之后,移除残余的 C1-F,然后在惰性气氛中将聚合物进一步加热至在 > 300 至 350℃ 范围内的温度。

[0156] 在另一方面,本发明提供了可成像制品,所述制品包含具有表面的基板,和设置在所述基板之上的可成像膜,所述可成像膜包含一种或多种具有主链的二氯氨基官能化的聚合物,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩

尔%摩尔浓度范围内的由结构 I 表示的重复单元

[0157]



[0158] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数, 并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; 条件是 y 和 z 不能都为零; 并且, 另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢; 并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180℃ 的晶体熔点。

[0159] 通过溶液或熔化涂层, 可成像膜便利地沉积在基板的表面上。沉积的一个优选的方法是通过将溶液旋涂到基板上, 然后蒸发提取溶剂以制备厚度在 0.2 至 3 微米, 优选 0.5 至 1 微米范围内的膜。

[0160] 在可成像制品的一个实施例中, 在二氯氨基官能化的聚合物中, $x = 1, y = 1, z = 1, a = 1, R_2 = \text{CF}_3$; 并且 $R_3 = \text{F}$ 。

[0161] 在可成像制品的一个实施例中, 在二氯氨基官能化的聚合物中, 由结构 I 表示的重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔% 的范围内。在可成像制品的另一个实施例中, 在二氯氨基官能化的聚合物中, 由结构 I 表示的重复单元的摩尔浓度在 3 至 5 摩尔% 的范围内。

[0162] 在可成像制品的一个实施例中, 二氯氨基官能化的聚合物还包含全氟烷基乙烯基醚 (PAVE) 重复单元。在可成像制品的另一个实施例中, 在二氯氨基官能化的聚合物中, PAVE 为全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)、全氟丙基乙烯基醚 (PPVE)、全氟丁基乙烯基醚 (PBVE)、或它们中两种或更多种的组合。

[0163] 在可成像制品的一个实施例中, 在二氯氨基官能化的聚合物中, 氟代亚烷基重复单元的至少一部分为支链氟代亚烷基重复单元。合适的氟代亚烷基重复单元包括但不限于衍生自四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、偏二氟乙烯 (VF_2) 和全氟二甲基二氧杂环戊烯 (PDD)。尤其合适的为氟代亚烷基重复单元的组合, 诸如 HFP 与 VF_2 , 以及 TFE 与 PDD。

[0164] 许多实施例为溶剂可溶的、可熔化加工的或两者的合适的二氯氨基官能化的聚合物包括但不限于:

[0165] • TFE/PAVE/8- $\text{CF}_2\text{NCl}_2\text{VE}$ 共聚物, 其中 PAVE 重复单元为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE 或它们中两种或更多种的组合, 其中衍生自 PAVE 的重复单元以在 18-49 摩尔% 范围内的浓度存在。

[0166] • PDD/TFE/8- $\text{CF}_2\text{NCl}_2\text{VE}$ 和 PDD/8- $\text{CF}_2\text{NCl}_2\text{VE}$ 共聚物, 其中 PDD 重复单元以在 30 至 99 摩尔% 范围内的浓度存在于主链中。

[0167] • HFP/ VF_2 /8- $\text{CF}_2\text{NCl}_2\text{VE}$ 共聚物, 其中 HFP 重复单元以在 15 至 50 摩尔% 范围内的浓度存在于主链中。

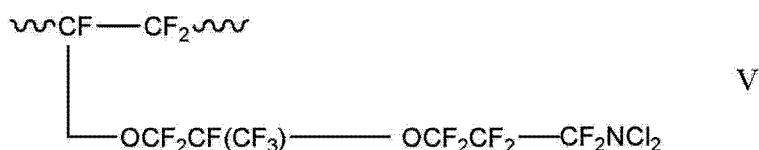
[0168] • HFP/TFE/8- $\text{CF}_2\text{NCl}_2\text{VE}$ 共聚物, 其中 HFP 重复单元以在 25 至 35 摩尔% 范围内的浓度存在于主链中。

[0169] 在可成像制品的一个实施例中,二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 150℃的熔点。

[0170] 适用于可成像制品的基板包括金属、玻璃和无机基板,尤其是感兴趣的电子、半导体和光学的应用的那些,诸如硅、砷化镓、砷化铝镓、磷化铟、金、铜、铝、磷酸钾氧钛、铌酸锂、蓝宝石、二氧化硅和二氧化钛。优选的基板为硅。在光刻、光伏、电润湿和微透镜阵列上的应用设想用于可成像制品。

[0171] 在一个实施例中,可成像制品包括具有表面的硅基板,和设置在所述表面之上的厚度在 0.5 至 1.5 微米范围内的可成像膜,所述可成像膜包含含有四氟乙烯重复单元的溶剂可溶的二氯氨基官能化的聚合物,摩尔浓度在 40 至 45 摩尔%的范围内的全氟二甲基二氧杂环戊烯重复单元、和摩尔浓度在 3 至 5 摩尔%范围内的由结构 V 表示的重复单元

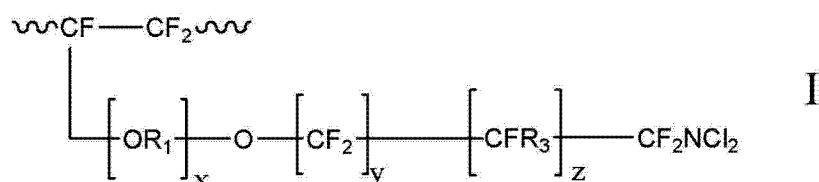
[0172]



[0173] 其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不超过 150℃的晶体熔点,条件是所述二氯氨基官能化的聚合物可溶于氟化溶剂中。

[0174] 在另一个方面,本发明提供了一种方法,该方法包括成影像地将可成像制品暴露于紫外光,所述反应混合物的至少一部分处于 200 至 425 纳米的波长范围内;以及,使如此成影像地暴露的可成像制品经受图像显影,从而制备成像制品;其中所述可成像制品包含具有表面的基板,和设置在所述基板之上的可成像膜,所述可成像膜包含一种或多种具有主链的二氯氨基官能化的聚合物,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的由结构 I 表示的重复单元

[0175]



[0176] 其中 x 为在 0 至 3 范围内的整数, y 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z 为在 0 至 3 范围内的整数; $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; R_3 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y 和 z 不能都为零;并且,另外的条件是在所述二氯氨基官能化的聚合物的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且其中所述二氯氨基官能化的聚合物具有与大于 1J/g 的熔化潜热相关联的不高于 180℃的晶体熔点。

[0177] 当使用 UV 光在 200 至 425nm, 优选 250 至 370nm 的波长区域中成像地暴露时,适用于本发明成影像暴露方法的可成像制品可充当负性光致抗蚀剂。当已被上文讨论,并且在下文具体的实施例中展示时,二氯氨基官能化的聚合物的暴露导致其发生交联以形成偶氮交联聚合物。当合适的可成像制品成影像地暴露于 UV 时,暴露于 UV 光的合适的可成像制品的可成像表面区域将发生交联,同时免于 UV 光的可成像的表面区域将保持非交联。在成影像地暴露之后,可成像制品可通过使成像表面暴露于氟化溶剂,诸如以 PF-5052 性能流

体从 3M 公司购得的全氟-N-甲基吗啉经历显影。合适的可成像膜的未暴露部分将溶解于溶剂中,同时暴露部分将保持完整的,从而产生在成影像地暴露中使用的掩模图案的负像。如果需要的话,为如由结构 III 表示的其偶氮形式的所有图像或图像的一部分可通过加热至 200 至 350℃,转变成由结构 IV 表示的氟烯基交联。

[0178] 如此制备的成像制品然后可被用于在本领域中是已知的用于成像的聚合制品的应用中。这些包括光刻和光伏。

[0179] 适用于本文所公开的可成像地暴露方法的基板包括金属、玻璃和无机的基板,尤其是感兴趣的电子、半导体和光学应用的那些,诸如硅、砷化镓、砷化铝镓、磷化铟、金、铜、铝、磷酸钾氧钛、铈酸锂、蓝宝石、二氧化硅和二氧化钛。优选的基板为硅。

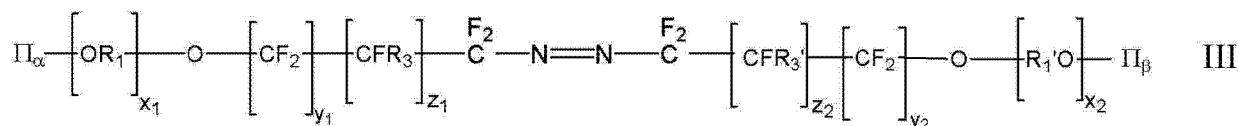
[0180] 在本文成影像地暴露方法的一个实施例中,合适的可成像膜的特征在于厚度在 0.2 至 3 微米的范围内,优选 0.5 至 1 微米。

[0181] 尽管没有展示,预计厚于 0.2 至 0.3 微米的膜同样可被成像,因为 UV 光显示完全渗透并且在示例 12 中交联聚合物膜 0.06 英寸 (1500 微米厚)。在本文成影像地暴露方法的一个实施例中,在合适的可成像膜的二氯氨基官能化的聚合物中, $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$; 并且 $R_3 = F$ 。

[0182] 在本文成影像地暴露方法的一个实施例中,在可成像膜的二氯氨基官能化的聚合物中,由结构 I 表示的重复单元的摩尔浓度在 0.5-5 摩尔%的范围内。在本文成影像地暴露方法的另一个实施例中,在合适的可成像膜的二氯氨基官能化的聚合物中,由结构 I 表示的重复单元的摩尔浓度在 3-5 摩尔%的范围内。

[0183] 在另一方面,本发明提供了包括具有表面的基板的成像制品,和成影像地设置在所述表面之上的交联涂层,所述交联涂层包含由结构 III 表示的偶氮交联聚合物

[0184]



[0185] 其中 Π_{α} 和 Π_{β} 各自为具有主链的聚合基团,所述主链包含任选地被醚氧取代的氟代亚烷基重复单元、和摩尔浓度在 0.5 至 50 摩尔%摩尔浓度范围内的偶氮交联重复单元;其中 x_1 和 x_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; y_1 和 y_2 各自独立地为在 0 至 6 范围内的整数,并且 z_1 和 z_2 各自独立地为在 0 至 3 范围内的整数; $R_1 = (\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$, 其中 a 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基; $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'}\text{CFR}_2'$, 其中 a' 为在 0 至 6 范围内的整数,并且 R_2' 为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;并且 R_3 和 R_3' 各自独立地为 F 或任选地被醚氧取代的 C_{1-6} 全氟烷基;条件是 y_1 和 z_1 不能都为零;另外的条件是 y_2 和 z_2 不能都为零;另外的条件是,所述 Π_{α} 和 Π_{β} 聚合基团的主链中的重复单元具有不超过两个连接于其上的乙烯基氢;并且,另外的条件是 Π_{α} 和 Π_{β} 能够是相同或不同的。

[0186] 在一个实施例中,在本文成像制品的偶氮交联聚合物中, Π_{α} 和 Π_{β} 是相同的。

[0187] 在另选的实施例中,在本文成像制品的偶氮交联聚合物中, Π_{α} 和 Π_{β} 是不同的。

[0188] 在一个实施例中,在本文成像制品的偶氮交联聚合物中, Π_{α} 和 Π_{β} 是相同的, $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 并且 $a = 1$; R_2 和 $R_2' = CF_3$; 并且 R_3 和 $R_3' = F$ 。

[0189] 在一个实施例中,在本文成像制品的偶氮交联聚合物中,如由结构 III 表示的交联重复单元的摩尔浓度在 0.5 至 5 摩尔%的范围内。在另一个实施例中,在本文成像制品的偶氮交联聚合物中,如由结构 III 表示的交联重复单元的摩尔浓度在 3 至 5 摩尔%的范围内。

[0190] 在一个实施例中,在成像制品的偶氮交联聚合物中, Π_a 和 Π_b 是相同的,并且每个还包含 PAVE 重复单元。在另一个实施例中,PAVE 醚为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE 或它们中两种或更多种的组合。

[0191] 在一个实施例中,在本文成像制品的偶氮交联聚合物中,氟代亚烷基重复单元的至少一部分为支链氟代亚烷基重复单元。合适的氟代亚烷基重复单元包括但不限于衍生自四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、偏二氟乙烯 (VF_2) 和全氟二甲基二氧杂环戊烯 (PDD) 的那些。尤其合适的为氟代亚烷基重复单元的组合,诸如 HFP 与 VF_2 ,以及 TFE 与 PDD。

[0192] 在本文成像制品的一个优选的实施例中,由结构 III 表示的偶氮交联聚合物还包含 TFE 重复单元和 PAVE 重复单元,其中衍生自 PAVE 的所述重复单元以在 18-49 摩尔%范围内的浓度存在。PAVE 重复单元为 PMVE、PEVE、PPVE、PBVE 或它们中两种或更多种的组合。

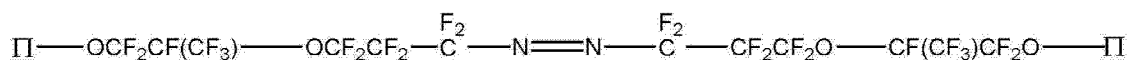
[0193] 在本发明成像制品的另选的优选实施例中,由结构 III 表示的偶氮交联聚合物还包含 PDD 重复单元和任选地 TFE 重复单元,其中 PDD 重复单元在主链中以在 30 至 99 摩尔%范围内的浓度存在。

[0194] 在本发明成像制品的另选的优选实施例中,由结构 III 表示的偶氮交联聚合物还包含 HFP 重复单元和 VF_2 重复单元,其中 HFP 重复单元在主链中以在 15 至 50 摩尔%范围内的浓度存在。

[0195] 在本发明的成像制品的另选的优选实施例中,由结构 III 表示的偶氮交联聚合物还包含 HFP 重复单元和 TFE 重复单元,其中 HFP 重复单元在主链中以在 25 至 35 摩尔%范围内的浓度存在。

[0196] 在一个实施例中,成像制品包括具有表面的硅基板和成影像地设置在所述表面之上的交联涂层,所述交联涂层的厚度在 0.5 至 1.5 微米,包含由结构 VII 表示的偶氮交联聚合物

[0197]



VII

[0198] 其中 Π 为具有主链的聚合基团,所述主链包含四氟乙烯重复单元、摩尔浓度在 40 至 45 摩尔%范围内的全氟二甲基二氧杂环戊烯重复单元、和摩尔浓度在 3 至 5 摩尔%范围内的由结构 VII 表示的重复单元。

[0199] 在一个实施例中,成像制品为印刷电路板的形式。在另选的实施例中,成像制品为用于电润湿的表面的形式。

[0200] 本发明通过以下具体的实施例进一步描述,但不受它们的限制。

[0201] 实例

[0202] 术语和材料

[0203] 术语表

[0204]

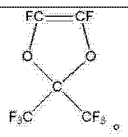
AFM	原子力显微镜法，使用具有 Nanoscope IV 控制器的 Bruker Dimension 3100 仪器执行。
ATR	红外（IR）中的衰减全反射光谱法，使用配备有 SensIR Durascope™ 的 Thermo Nicolet 6700 FT-IR 执行
IR	红外光谱法
IV	特性粘度

[0205]

MDR	动模流变仪，Monsanto MDR 2000
UV	紫外线辐射
T _g	玻璃化转变温度，如使用差示扫描量热法（DSC）测定。

[0206] 由连接两个氰基基团制成的偶氮和氟代烯基交联在最终的交联聚合物中被看作两个单元。当使起始的 P-CN 中的氰基基团的摩尔%与最终 P-N = N-P 或 P-CF₂CF₂-P 聚合物中的 -N = N- 和 -CF₂CF₂- 交联的摩尔%相关时，这具有很大的便利。

[0207]

实例中所用的材料		
CI-F	氯一氟化物,	可购自 Advance Research Chemicals, 或合成的, 如下文所指出的那样。
8-CNVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$	根据在 1996 年 9 月 4 日的欧洲专利申请 729940 中提出的方法合成。
i-8CNVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$	如在 1996 年 5 月 8 日欧洲专利申请 710645 中提出的制备。
FC-40	Fluorinert [®] FC-40	3M Company
HFP	六氟丙烯, $\text{CF}_3\text{CF}_2=\text{CF}_2$	可购自 DuPont
HFPO 二聚体过氧化物	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	根据 US 5,831,131 的教导内容制备
PF-5052	全氟-N-甲基吗啉	3M Company
PDD	2,2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烯, 	根据 US4,409,393 的教导内容制备
PMVE	全氟甲基乙烯基醚, $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$	可购自 DuPont
TFE	四氟乙烯, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	可购自 DuPont
Vertrel [®] XF	$\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$	可购自 DuPont
VF ₂	偏二氟乙烯, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$	可购自 Solvay Solexis Inc.
Krytox 157 FSL	具有羧酸盐端基的全氟聚醚表面活性剂	可购自 DuPont

[0208] 样品制备

[0209] 膜样品使用实验室液压机制备。将指定重量的聚合物放置到由钢板 / Kapton[®] 聚酰亚胺膜 / 聚合物样品 / Kapton[®] 聚酰亚胺膜 / 钢板组成的层状结构中。然后将如此制备的层状结构放置在介于 Pasadena Hydraulics, Inc. 压机的台板之间。除非另行指出, 聚合物被堆积在 Kapton[®] 上, 然后下压提供大致通常 1 至 5" 直径和几十密耳厚的圆形片。当期望由已经压成先前制备的压膜的相同的聚合物样品压制第二膜时, 先前的压膜首先被切碎成片, 然后所述片如所描述的再次被压制。

[0210] 当厚度在 0.060 至 0.160 英寸范围内的模塑样本被制成时, 层状结构由钢板 / Kapton[®] 聚酰亚胺膜 / 一堆中心位于矩形模具 / Kapton[®] 聚酰亚胺膜 / 钢板的聚合物组

成,模具由具有在中心切割出矩形孔的不锈钢片组成。多余的聚合物(防水板)从模具部件的边缘被修剪。

[0211] 本文中的压制条件以下文的方式表达:时间(min)/温度(°C)/筒压力(lbs)。“时间”是指聚合物样品在指示的“温度”和指示的所施加的筒压力下的保压时间。因此,表达 3min/95°C /0lbs 意味着使样品保持 3 分钟,其中台板设定为 95°C 并且台板密闭但施加 0lbs 的力。

[0212] 分析

[0213] 光谱法

[0214] 在本文所公开的工艺发生的化学出现在 8-CNVE 单体单元的末端官能团,如下文所述。8-CNVE 可通过在 1036cm^{-1} 处的醚峰在 IR 中追踪。衍生自 PMVE 的单体单元通过在 889cm^{-1} 处的 IR 吸收峰来表征。没有迹象表明任何本文所述的化学涉及衍生自 PMVE 的单体单元。即,据信单体基团是惰性的。然后将在 1036cm^{-1} 和 889cm^{-1} 处峰值强度的比率看作是用于测量 CN 官能团反应程度的方式。

[0215] 使用配备有 SensIR Durascope™ 的 Thermo Nicolet 6700 FT-IR 测定 IR 光谱。The Durascope™ 为单次金刚石衰减全反射率 (DATR) 附件。在每个样品之前获取 DATR 的背景光谱。在每个样品之后,将 DATR 擦拭干净。将样品放置成与金刚石接触。然后使用样品压机将样品压在金刚石上。收集光谱并与背景光谱相比较。使用 Nicolet Omnic® 软件对光谱应用基线和 ATR 校正。光谱被输入至 G/AI 8.0 光谱软件。在 G 中,使用 $\gamma 6$ 进行傅立叶去卷积算法处理。感兴趣的峰在 G 内积分。确定峰值高度和面积。

[0216] 在用 Cl-F 处理后,使用 N_2 吹扫任何指定的样本以移除任何残余的 Cl-F 或 Cl_2 。通过将 Cl-F- 处理过的样本从高压釜中转移到自封塑料袋或玻璃瓶完成吹扫,所述袋或瓶被密封,并置于通风柜中。随着样本在通风柜中,在袋或瓶上制造一个小的开口,并且运送氮的管被置于那里。氮吹扫持续至少若干小时。

[0217] 聚合物组成名称

[0218] 在整个实例中,聚合物多方面地是指如 $\text{P-CF}_2\text{NCl}_2$ 、 $\text{P-CF}_2\text{N}=\text{NCF}_2$ -P 和 $\text{P-CF}_2\text{CF}_2$ -P, 以及它们的混合物。在每一个实例中,给定的名称旨在表明主要影响所测量的特性、机械性、热、热机械和光谱学的物质。即,例如,如下文所示, $\text{P-CF}_2\text{NCl}_2$ 经由 $\text{P-CF}_2\text{NCl}_2$ 、 $\text{P-CF}_2\text{N}=\text{NCF}_2$ -P 和 $\text{P-CF}_2\text{CF}_2$ -P 的混合物转化成 $\text{P-CF}_2\text{CF}_2$ -P, 并且处理可在混合物阶段停止。因此,诸如 $\text{P-CF}_2\text{NCl}_2$ 的名称并非旨在提出所指示的物质以纯净形式存在。在许多实例中,坚定地相信,一些不同于所指示的其它物质以未确定的浓度存在。

[0219] 特性粘度

[0220] 除非另有声明,否则特性粘度 (IV) 是使用 0.1g 的聚合物在 100g 的 FLUTEC™ PP11 全氟化碳流体 (F2 Chemicals Ltd., Preston, UK) 中的溶液在 30°C 下测定的。

[0221] 实例 1

[0222] Cl-F 化学和交联随时间和温度的累进

[0223] A. 聚合物合成:

[0224] 如下制备包含 TFE、PMVE 和 8CNVE 的共聚单体的全氟弹性体。以 162cc/hr 的速率将三种含水料流各自连续进料至 2 升的机械搅拌带水夹套的不锈钢高压釜中。第一料流由 12.8g 过硫酸铵在 5kg 去离子脱气水中的溶液组成。第二料流由 249.5g 的

$F(CF_2)_5-CH_2O-PO_2(OH)(NH_4)$ 表面活性剂和 41.6g 的 Krytox[®] 157FSL 表面活性剂在 5kg 去离子脱气水中的溶液组成。第三料流由 77.0g 磷酸氢二钠七水合物在 5kg 去离子脱气水中的溶液组成。使用隔膜压缩机,以恒定速率将 TFE(145.5 克/小时 (g/hr)) 和 PMVE(83.6g/hr) 的混合物进料。使用注射器泵,以 4.20 毫升/小时将 8-CNVE 进料至反应器。温度保持在 85°C,并且在整个反应中保持 4.1MPa(600psig) 的压力。使用下泄阀连续地移除聚合物乳液,并且未反应的单体被排放。将每升乳液添加八升的去离子水,然后添加 1% NaOH 溶液直至其 pH 为 6.9。在 pH 调节之后,乳液用硫酸镁七水合物凝聚,并用去离子水洗涤。在 70°C 下将聚合物干燥 48 小时。聚合物具有在 0.1g 的聚合物于 100g 的 FLUTEC[™] PP11 全氟化碳流体 (F2 Chemicals Ltd., Preston, UK) 的溶液中在 30°C 下测量的 0.48 的特性粘度。

[0225] T_g 通过 DSC 被测定为 9.5°C。没有观察到熔化吸热。

[0226] 通过 FTIR 发现组合物为 57.61 重量% TFE、35.60 重量% PMVE 和 6.79 重量% 8-CNVE[71.3 摩尔% TFE、26.5 摩尔% PMVE、2.2 摩尔% 8-CNVE]。该聚合物在本文中将被称为 P1-CN。

[0227] B. 膜

[0228] 如上文所述,将 5g 的在实例 1A 中制备的 P1-CN 聚合物放置在介于液压式压机的台板之间,并如下进行处理:3min/95°C/0lbs,然后 3min/95°C/5,000lbs,然后释放压力并冷却。所得膜为大概具有大约 6.4cm 直径的圆。厚度的范围为 0.003 至 0.0046 英寸。

[0229] 发现取自 P1-CN 膜的 ATR 光谱中对应于共聚合的 8-CNVE 的 $1036cm^{-1}$ 谱带面积为对应于共聚合的 PMVE 的 $889cm^{-1}$ 谱带面积的 1.11 倍。当 Cl-F 与 -CN 基团在共聚合的 8-CNVE 中的反应进展时,观察到 $1036cm^{-1}$ 谱带相对于 $889cm^{-1}$ 谱带的强度比率降低。

[0230] 将重 0.0878g 的薄条从如此制备的膜上切下来。将该条放置到具有 2gPF-5052 液体的小瓶中。将小瓶密封并使其在辊磨机上以 120rpm 经受轧制达约 41 小时,直至通过目测没有另外明显的溶解。轧制后,视觉地检查小瓶的内容物。膜似乎已部分地溶解,留下许多凝胶粒子残余物悬浮在溶液中。

[0231] 将三个小的 1.5" 长的狗骨形状的电影条使用 Instron[®] 万能试验机在 23°C 下以 0.5 英寸/分钟牵拉,其中样品标距为 0.86 英寸。在 300% 断裂伸长率处,拉伸强度为平均 640psi。

[0232] 制备实例 1A 中制备的 P1-CN 聚合物的附加样品以用于下文部分 C 中。将各 5g 样品热压达 3min/95°C/0lbs,然后 3min/95°C/5,000lbs,然后释放压力并冷却。如此制备的膜为大致 ~2.5" 直径的圆形,并且厚度从约 0.0030 至 0.0046 英寸变化。

[0233] C. 与 Cl-F 的反应

[0234] 实例 1a:在 70°C 下用 Cl-F 处理 7 小时。

[0235] 在 N_2 中,用 5.6g 的 Cl_2 (0.08 摩尔) 和 6.1g 的 25 摩尔% F_2 (0.05 摩尔 F_2) 填充 400ml Hastelloy[®] 高压釜。将该混合物在 ~1.5 小时的时间内加热至 250°C,然后在 250°C 下保持 1 小时。没有观察到放热。据信产品为约 1 : 3 Cl_2 : Cl-F 混合物。

[0236] 当 F_2 加上略微过量的 Cl_2 通过 250°C 管式加热炉,具有 100 秒的接触时间时, Gambaretto 等人的 J. Fluorine Chem. 7,569 (1976 年) 显示接近定量收率的 Cl-F。

[0237] 在实例 1-B 中制备的 P1-CN 膜的约 2.5" 直径膜样本中的一个被手动压紧在

Teflon[®]膜上,使得样本表现出足够的粘附性以保持膜样本在其被降入到水平位置至 400ml 的 Hastelloy[®] 高压釜中时,保持在适当的位置。将高压釜密封,抽空,然后用上文制备的 $\text{Cl}_2/\text{Cl-F}$ 混合物加压至 40psig。

[0238] 将高压釜在 70℃ 下加热 7 小时。在使高压釜冷却之后,回收聚合物膜,将其转移至密闭容器中,将所述容器移至通风柜中,开启容器,将管材插入容器的开口中,并且缓慢的吹扫氮气流贯穿容器达 21 小时以移除任何残余的 Cl_2 或 Cl-F 。如此处理的膜在本文中命名为 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1a$ 。

[0239] ATR 光谱取自远离 Teflon[®] 片的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1a$ 膜的侧面。1036 cm^{-1} 谱带已减少到 0.20 $\times$ 889 cm^{-1} 峰的面积。在 960 cm^{-1} 处观察到新的吸收带,其中面积为 0.23 $\times$ 889 cm^{-1} 峰的面积。Since Hynes 等人在前面所引用的书中报道了在 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NCl}_2$ 的气相 IR 中在 968 cm^{-1} 处的强谱带,本文在 960 cm^{-1} 处观察到的新谱带可归属于其中 CN 基团通过 Cl-F 已被转变成 CF_2NCl_2 基团的 P1-CN 聚合物。

[0240] 将 0.0737g 如此制备的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1a$ 膜条如实例 1B 与 2g 的 PF-5052 溶剂轧制,直至通过肉眼检验不再有任何视觉变化,据观察,结果为比上文所述对于 P1-CN 溶液观察到的具有较少凝胶颗粒的模糊溶液,但仍然太多而不能计数。

[0241] $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1a$ 膜的两个小狗骨形状的条在 Instron Machine 上被牵拉,如上文所述,显示在 330% 断裂伸长率平均 370psi 的拉伸强度。

[0242] 实例 1b:在 90℃ 下用 Cl-F 处理 7 小时。

[0243] 重复在实例 1a 中所用的材料和步骤,不同的是高压釜的温度为 90℃。如此制备的聚合物膜在本文中命名为 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 。

[0244] ATR 光谱取自 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 膜。1036 cm^{-1} 吸收与 889 cm^{-1} 吸收的强度比率为 0.2243。960 cm^{-1} 吸收与 889 cm^{-1} 吸收的强度比率为 0.1265。

[0245] 将 0.1247g 的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 膜条与 PF-5052 轧制,如实例 1a。观察到所得的混合物由大量软凝胶组成。观察到如此处理的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 膜条具有比其初始尺寸许多倍的溶胀,但仍与起始的膜的片具有微弱的相似之处。然而,当试图尝试用镊子夹起溶胀的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 膜时,镊尖完全通过而没有压缩任何足以被夹起的固体。

[0246] 切碎 1 克的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 膜样品,并在介于液压式压机的台板之间压缩,如上文所述,以如下方式:3min/95℃ /0lbs,然后 3min/95℃ /5,000lbs,然后释放压力并冷却。所得膜在外观上是均匀的、平坦的,并且为具有 44mm 直径的大约圆形。如此制备的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1b$ 膜在膜可成形性上与用于制备 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2-1a$ 膜的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2$ 聚合物明显不同。

[0247] 实例 1c:在 100℃ 下用 Cl-F 处理 7 小时。

[0248] 重复在实例 1a 中所用的步骤和材料,不同的是高压釜的温度为 100℃。如此处理的膜在本文中命名为 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2/$ 偶氮 -1c 以表明它的特性,暗示在加热期间,发生了一些量的交联。

[0249] ATR 光谱取自 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2/$ 偶氮 -1c 膜。1036 cm^{-1} 吸收与 889 cm^{-1} 吸收的强度比率为 0.1877。960 cm^{-1} 吸收与 889 cm^{-1} 吸收的强度比率为 0.1398。

[0250] 将 0.1175g 的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2/$ 偶氮 -1c 膜条与 PF-5052 轧制,如实例 1a。观察到所

得的混合物由大量的不易察觉的凝胶组成,有别于相似处理的 P1-CF₂NCI₂-1b 膜。

[0251] 切碎 1 克的 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -1c 膜样品,并在液压式压机中压缩,如上文所述,以如下方式:3min/95℃ /0lbs,然后 3min/95℃ /5,000lbs,然后释放压力并冷却。所得膜为平坦的,并且大约为具有约 44mm 直径的圆形。观察到在压制的膜上有一些粗糙度、细纹和洞。

[0252] 实例 1d:在 130℃ 下用 C1-F 处理 7 小时。

[0253] 重复在实例 1a 中的材料和步骤,不同的是高压釜的温度为 130℃。如此制备的膜在本文中命名为聚合物 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -1d。

[0254] ATR 光谱取自 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -1d 膜。1036cm⁻¹吸收与 889cm⁻¹吸收的强度比率为 0.03。960cm⁻¹吸收与 889cm⁻¹吸收的强度比率为 0.19。

[0255] 将 0.1802g 的 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -1d 膜条与 PF-5052 轧制,如实例 1a。观察到膜样本已保持其完整性,并且已吸收 0.6239g 的溶剂,达 440% 的重量增加。

[0256] 切碎 1g 的 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -1d 膜样品,并在液压式压机中压缩,如上文所述,以如下方式:3min/95℃ /0lbs,然后 3min/95℃ /5,000lbs,然后释放压力并冷却。所得膜表现出粗糙质感、细纹和孔。

[0257] 实例 1e:在 70℃ 下用 C1-F 处理 7 小时,然后在 150℃ 下 2 小时。

[0258] 重复实例 1a 的材料和步骤,不同的是高压釜的温度首先保持在 70℃ 达 7 小时,并升高至 150℃ 且保持达 2 小时。如此制备的膜在本文中命名为聚合物 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -P1-1e。

[0259] ATR 光谱取自 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -P1-1e 膜。1036cm⁻¹吸收与 889cm⁻¹吸收的强度比率为 0.07。960cm⁻¹吸收与 889cm⁻¹吸收的强度比率为 0.10。

[0260] 将 0.0345g 的 P1-CF₂NCI₂/ 偶氮 -P1-1e 膜条与 PF-5052 轧制,如实例 1a。观察到膜样本已保持其完整性,并且已吸收 0.1637g 的溶剂,达 370% 的重量增加。

[0261] 从该膜上切下两个小狗骨形状的条如上文所述在 Instron 上拉伸。在 320% 断裂伸长率的平均拉伸强度为 1000psi。

[0262] 实例 1f:在 70℃ 下用 C1-F 处理 7 小时,在 150℃ 下 2 小时,并且在 200℃ 下 2 小时。在 N₂ 下在 300 和 350℃

[0263] 另外加热。重复实例 1a 中的材料和步骤,不同的是高压釜在 70℃ 下首先加热达 7 小时,然后使温度升高至 150℃,并保持另外的 2 小时。然后将温度升高至 200℃,并保持另外的 2 小时。如此制备的膜在本文中命名为聚合物 P1- 偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-1f。

[0264] ATR 光谱取自 P1- 偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-1f 膜。1036cm⁻¹吸收与 889cm⁻¹吸收的强度比率为 0.00。960cm⁻¹吸收与 899cm⁻¹吸收的强度比率为 0.00。观察到在 970cm⁻¹ 的新吸收峰。970cm⁻¹吸收的强度与 889cm⁻¹吸收的强度比率为 0.08。

[0265] 将 0.0358g 的 P1- 偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-1f 膜条与 PF5052 轧制,如实例 1a。观察到膜样本已保持其完整性,并且已吸收 0.0822g 的溶剂,达 130% 的重量增加。在所述条的外观上,只有极小的变化。

[0266] P1- 偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-1f 膜的两个小狗骨形状的条在 Instron 上被轧制,如上文所述。在 80% 断裂伸长率处,平均拉伸强度为 1300psi。

[0267] 0.2573g 的 P1- 偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-1f 膜条在氮下,在 300℃ 另外加热 2 小

时,将其重量降低至 0.2474g。如此经处理的膜在本文中命名为 P1-CF₂CF₂-P1-1f。如此经处理的膜条的 ATR 光谱显示 970cm⁻¹/889cm⁻¹吸收强度比率为 0.30。将 0.0933g 的 P1-CF₂CF₂-P1-1f 膜片与 1.5g 的 PF-5052 轧制导致膜片重量增加至 0.2503g(168%重量增益)。

[0268] 另外的 0.2480g 的 P1-偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-1f 膜条在氮气下,在 350 °C 被另外加热 2 小时导致其重量降低至 0.2419g。如此经处理的膜条的 ATR 光谱显示 970cm⁻¹: 899cm⁻¹吸收强度比率为 0.30。将 0.0706g 该膜片与 1.5g 的 PF-5052 轧制导致膜片重量增加至 0.2132g(201%重量增益)。

[0269] 实例 2

[0270] 光化学转化成偶氮交联,然后热转化成 -CF₂CF₂- 交联

[0271] 5g 的 P1-CN 聚合物的膜样品如实例 1a 中所处理。如此制备的膜在本文中命名为 P1-CF₂NCl₂-2。

[0272] ATR 光谱显示 1036cm⁻¹: 889cm⁻¹吸收强度比率为 0.32,并且 960cm⁻¹: 899cm⁻¹吸收强度比率为 0.09。

[0273] 用剪刀剪下所述 P1-CF₂NCl₂-2 膜的小部分,并在缓慢,稳定的 N₂吹扫中,置于 3.8" 正方形乘 1.3" 高的石英框中。Rayonet UV 灯泡,登记 R. P. R2537A,被拉到石英框前,将灯泡拉到约一英寸之内,和 P1-CF₂NCl₂-2 膜的半英寸之内,在那里为 UV 灯泡递送约 0.17 毫瓦/cm²的距离。本文中命名为 P1-偶氮 -P1-2 的膜在紫外线曝光 24 小时之后回收。P1-偶氮 -P1-2 膜的 ATR 光谱显示 1036cm⁻¹: 889cm⁻¹吸收强度比率为 0.31。未检测到 960cm⁻¹吸收带;并且,未观察到 970cm⁻¹谱带。

[0274] 如此制备的 P1-偶氮 -P1-2 膜被分成 0.2180g 的片和 0.1725g 的片。将 0.2180g 的片与 2g 的 PF-5052 溶剂轧制导致片重量增加至 0.4220g(94%重量增益)而不是进入溶液。

[0275] 将 0.1725g 的 P1-偶氮 -P1-2 的条在 225°C 的烘箱中在 N₂下加热 68 小时。如此制备的膜样本在本文中命名为 P1-偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-2。P1-偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-2 膜的 ATR 光谱显示 1036cm⁻¹: 889cm⁻¹吸收强度比率为 0.26。又未检测到 960cm⁻¹吸收带;并且 970cm⁻¹谱带的特征在于 -CF₂CF₂- 交联已经显现,并且 970cm⁻¹: 889cm⁻¹吸收带的吸收强度比率为 0.05。

[0276] 再次加热如此制备的 P1-偶氮 -P1/P1-CF₂CF₂-P1-2 膜,这次是在 300°C,在 N₂下加热 1 小时。如此经处理的膜的 ATR 光谱显示 1036cm⁻¹: 889cm⁻¹吸收强度比率为 0.16,并且 970cm⁻¹: 889cm⁻¹吸收强度比率为 0.06。加热后,如此制备的膜称量为 0.1696g。当随着 2g PF-5052 轧制时,重量增加至 0.4010g(136%重量增益)。

[0277] 实例 3

[0278] UV 光谱中反应诱发的变化

[0279] 从 P1-CF₂NCl₂-1a 片上切割约 3/4 英寸直径乘约 0.035 英寸厚度的圆盘。UV 光谱显示在 291nm 处的吸收峰,接近由 Hynes 等人在前面所引用的书中,对于化合物诸如 CF₃CF₂CF₂NCl₂(294nm) 和 Cl₂NCF₂CF₂CF₂NCl₂(298nm) 所报道的 294 至 298nm 吸收峰。然后根据实例 2 的步骤,使 P1-CF₂NCl₂-1a 膜经受暴露于紫外线辐射。由此制备的在本文中命名为 P1-Azo-P1-3 的膜在约 94 小时的紫外线曝光,以及获取其 UV 光谱之后被回收。291nm 处的

谱带已经完全消失。膜的两侧显示相同的 UV 光谱,与光穿过膜并完全反应相一致。

[0280] 模型化合物由结构 VIII 表示

[0281] $\text{ClCF}_2\text{CFC10CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{N}=\text{N}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFC1CF}_2\text{Cl}$ VIII

[0282] 如下制备:在 5-10℃ 下将纯氯气鼓泡穿过 77.8g 的 8-CNVE。当 8-CNVE 转化成 $\text{CF}_2\text{ClCFC10CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 几乎完全时,反应被停止。将所得的材料蒸馏以提供澄清的无色液体状所需产物,收率 80g(87%), bp 85℃ / 180mm。 ^{19}F NMR(CDC13): -71.3ppm(t, J = 5.5Hz, 2F), -77.5(m, 1F), -80.2(d, J = 8.3Hz, 3F), -82.3 至 -85.8(m, 4F), -108.8(t, J = 4.2Hz, 2F), -145.6(m, Br, 1F)。对于 $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{F}_{13}\text{NO}_2$ 的分析计算: C 20.89, Cl 15.42, F 53.69; 发现 C:20.87, Cl 14.50, F 53.23。MS: [母体 -CF₂CF₂CN]: 计算 332.9132; 发现: 332.9166。

[0283] 将 20g 如此制备的 $\text{CF}_2\text{ClCFC10CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 样品添加到在干冰/CHCl₃ 中被冷冻到 -50℃ 的蒙乃尔合金圆筒中。添加 3ml 的 BrF₃ 溶解于 10ml 的 $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$ 溶液。关闭圆筒并使其温热至室温。在室温下两天后,将反应混合物倾倒入 100ml 的 10% 氢氧化钠的水中。用水洗涤有机层,经过 MgSO₄ 干燥并蒸发直到 19.5g 的油。将这与早先的一轮合并并蒸馏提供

[0284]

Cut#1	bp 20.5℃ / 0.3mm	5.87g
Cut#2	bp 97℃ / 0.3mm	18.6g
Cut#3	反应釜残余物	2g

[0285] Cut#2 的氟 NMR: -71.3ppm(CF_2Cl), -77.3(CFC1), -80.4 至 -85.6($\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)$), -108.8($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N}=\text{N}$), 127.7($\text{CF}_2\text{N}=\text{N}$)。对于 $\text{C}_{16}\text{Cl}_4\text{F}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ 的分析计算: C 19.30, N 2.81, F 57.23, Cl 14.24; 发现 C 18.97, N 3.58, F 55.03, Cl 13.87。在 Agilent, DB-5MS UI 上的 GC。30m×0.25mm, 1 μm 柱, 加热 10℃ / 分至 300℃, 然后保持在 300℃ 提供具有 13 分钟保留时间的主峰。使用低分辨率 GCT 质谱仪来分析主 GC 峰, 在异丁烷化学电离的帮助下观察到 M+1 峰, M+1 峰具有 994.7 质量对 994.82059 关于 $\text{C}_{16}\text{Cl}_4\text{F}_{30}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}$ 所计算的。使用具有化学电离的更高分辨率的 LTQ Orbitrap 质谱仪获取相同 GC 峰的质谱, 观察到 M-F 峰在质量 974.8153 对 974.8144 关于 $\text{C}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_4\text{F}_{29}$ 所计算的质量。

[0286] 如此制备的结构 VIII 模型化合物的 UV 光谱显示在 379.5nm 处 23.13 的分子消光系数。

[0287] 对 P1-偶氮-P1-3 膜重复 UV 光谱, 但在非常高的增益处, 随着基线校正和平滑滤波, 新的弱峰围绕 382nm 出现, 对应于模型化合物中的偶氮结构。

[0288] 实例 4

[0289] NMR 证明 -CF₂CF₂- 交联

[0290] A. 制备 77 : 23 摩尔% 聚 (TFE/8-CNVE)。

[0291] 400ml 的高压釜用 150ml 去离子水、3g 的 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ 、0.15g 的 Na_2HPO_4 、0.3g 的过硫酸铵和 25g 的 8-CNVE 加载。冷却高压釜, 抽空, 并另外用 15g 的 TFE 加载。在 70℃ 下振荡高压釜, 在高压釜中的压力最高点在 178psig, 然后在 1,030 分钟之后下降至 9psig, 压

降表明 TFE 接近完全反应。产品,模糊的乳液在干冰中冷冻,解冻,并滤出固体。用 2000ml 水、500ml 甲醇和 380ml 丙酮在过滤器中冲洗固体,同时用刮刀操作来破碎大块。抽吸干燥提供 28.7g 的产物,当与 PF-5052 混合时,其提供带有软凝胶的部分溶解。熔体在 320℃ 的氟 NMR 发现 77 : 23 摩尔%聚 (TFE :8-CNVE)。Flutec 的 GPC 分析发现 $M_n = 16,000$ 并且 $M_w = 41,000$ 。如此制备的聚合物在本文中命名为 P2-CN。

[0292] B. 用 Cl-F 处理 P2-CN。

[0293] 5g 的 P2-CN 样品在 3 分 /90℃ /01b, 3 分 /90℃ /50001b 下压制以制备膜,其被加载到安装 Teflon[®] 片的 400ml 高压釜中,如上文所述。抽空高压釜,并用在实例 1 中制备的 Cl₂/Cl-F 混合物填充至 40psig。将所得反应混合物在 70℃ 下加热 16 小时提供在本文中命名为 P2-CF₂NC1₂-4 的膜产品。

[0294] C.

[0295] 将 0.0717g 的 P2-CF₂NC1₂-4 膜薄片在 300℃ 下在 N₂ 下加热 1 小时导致其重量降低至 0.0646g。如此制备的在本文中命名为 P2-CF₂CF₂-P2-4 的膜被切成两片。

[0296] 将 0.0304g 的 P2-CF₂CF₂-P2-4 膜的片与 2g 的 PF-5052 轧制增加其重量至 0.0430g (41% 重量增益)。

[0297] D.

[0298] P2-CN 熔体在 320℃ 下的氟 NMR 谱表现出在 -105ppm 的峰,对应于反应性 CF₂CN 部分的氟,并且在 -139ppm 的峰对应于在未反应的 CFCF₃ 中强烈的氟。本文反应的进展通过跟踪 -105ppm 积分强度对 -139ppm 峰的变化来追踪。

[0299] 在 160℃ 下 P2-CF₂CF₂-P2-4 膜的 NMR 表现出在 -98ppm 显现的新的 CF₂ 峰,而 -105ppm 峰表现出约 62% 的积分强度的损失。-98ppm 的积分强度约等于由 -105ppm 峰表现出所损失的积分强度。

[0300] 比较例 A

[0301] 小分子类似物

[0302] 将由结构 VIII 表示的上文所制备的 1 克模型化合物样品在 300℃ 下在高压釜中的 50ml 的全氟辛烷中加热 1 小时,然后冷却并提取残余的全氟辛烷。如此处理的模型化合物的氟 NMR 显示不同大小的一些 50 个峰丛,并且在 -98ppm 处仅有非常小的峰。ATR 显示在 970cm⁻¹ 处没有可检测的峰。

[0303] 实例 5

[0304] 在 325℃ 下对含水的水解的阻抗

[0305] 如实例 1a 处理 P1-CN 膜的样本,不同的是在 70℃ 的持续时间为 48 小时。再用 Cl-F 处理后,将如此经处理的膜在 300℃ 下加热 1 小时。所得的膜在本文中命名为 P1-CF₂CF₂-P1-5。将取自 P1-CF₂CF₂-P1-5 膜的四个样本添加到 Hastelloy[®] 高压釜中的 180ml 的去离子水中。将高压釜加热至 325℃ 并在温度下保持 168 小时。168 小时后,高压釜被冷却并且回收样本。如此回收的样本为深半透明的棕色,并且用手拉伸时为弹性和坚韧的。对于四个样本的重量变化示于表 2 中。

[0306]

表 2			
膜样品	起始重量 (g)	回收重量 (g)	重量的变化
#1	0.5456	0.5438	- 0.3
#2	0.5129	0.5221	+1.8
#3	0.6533	0.6782	+3.8
#4	0.2023	0.2096	+3.6

[0307] 实例 6

[0308] 交联期间氮损耗

[0309] 如下制备包含共聚单体 TFE、PMVE 和 8CNVE 的全氟弹性体。以 162 立方厘米每小时 cc/hr 的速率将三种含水的料流各自连续进料至 2 升,机械搅拌,带水夹套的不锈钢高压釜中。第一料流由 12.8g 过硫酸铵在 5kg 去离子脱气水的溶液中组成。第二料流由 249.5g 的 $F(CF_2)_5-CH_2O-PO_2(OH)(NH_4)$ 表面活性剂和 41.6g 的 **Krytox[®] 157FSL** 表面活性剂在 5kg 去离子脱气水中组成。第三料流由 77.0g 磷酸氢二钠七水合物在 5kg 去离子脱气水中的溶液组成。使用隔膜压缩机,以恒定速率将 TFE(145.5 克 / 小时 (g/hr)) 和 PMVE(82.8g/hr) 的混合物进料。使用注射器泵,以 5.25 毫升每小时将 8-CNVE 进料至反应器。温度保持在 85°C,并且压力在整个反应中 4.1MPa(600psig)。使用下泄阀连续地移除聚合物乳液,并且未反应的单体被排放。收集乳液然后通过每升乳液添加 8 升的去离子水稀释。稀释的乳液用 1% H_2SO_4 溶液处理直至其 pH 为 3.0。在 pH 调节之后,乳液用硫酸镁七水合物凝聚,并用去离子水洗涤。然后在 70°C 下将聚合物干燥 48 小时。门尼粘度, ML-175(1+10) 为 39.6, 根据 ASTM D1646 用 L(大)型转子在 175°C 下使用 1 分钟预热时间并且 10 分钟转子操作时间测定。聚合物具有 0.57 的特性粘度。通过 NMR 的聚合物组成:62.5 重量% TFE, 34.0 重量% PMVE, 3.48 重量% 8-CNVCNE[74.5 摩尔% TFE, 24.4 摩尔% PMVE, 1.1 摩尔% 8-CNVE]。

[0310] 如此制备的聚合物在本文中命名为 P3-CN。

[0311] 在 P3-CN 中氮浓度使用 **Antek[®] NS Analyser**, 用燃烧分析并通过 NMR 确定。发现通过前者的方法聚合物具有 1381ppm 的 N, 并且使用 $-CF_2CN$ 共振通过氟 NMR 来追踪 8-CNVE 含量为 1246ppm 的 N。

[0312] 30g 细小屑粒形式的 P3-CN 聚合物样品被添加到 400ml **Hastelloy[®]** 高压釜中。抽空高压釜并在 -10°C 下用 $Cl-F$ (99% 纯度, Advance Research Chemicals, Catoosa, OK) 加压至 24psig。当将高压釜在约 45 分钟内加热至 70°C 时, 搅拌高压釜的内容物, 然后在 40 至 39psig 的内部压力下, 在 70°C 保持 16 小时。回收由此制备的命名为 P3- CF_2NCl_2-6 的聚合物, 并用 N_2 吹扫以除掉残余的 Cl_2 和 $Cl-F$ 。将 2g 如此制备的样品 P3- CF_2NCl_2-6 聚合物热压 3 分 / 90°C / 01b, 3 分 / 90°C / 30001b, 制备大致 2 英寸的圆形膜。将从如此制备的膜上切下的条在 300°C 下, 在氮气流下加热 1 小时。

[0313] 当其中心 14" 使用设置在 300°C 的翻盖式 Lindberg 管式加热炉加热时, 用缓慢的氮气流吹扫 **Hastelloy[®]** 管 (26 英寸长, 7/8 英寸 I.D., 1 英寸 O.D.)。将第一聚合物膜条置于 18" 长不锈钢刮刀的平坦的末端, 所述刮刀被定位在大致受热的区域中心。1 小时后, 从受热的 **Hastelloy[®]** 管中抽回刮刀, 并且从刮刀顶端回收聚合物膜。如此经处理的膜在本文中

命名为 P3-CF₂CF₂-P3-6。通过描述于上文的方法发现 P3-CF₂CF₂-P3-6 的氮浓度为 251ppm, 82%降低。

[0314] 实例 7 和 8

[0315] 纯 Cl-F 对转化率的影响以及大气对转化的影响

[0316] 将 25g 细小屑粒形式的实例 6 的 P3-CN 样品添加到 400ml Hastelloy[®] 高压釜中。抽空高压釜并使用 Cl-F (99%纯度, Advance Research Chemicals, Catoosa, OK) 加压至 -6psig。当高压釜在约 45 分钟内加热至 70℃时, 搅拌高压釜的内容物, 然后在 -1 至 -2psig 内部压力下, 在 70℃下保持 16 小时。回收本文由此制备的命名为 P3-CF₂NCl₂ 的聚合物并用 N₂吹扫以除掉残余的 Cl₂和 Cl-F。

[0317] 如上文所述, 压制 1 克如此制备的 P3-CF₂NCl₂ 聚合物达 3 分 /90℃ /01b, 3 分 /90℃ /3000lbs 以获得引人注意的大约圆形膜~ 1.6 英寸直径乘 0.012 英寸厚。将从如此制备的膜上切下 0.094g 的条与 2g 的 PF-5052 轧制, 如上文所述, 提供具有许多在很宽的尺寸范围内的凝胶颗粒的部分粘稠溶液, 并且没有保持初始膜的形状。

[0318] 膜的两个另外的条从上文制备的压制的 P3-CF₂NCl₂膜上切下。第一条 (实例 7) 称量为 0.0918g。使用实例 6 中的方法, 将第一条在氮吹扫下, 在 300℃下加热 1 小时。据发现, 处理后, 第一条称量为 0.0904g (2%重量损失)。如上文所述, 将如此制备的受热的第一条与 2g 的 PF-5052 轧制导致重量增益至 0.2330g (158%重量增加)。膜条保其完整性并仅仅溶胀。

[0319] 第二聚合物膜条 (实例 8) 称量为 0.1238g。如前面第一条情况, 使第二条经受相同的 300℃加热达 1 小时, 不同的是用空气流取代氮气流。处理后, 第二条称量为 0.1219g (2%重量损失)。如上文所述, 将如此制备的受热的第一条与 2g 的 PF-5052 轧制导致重量增益至 0.3166g (160%重量增加)。再一次, 膜条保其完整性并仅仅溶胀。

[0320] 实例 9 和 10

[0321] 表面区域对转化的影响

[0322] 在 0.060 英寸厚乘 1.75 英寸正方形的模具中压制 13g 的 P3-CN 屑粒样品达 10 分 /125℃ /01b, 10 分 /125℃ /5000lbs。当发现该量的材料不完全填满模具时, 另一个 3g 的聚合物添加, 并且聚合物被再压制达 10 分 /150℃ /01b, 10 分 /150℃ /5000lbs。

[0323] 五克屑粒形式的聚合物 P3-CN 样品连同液氮被装载到不锈钢瓦林混碎机中, 并且运行共混机直至聚合物屑粒变成细小颗粒。

[0324] 将如此制备的模塑片和如此制备的颗粒加载到 400ml 的高压釜中。抽空高压釜, 然后用 14psi 的 Cl-F (Advance Research Chemicals) 填充, 促使高压釜压力至 5psig。在 22-33℃下 91 小时后, 高压釜中的压力已下降至 4psig, 并且回收颗粒状的聚合物和模塑片两者, 并根据上文所述的吹扫方法用氮气吹扫。如此制备的模塑片在本文中命名为 P3-CF₂NCl₂-9。如此制备的颗粒状的样本在本文中命名为 P3-CF₂NCl₂-10。

[0325] 获取片和颗粒的 ATR 光谱。P3-CN 聚合物颗粒 1036cm⁻¹谱带与 889cm⁻¹谱带的面积比为 0.7160。P3-CF₂NCl₂-10 颗粒表现出 1036/889cm⁻¹0.6206 的峰比率。P3-CF₂NCl₂-9 模塑片表现出 1036/889cm⁻¹0.3144 的峰比率和对于模塑片两侧 0.3018 的峰比率。将颗粒中约 14%的 -CN 基团和在厚膜表面至少约 57%的 -CN 基团转变成 -CF₂NCl₂基团。-CF₂NCl₂基团在 ATR 中在 960cm⁻¹显露, 颗粒具有 960/889cm⁻¹0.0620 的面积比, 并且厚膜的两侧显示

0.1649 和 0.1691 的 $960/889\text{cm}^{-1}$ 面积比。

[0326] 1 克 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2$ -10 颗粒样品以 3 分 / 90°C / 01b, 3 分 / 90°C / 30001bs 压制以获得 1.5 英寸直径的大约圆形膜。它们的 ATR 光谱显示 $1036/889\text{cm}^{-1}$ 和 $960/889\text{cm}^{-1}$ 面积比分别为 0.6515 和 0.0614, 与压制前基本上无变化。将 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2$ -10 膜的样本在 70°C , 在 N_2 下加热 24 小时, 并且再次获取 ATR 光谱, 这次显示 $1036/889\text{cm}^{-1}$ 面积比 = 0.6148, $960/889\text{cm}^{-1}$ = 0.0880。未检出 970cm^{-1} 的吸收。

[0327] 根据实例 6 的方法, 将如此压制的 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2$ -10 膜条在 300°C 在氮吹扫下加热 1 小时。如此加热的在本文中命名为 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2$ -P3-10 的膜的 ATR 显示 $-\text{CF}_2\text{NCl}_2$ 基团的完全丧失 (未检出 960cm^{-1} 吸收), 被 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 交联 ($970/889\text{cm}^{-1}$ 面积比 = 0.2542) 替代。将从 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2$ -P3-10 膜上切下的 0.0860g 的条与 2g 的 PF-5052 轧制, 如上文所述。如此轧制的条的重量增加至 0.2500g (191% 重量增益)。

[0328] 使用实例 6 中的方法, 将 2.4637g $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2$ -9 片的条在 300°C , 在 N_2 下加热 1 小时。如此制备的片在本文中命名为 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2$ -P3-9, 称量为 2.4487g。将 0.4793g 一块如此制备的 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2$ -P3-9 片与 2g 的 PF-5052 轧制, 如上文所述。如此轧制的 $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2$ -P3-9 片称量为 2.2264g (365% 重量增益)。

[0329] 实例 11

[0330] 2.35 重量% 8-CNVE

[0331] 包含 2.35 重量% 8-CNVE、~ 49 重量% TFE、~ 49 重量% PMVE 聚 (TFE/PMVE/8-CNVE) 屑粒的弹性体根据美国专利 5,789,489 中提出的方法制备。如此制备的聚合物在本文中命名为 P4-CN。将 P4-CN 的等分试样置于包含在不锈钢瓦林混碎机中的液 N_2 中, 并短切成更细的颗粒, 在粉尘样的粉末最高至直径 ~ 2-3mm 的罕角颗粒。用 25g 如此颗粒化的 P4-CN 聚合物加载 400ml 高压釜, 抽空并且添加如实例 1a 所制备的 40psig 的 $\text{Cl}_2/\text{Cl-F}$ 混合物。在 70°C 下, 将高压釜加热 16 小时, 同时摇动其内容物。回收 24.94g 的部分熔化的聚合物, 本文命名为 $\text{P4-CF}_2\text{NCl}_2$ 。

[0332] 如此制备的 1 克 $\text{P4-CF}_2\text{NCl}_2$ 聚合物样品在 3 分 / 90°C / 01b, 3 分 / 90°C / 50001bs 下压制以产生直径约 1.9 英寸的略微模糊的膜。

[0333] 将 0.0841g 如此制备的 $\text{P4-CF}_2\text{NCl}_2$ 膜的薄片根据实例 6 的方法在 300°C 下加热 1 小时。如此经处理的膜, 在本文中命名为 $\text{P4-CF}_2\text{CF}_2$ -P4-11, 称量为 0.0833g。将如此制备的 $\text{P4-CF}_2\text{CF}_2$ -P4-11 膜与 2g 的 PF-5052 轧制, 如上文所述。轧制过的膜称量为 0.2523g (203% 重量增益)。

[0334] 实例 12

[0335] 片的光化学转化

[0336] 30g 颗粒化的 P3-CN 聚合物样品被添加到 400ml **Hastelloy**[®] 高压釜中。抽空高压釜, 并在 -10°C 下用 Cl-F (Advance Research Chemicals) 加压至 ~ 24psig。当高压釜在约 45 分钟内加热至 70°C 时, 搅拌高压釜的内容物, 然后在 40 至 39psig 内部压力下, 保持在 70°C 达 16 小时。回收聚合物, 并用 N_2 吹扫以除掉残余的 Cl-F 。如此制备的聚合物在本文中命名为 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2$ -12。

[0337] 1.0 克如此制备的 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2$ -12 聚合物样品在液压式压机中被压制, 如上文所述: 3 分 / 120°C / 01b, 3 分 / 120°C / 30001bs, 从而制备厚度范围在 0.010 至 0.013 英寸厚

度,和直径约 1.6 英寸的膜,在本文中命名为 P3-CF₂NCI₂-12a。

[0338] 根据实例 6 的方法,将 0.0711g 如此制备的 P3-CF₂NCI₂-12a 膜条在 300℃下,N₂气氛中加热 1 小时。如此加热的膜,在本文中命名为 P3-CF₂CF₂-P3-12a,称量为 0.0698g。当将 0.0698g 薄膜条与 2g 的 PF-5052 轧制时,如此轧制的条的重量为 0.1666g(139%重量增益)。

[0339] 独立的 12g P3-CF₂NCI₂-12 聚合物样品使用下列步骤在 2.5" 正方形模具,0.060 英寸深,热压:5 分/90℃/01b,5min/90℃/5000lbs(不完全熔化),5 分/90℃/01b,5 分/90℃/5000lbs(仍然不完全熔化),和最终 10 分/118℃/01b 以及 10 分/118℃/5000lbs 以制备不含不熔结颗粒的透明的片,本文命名为 P3-CF₂NCI₂-12b。

[0340] 据观察,在实际的时间范围内,诸如在大约一小时内所需的温度随着样本厚度的增加而增加。半英寸厚的样本可能需要的温度达约 180℃,这将引起在熔化期间交联,显著地降低模塑片的质量。

[0341] 使用剪刀,从 0.060 英寸厚的 P3-CF₂NCI₂-12b 片上剪下 0.2715g 的块。根据实例 6 的方法,将该块在 300℃,在 N₂气氛下加热 1 小时。如此加热的块,在本文中命名为 P3-CF₂CF₂-P3-12b,称量为 0.2669g。当将如此制备的 0.2669g 的 P3-CF₂CF₂-P3-12b 片的块与 2g 的 PF-5052 轧制时,如上文所述,其重量增加至 0.6703g(151%重量增益)。

[0342] 1 千瓦的 Mercury Short Arc Lamp(Advanced Radiation Corporation)被用来辐射 P3-CF₂NCI₂-12a 薄膜和 P3-CF₂NCI₂-12b 片两者的部分。该灯在 365nm 递送 6 毫瓦/cm² 功率强度,在 405nm,10 毫瓦/cm²,并且在 436nm,6.7 毫瓦/cm²。在氮气氛下,在洁净室内,辐射实施在每个样本上达 8 小时。所得的样本在本文中命名为 P3-CF₂N = NCF₂-P3-12a 和 P3-CF₂N = NCF₂-P3-12b。

[0343] 将 0.1025g 从如此制备的 P3-CF₂N = NCF₂-P3-12a 膜切下的条与 2g 的 PF-5052 轧制,如上文所述。如此轧制的膜称量为 0.1784g(74%重量增益)。将 0.3958g 从如此制备的 P3-CF₂N = NCF₂-P3-12b 片切下的块与 2g 的 PF-5052 轧制,如上文所述。如此轧制的片称量为 0.7960g(101%重量增益)。溶剂上的低重量增益和样本完整性的保持为交联已经发生的清楚指示。

[0344] ATR 光谱符合交联已经发生于由结构 III 表示的偶氮交联材料,但是未另外进展至由结构 IV 表示的全氟烷基交联材料,即,未检测到 970cm⁻¹谱带。另外,根据实例 6 的方法,当辐射的 0.060 英寸片的样本在 300℃,在 N₂下经受加热达 1 时,在如此受热的样本上的 ATR 显示 -CF₂CF₂- 交联谱带在 970cm⁻¹已经出现,具有 970/889cm⁻¹面积比为 0.1346。样本还显示重量增益(117%)并在溶剂暴露时保持完整性。

[0345] 在紫外线曝光步骤之后,对 P3-CF₂N = NCF₂-P3-12b 片的“顶部”和“底部”两侧获取 ATR 光谱显示事实上没有剩余的 -NCI₂ 基团(对于“顶部”和“底部”,在 960/880cm⁻¹处,峰面积比分别 = 0.0000 和 0.0025),基本上符合聚合物 -NCI₂ 至聚合物 - 偶氮 - 聚合物穿过样本的完全厚度的完全 UV 转化。

[0346] 实例 13

[0347] 溶液中的转化

[0348] 通过将 10g 的 P1-CN 聚合物与 90g 的 PF-5052 轧制来制备凝胶状的溶液,如上文所述。所得的凝胶状的溶液被填充至 400ml 的高压釜中。冷冻高压釜,抽空,并在 -42℃下

添加如实例 1a 中所制备的 70psig 的 $\text{Cl-F}/\text{Cl}_2$ 混合物。进行冷冻以保持真空泵既不从高压釜抽走低沸点的 PF-5052, 又不顺着管线向下吸入泡沫状的聚合物溶液至泵中。在室温下摇动高压釜达 2 小时, 然后在 70°C 下达 2 小时。所得的产品为黄色凝胶, 具有松软干酪的稠度, 其在氮吹扫下蒸发降至 9.62g 的白色聚合物 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2$ -13。将 0.035g 如此制备的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2$ -13 的等分试样与 2.6g 的 PF-5052 轧制。样品分解成溶胀的凝胶颗粒如起始的 P1-CN 一样。

[0349] 将 0.0932g 的 $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2$ -13 块使用实例 6 中的方法加热 1 小时, 不同的是温度为 200°C , 而不是 300°C , 以制备在本文中命名为 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2/\text{P3-CF}_2\text{N} = \text{NCF}_2\text{-P3-13}$ 的聚合物的混合物。将 $\text{P3-CF}_2\text{NCl}_2/\text{P3-CF}_2\text{N} = \text{NCF}_2\text{-P3-13}$ 与 2.8g 的 PF-5052 轧制。如此处理的聚合物称量为 0.6435g, 达 590% 重量增益。

[0350] $\text{P1-CF}_2\text{NCl}_2$ -13 聚合物的等分试样被安装在设置为 200°C 的动模流变仪 (MDR) 上。初始扭矩仅为 1dNm 之下。在 240 分钟之后, 观察到扭矩已单调地增加至超过 8dNm, 并且仍在增加, 指示出交联还仍未完全。

[0351] 实例 14

[0352] 硬塑料处理

[0353] 将 400ml 高压釜冷冻至低于 -20°C 。然后用溶解于购自 DuPont 的 50ml 的 Vertrel[®] XF 氢氟烃流体的 6.5ml 的 8-CNVE, 其中 HFPO 二聚体过氧化物的浓度为 0.17M 的 10ml 的 Vertrel[®] XF, 和 24g 的全氟 -2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯 (PDD) 填装如此冷冻的高压釜。抽空冷冻的高压釜, 并另外填充 9g 的 TFE, 然后密封。

[0354] 如此填充的高压釜在室温下摇动。在 18.6°C , 在进入运行 32 分钟后, 高压釜中的压力达到最大的 24psig, 然后在 25.5°C , 1068 分钟后降低至 -5psig。反应产物为聚合物, 被流体润湿并溶胀。反应产物与 100ml 的丙酮混合, 并真空过滤。在过滤器中用另外的 325ml 丙酮冲洗固体残余物。然后在过滤器中将残余物抽干, 然后在 50°C 真空炉中干燥过夜。收率为 32g 的聚合物。差示扫描量热法 (DSC: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 2 次加热) 显示出 T_g 在 100°C , 并且另一个在 207°C 。氟 NMR 发现 52.1 摩尔% TFE, 43.1 摩尔% PDD 和 4.78 摩尔% 8-CNVE 单体。在 25°C 全氟 -N- 甲基吗啉中的特性粘度为 0.718dL/g。这样制备的聚合物在本文中命名为 P5-CN-14 。

[0355] P5-CN-14 的 Cl-F 处理。

[0356] 如此制备的 P5-CN-14 聚合物在不锈钢瓦林混碎机杯中与液氮合并, 并且研磨以形成尺寸范围从粉尘样细粉至覆盖若干 mm 的不规则颗粒的颗粒。25.0g 的如此颗粒化的颗粒状的 P5-CN-14 等分试样被加载到 400ml 中高压釜, 抽空高压釜, 并且在室温下添加如实例 1a 所制备的 40psig 的 $\text{Cl}_2/\text{Cl-F}$ 。然后在 70°C 下加热高压釜的内容物并摇动达 16 小时, 其间, 观察到压力忽略不计的变化。根据上文所述的方法, 由高压釜中回收的 24.7g 的 $\text{P5-CF}_2\text{NCl}_2$ -14 用 N_2 吹扫。

[0357] 将 0.2g 如此制备的 $\text{P5-CF}_2\text{NCl}_2$ -14 等分试样与 2g 的 PF-5052 轧制, 如上文所述, 导致澄清、无色的溶液。使用医用滴管将溶液的小滴施加到玻璃表面, 形成膜。使如此形成的膜放置在通风柜的气流中风干, 从而形成 $\text{P5-CF}_2\text{NCl}_2$ -14 薄膜。

[0358] 将 0.0180g 从 $\text{P5-CF}_2\text{NCl}_2$ -14 膜上切下的块在氮中暴露于用由单个 2537A Rayonet 灯泡的 UV 光的辐射中达 71 小时, (在膜处近似强度 $0.17 \text{ 毫瓦}/\text{cm}^2$), 如上文所述。然后将

在本文中命名为 $P5-CF_2N = NCF_2-P5$ 的如此辐射的膜样品与 2g 的 PF-5052 轧制, 如上文所述。 $P5-CF_2N = NCF_2-P5$ 样本保持其完整性, 并且重量增加至 0.0293g (63% 重量增益) 而不是溶解。

[0359] 1g 颗粒状的 $P5-CF_2NCl_2-14$ 样品被热压 3 分 / $190^{\circ}C$ / 01b, 3 分 / $190^{\circ}C$ / 50001bs 以制备刚性的, 直径约 2.1 英寸的圆形膜, 本文命名为 $P5-CF_2NCl_2-14/P5-CF_2N = NCF_2-P5$ 聚合物混合物。将 0.0511g 的 $P5-CF_2NCl_2-14/P5-CF_2N = NCF_2-P5$ 膜条与 2g 的 PF-5052 轧制导致凝胶状的溶液。术语“凝胶状的溶液”是指模糊的溶液, 其中有凝胶的证据 (通过目测观察: 大量颗粒, 一些漂浮物, 一些粘在壁上, 一些颗粒非常小)。液相在粘度上显著增加。

[0360] 根据实例 6 的方法在 $300^{\circ}C$, 在 N_2 下, 加热另外的 0.0825g $P5-CF_2NCl_2-14/P5-CF_2N = NCF_2-P5$ 膜条达 1 小时, 导致其重量下降至 0.0803g, 形成在本文中命名为 $P5-CF_2CF_2-P5$ 的膜。将 $P5-CF_2CF_2-P5$ 膜与 2g 的 PF-5052 轧制导致其重量增加至 0.1740g (117% 重量增加)。

[0361] 如上文所述压制新制的 1g $P5-CF_2NCl_2-14$ 聚合物的等分试样 3 分 / $200^{\circ}C$ / 01bs, 3 分 / $200^{\circ}C$ / 50001bs 以提供不均匀外观的膜, 其被切成块并再次压制达 3 分 / $220^{\circ}C$ / 01bs, 3 分 / $220^{\circ}C$ / 50001bs。在该二次压制中, 聚合物是如此交联以至块根本不能熔合在一起。

[0362] 实例 15

[0363] 氢氟烃聚合物

[0364] 将 24 升脱氧去离子水填充到配有搅拌器的 33- 升不锈钢反应器中。通过氮吹扫将氧气从反应器中置换, 然后反应器用 59 摩尔% VF_2 和 41 摩尔% HFP 的混合物加压至 1.38MPa。将 400ml 的 10% 过硫酸铵 / 10% 磷酸二铵引发剂溶液装载到反应器中。由于聚合反应, 反应器压力下降, 并且 78 摩尔% VF_2 和 22 摩尔% HFP 的混合物被送入反应器中以保持 1.38MPa 的压力。在 50.0g 的该 VF_2 +HFP 单体混合物已被送入后, 8-CNVE 进料以 41.5ml 每 3000g 的 VF_2 +HFP 单体混合物的速率开始进行。继续 8-CNVE 进料直至 5500g 的 VF_2 +HFP 单体混合物已被送入, 达总计 75.5ml 的 8-CNVE。在 6000g 的 VF_2 +HFP 单体混合物已被送入后, 通过反应器的减压停止反应以获得具有 pH 为 4.1 的 20.15% 固体分散体。根据 ASTM D1646, 用 L (大) 型转子在 $121^{\circ}C$ 测定, 使用 1 分钟的预加热时间, 以及转子 10 分钟的操作时间, 分散体用硫酸镁凝聚以提供具有门尼粘度, ML-121 (1+10) 为 65.6 的聚合物。通过 DSC 测定 T_g 为 $-18.9^{\circ}C$ 。

[0365] 通过 IR 估算聚合物为 76.7 摩尔% VF_2 , 22.9 摩尔% HFP 和 0.4 摩尔% 8-CNVE (以添加到高压釜中的单体的量为基础)。如此产生的聚合物在本文中命名为 P6-CN。

[0366] 1 克如此制备的 P6-CN 样品热压达 3 分 / $90^{\circ}C$ / 01b, 3 分 / $90^{\circ}C$ / 50001bs 以形成直径 1.6 英寸的大约圆形膜。

[0367] 将 0.078g 从如此形成的 P6-CN 膜上切下的条与 2g 的甲乙酮 (MEK) 轧制, 导致膜分解成多个溶胀的凝胶颗粒。

[0368] 50g 的 P6-CN 聚合物等分试样与液 N_2 混合, 并且在不锈钢瓦林混碎机中颗粒化。400ml 的高压釜在 $22^{\circ}C$ 装载 50g 如此形成的颗粒, 然后抽空。然后将如实例 1 制备的室温下的 $Cl_2/Cl-F$ 混合物然后装载到高压釜中至 40psig 的压力。将高压釜在 $70^{\circ}C$ 下摇动达 16 小时, 当高压釜初始被加热至 $70^{\circ}C$ 时, 在 $70^{\circ}C$ 下 16 小时之后, 观察到高压釜中的压力已从 46psig 下降到 42psig。回收 48.7g 如此处理的颗粒, 并且在本文中命名为 $P6-CF_2NCl_2$ 。观

察到一些颗粒已形成凝聚物。

[0369] 1.0g 如此制备的 $P6-CF_2NCl_2$ 颗粒的等分试样被热压达 3 分 / $90^\circ C$ / 01bs, 3 分 / $90^\circ C$ / 50001b, 导致大约圆形膜。根据实例 6 的方法, 在 $300^\circ C$, 在 N_2 气氛中, 0.1201g 从 $P6-CF_2NCl_2$ 膜上切下的条被加热达 1 小时。在本文所得的膜命名为 $P6-CF_2CF_2-P6$ 。如此制备的 $P6-CF_2CF_2-P6$ 膜称量为 0.1194g。将 $P6-CF_2CF_2-P6$ 膜与 2gMEK 轧制导致膜重量增加至 0.4787g (302% 重量增益)。

[0370] 实例 16

[0371] 可成像制品

[0372] 1.0 克 $P5-CF_2NCl_2-14$ 聚合物的等分试样被溶解于 18g 的 PF-5052, 并且所得的溶液使用 0.45 微米玻璃注射器过滤器过滤。通过用 1ml 的 Fluorinert FC-40 稀释 1ml 的该滤液制得的溶液以 500rpm 被旋涂在洁净的硅圆片上达 1 分钟。然后将如此涂覆的硅圆片置于 $65^\circ C$ 热板上直至随着溶剂蒸发完成, 膜的颜色稳定 (大约 30 秒)。

[0373] 膜曝光:

[0374] 将呈现多个测试图案的铬光掩模轻轻地压在硅圆片上的膜的顶部。然后将掩模和晶片置于 N_2 -吹扫的曝光箱并使用具有 12 毫瓦 / cm^2 输出的 350 瓦特高压短弧光灯 (OAI Model 200 曝光机, 和发出 UV-A 辐射在 360-400nm 附近的紫外线曝光工具) 曝光达 730 秒。 N_2 -吹扫的曝光箱接下来被放置在 8 瓦特的 Entela UV 灯下达另外的两小时; 灯的输出在 365nm 为 $1.4mW/cm^2$ 。

[0375] 图案显影:

[0376] 在从光掩模分离后, 晶片在 Fluorinert FC-40 溶剂中搅拌达 1-2 分钟, 以便移除非交联仍然可溶的聚合物。这在硅圆片上留下凸纹形式的 UV 交联聚合物。图 1 为光学显微图, 取自上文的样品盘。细纹分别为约 20 微米并且 50 微米宽。图 2a 显示样品具有比图 1 中更细的细纹的区域的原子力显微镜法 (AFM) 图像。图 2b 显示在图 2a 中显示的表面所谓的局部分析。检查图 2a 和 2b 显示出凸起表面特征结构为约 15 微米宽, 800 纳米高, 并且彼此间距 20-25 微米。

[0377] 实例 18

[0378] 在 Cl_2 下偶氮至 $-CF_2CF_2-$ 的转化

[0379] A. 5g 膜样品 P3-CN 被置于 Teflon[®] FEP 膜上, 并且两个一起被放到 400ml 的高压釜中。抽空高压釜, 然后用如实例 1a 中所制备的 $Cl-F$ 加压至 40psig。将高压釜在 $70^\circ C$ 下加热 7 小时, 并且在 $150^\circ C$ 下加热 24 小时, 该条件形成本文命名为 $P3-CF_2N = NCF_2-P3-18a$ 的主要的膜, 具有一些残余的 $P3-CF_2NCl_2$ 。回收如此经处理的膜并用 N_2 吹扫以除掉残余的 $Cl-F$ 和 Cl_2 。根据实例 6 的方法, 从 $P3-CF_2N = NCF_2-P3-18a$ 膜上切下 0.1929g 的条, 并且在 $300^\circ C$, 在 N_2 气流下加热 1 小时, 以产生在本文中命名为 $P3-CF_2CF_2-P3-2-18a$ 的膜条。将 $P3-CF_2CF_2-P3-18a$ 条与 PF-5052 轧制, 如上文所述。如此轧制的条的重量为 0.4632g (140% 重量增益)。

[0380] B. 在 $300^\circ C$, 在 Cl_2 气中完成交联。

[0381] 用新制的 5g 的 P3-CN 膜样品重复实例 18 部分 A 的步骤以产生新的 $P3-CF_2N = NCF_2-P3-18b$ 膜样品, 具有残余的 $P3-CF_2NCl_2$ 。然而, 在此时不是回收如此制备的膜, 而是抽空高压釜并用 Cl_2 加压至 10psig。然后高压釜在 $300^\circ C$ 下加热达 1 小时, 产生内部 Cl_2 33psig

的压力。如此制备的膜条在本文中命名为 P3-CF₂CF₂-P3-2-18b。从 P3-CF₂CF₂-P3-2-18b 膜上切下 0.3915g 的条,并使其与 2g 的 PF-5052 轧制,如上文所述。如此轧制的膜称量为 0.3915g(137%重量增益)。

[0382] 实施例 19

[0383] F₂下的交联稳定性

[0384] 15.2g 聚合物 P3-CN 屑粒样品在模具中压制达 10 分/125℃/01b,10 分/125℃/50001bs 以制备 1.75 英寸正方形乘 0.160 英寸厚的片。如此制备的片为具有模糊棕色斑点的黄色。将如此制备的片放平在 **Hastelloy**[®] 片上,并且一起将它们放进 400ml 的高压釜中。抽空高压釜。釜中的压力用 C1-F(Advance Research Chemicals) 从 -14 恢复到 0psig。高压釜以下列系列步骤被加热:在 75℃ 1 小时,在 100℃ 1 小时,在 125℃ 1 小时,在 150℃ 1 小时,在 175℃ 1 小时,和在 200℃ 6 小时。高压釜被冷却至室温,清除 C1-F,打开并且添加 10ml 的 PF-5052,避免液体 PF-5052 与聚合物的物理接触。抽空釜并用 C1-F 使釜中的压力从 -11 恢复到 4psig。釜以下列系列步骤被加热:在 75℃ 4 小时,在 100℃ 4 小时,在 125℃ 4 小时,在 150℃ 4 小时,在 175℃ 4 小时,和在 200℃ 30 小时。如此制备的片在本文中命名为 P3-CF₂N = NCF₂-P3/P3-CF₂CF₂-P3-19。在回收时,膜称量为 20.1g,重量增加通过吸收 PF-5052 形成。通过在 100℃ 真空炉中用 N₂ 释放加热达 68 小时移除所吸收的 PF-5052。在此时,膜为不具有棕色斑点迹象的淡白色均一的黄色。

[0385] 从膜的边缘切下 0.1710 克的块,并使其与 2g PF-5052 轧制,导致其重量增加至 0.3906g(128%重量增益)。ATR 中 970/889cm⁻¹ 面积比特征性的 -CF₂CF₂- 交联为 0.24。

[0386] 与 F₂ 的反应:

[0387] 从 P3-CF₂N = NCF₂-P3/P3-CF₂CF₂-P3-19 膜上切下称量为 3.3764g 的正方形拐角,并放平在然后被插入 400ml **Hastelloy**[®] 高压釜的 **Hastelloy**[®] 片上。然后抽空高压釜。用 25 摩尔% F₂ 在氮中的气体混合物使高压釜中的压力从 -13 升高至 6psig。在 75℃,将高压釜加热大约 1 小时,在 100℃ 下加热 1 小时,在 125℃ 加热 1 小时,在 150℃ 加热 1 小时,在 175℃ 下加热 1 小时,和在 200℃ 下加热 6 小时。回收的膜称量为 3.3119g,并为变白的无色。将从膜的边缘切下的 0.2274g 的块与 2g PF-5052 轧制,增加其重量至 0.6680g(194%重量增益)。ATR 发现 970/889cm⁻¹ 面积比为 0.24,与氟处理之前完全一样。

[0388] 实例 20

[0389] 厚度影响

[0390] A. 五个 13 克的 P3-CN 屑粒样品在模具中被压制达 10 分/120℃/01b,10 分/120℃/50001bs 以制备五个片,每个 2.5 英寸正方形乘 0.060 英寸厚。使用冲模切割 15mm 直径乘 0.060 英寸厚的盘。通过连续堆积钢板, **Kapton**[®] 膜,具有带有相邻的溢出腔的 0.75 英寸直径圆形孔的 0.5" 厚钢板,第二 **Kapton** 膜,和第三钢板在压机的空腔中制造粒料模具。在受热的液压式压机中将模具预加热至 180℃。将七至八克的圆形 P3-CN 盘加载到预加热的模具腔体中。上部 **Kapton**[®] 膜和钢板被设定保持在适当的位置,并且关闭压机的台板仅接触压力。如此填充的模具在接触压力下进行平衡达 5 分钟,然后施加 30,000lbs 的筒压力达 2 分钟。从压机上移除模具,并且一旦模具已冷却回环境温度,移除如此形成的粒

料。模塑的粒料通常测量为约 0.75 英寸高乘 0.5 英寸宽并称量约 6.75g。

[0391] 制备七个此类粒料。如此制备的粒料为略微黄色,具有偶然的黑斑和偶然的气泡。如此制备的粒料在本文中命名为 P3-CN-20a

[0392] B. 将两个 P3-CN-20 粒料加载到 400ml 高压釜中,抽空高压釜,然后用 2g 的 Cl-F(Advance Research Chemicals) 填充。然后以下列系列步骤加热高压釜:在 75°C 7 小时,在 100°C 2 小时,在 125°C 2 小时,在 150°C 2 小时,在 175°C 2 小时,在 200°C 2 小时,在 250°C 2 小时,在 300°C 2 小时,观察到高压釜中的压力从在 22.1°C 的 12psig 增加到在 300.6°C 的 37psig。将高压釜冷却至室温,回收粒料并用氮气吹扫达 70 小时。如此处理的粒料在本文中命名为 P3-CF₂CF₂-P3-20b,显示为在形状上未改变,不同的是对于一些内部气泡形成。粒料中的至少一个,具有几个气泡介于两个已被压制到一起以制备粒料的层之间的粒料,由其中心从顶部至底部纵向穿过 0.5" 距离切割。然后使用 ATR 从切口由顶部至底部大约每 mm 来测量 970cm⁻¹和 889cm⁻¹吸收带的强度,具有结果示于表 3。如通过 ATR 吸收在 970cm⁻¹测量的,仅观察到沿着横截面切口 2-3mm 深度显著 -CF₂CF₂交联形成。

[0393]

表 3		
距顶部的距离 (mm)	峰面积比 970cm ⁻¹ /889cm ⁻¹	
	实例 20	实例 21
0	0.1442	0.4050
1	0.0298	0.5436
2	0.0394	0.8253
3	0.0429	0.7551
4	0.0553	0.8487
5	0.0588	1.0176
6	0.0509	0.9157
7	0.0545	0.8655
8	0.3811	0.7156
9	0.4616	0.6862
10	0.5029	0.4032

[0394] 从 P3-CF₂CF₂-P3-20b 粒料表面切下的样本的氮分析发现在 P3-CF₂CF₂-P3-19a 中 56ppm 的 N 对 P3-CN 起始的聚合物中 1381ppm 的 N。

[0395] 实例 21

[0396] 溶剂辅助的反应物扩散

[0397] A. P3-CN-20a 粒料中的至少一个被加载到 400ml 高压釜中,抽空高压釜,然后用 2g 的 Cl-F(Advance Research Chemicals) 填充。然后高压釜以下列系列步骤被加热:在 75°C 1 小时,在 100°C 1 小时,在 125°C 1 小时,在 150°C 1 小时,在 175°C 1 小时,在 200°C 6 小时。排空高压釜,用氮气吹扫,排空,然后注入 10ml 的 PF-5052,然后添加 2g 的 Cl-F(Advance Research Chemicals)。高压釜再次以下列系列步骤被加热:在 75°C 1 小时,在 100°C 1 小

时,在 125℃ 1 小时,在 150℃ 1 小时,在 175℃ 1 小时,在 200℃ 1 小时,在 250℃ 2 小时,和在 300℃ 2 小时。观察到高压釜中的压力在 300.8℃ 下增加到 105psig。观察到在本文中命名为 P3-CF₂CF₂-P3-21b 的如此处理的粒料已整个被漂白成无色。在以上文所述方式用氮吹扫以除掉所吸收的溶剂和残余的 Cl-F 之后,穿过其中心从顶部至底部穿过 0.5 英寸距离将粒料纵向切片。然后使用 ATR 从切口由顶部至底部大约每 mm 测量 970cm⁻¹谱带和 889cm⁻¹谱带的相对强度。数据示出在表 3 中。

[0398] 命名为 P3-CF₂CF₂-P3-21c 另外的 0.0972g 大块被从 P3-CF₂CF₂-P3-21b 粒料上切下,从横截面表面中心末端切下大块。将 P3-CF₂CF₂-P3-21c 与 2g 的 PF-5052 轧制导致其重量增加至 0.4269g(339%重量增益)。命名为 P3-CF₂CF₂-P3-21d 的 0.2393g 表皮的块从 P3-CF₂CF₂-P3-21b 粒料的圆柱形壁的外部被切下。将 P3-CF₂CF₂-20d 与 2g 的 PF-5052 轧制导致其重量增加至 0.9289g(288%重量增益)。

[0399] 实例 22

[0400] 仲 -CN 基

[0401] 根据 1996 年 5 月 08 日的欧洲专利申请 710645 中的所述方法制备 CF₂=CF₂O(CF₂)₃O(CF₂)₃OCF(CF₃)CN,在本文中命名为“i-8CNVE”。

[0402] 以 81cc/hr 的速率将三种含水的料流各自连续进料至 1 升,机械搅拌,带水夹套的不锈钢高压釜中。第一料流由每升去离子水 1.34g 过硫酸铵,26.2g 的磷酸氢二钠七水合物和 30g 的全氟辛酸铵组成。第二料流由每升去离子水 30g 的全氟辛酸铵组成。第三料流由每升去离子水 1.34g 的过硫酸铵和 30g 全氟辛酸铵组成。使用隔膜压缩机,以恒定速率将 TFE(58.5g/hr)和 PMVE(68.8g/hr)的混合物进料。液体 i-8CNVE 作为独立流以 3.5g/hr 的速率进料。反应的自始至终,反应温度保持在 85℃,压力在 4.1MPa(600psi),并且 pH 在 4.2。使用下泄阀连续地移除聚合物乳液,并且未反应的单体被排放。通过首先用去离子水以每升乳液 8 升去离子水的速率将其稀释,然后在 60℃ 的温度,以每升乳液添加 320cc 的硫酸镁溶液(每升去离子水 100g 硫酸镁七水合物)从乳液中分离聚合物。过滤所得的浆液,并且由一升乳液获得的聚合物固体在 60℃ 下在 8 升去离子水中再分散。在过滤后,润湿的屑粒在 70℃ 下在鼓风烘箱中干燥达 48 小时。聚合物收率为每小时的反应器操作约 124g。使用 FTIR 分析的聚合物的组成为 56.8 重量%(45.1 摩尔%)PMVE,2.09 重量%(0.71 摩尔%)i-8CNVE,剩下的为四氟乙烯。通过 NMR 的平行分析发现 51.4 重量% PMVE,46.7 重量% TFE 和 1.938 重量% i-8CNVE[39.6 摩尔% PMVE,59.7 摩尔% TFE 和 0.637 摩尔% i-8CNVE]。在 0.1g 聚合物的 100g 的由 60/40/3 体积比的七氟-2,2,3-三氯丁烷、全氟(丁基四氢呋喃)和乙二醇二甲醚组成的溶剂溶液中测量聚合物具有 0.55 的特性粘度。门尼粘度,ML(1+10)为 35.2,如根据 ASTM D1646 用 L(大)型转子在 175℃ 下使用一分钟预热时间并且 10 分钟转子操作时间。如此制备的聚合物在本文中命名为 P7-CN。

[0403] 2.17g 的 P7-CN 等分试样被压制 3 分/90℃/01bs,3 分/90℃/40001bs 以获得大约 2.1 英寸直径 0.016-0.021 英寸厚的圆形。当与 PF-5052 轧制达 2 小时时,从 P7-CN 膜上切下的 0.1436g 的条提供澄清溶液。

[0404] 从 P7-CN 膜上切下的 0.54g 的条被平放在 **Hastelloy**[®] 片上,并且它们一起被放在 400ml 的 **Hastelloy**[®] 高压釜中,抽空高压釜,然后用 Cl-F(Advance Research Chemicals)

从 -13 加压至 2psig)。高压釜在 70℃ 下加热大约 10 小时。在本文中命名为 P7-CF₂NCI₂ 的回收的膜称量为 0.54g。从 P7-CF₂NCI₂ 膜上切下的 0.1905g 的条在 300℃, 在氮中加热 1 小时, 从而制备在本文中命名为 P7-CF₂CF₂-P7-22 的膜条。P7-CF₂CF₂-P7-22 条的重量为 0.1918g。将 P7-CF₂CF₂-P7-22 条与 2g 的 PF-5052 轧制达 24 小时, 所述条仍然保持其形状; 轧制后的重量为 1.1556g (502% 重量增益)。

[0405] 实例 23

[0406] 其中单体单元不同的共混物

[0407] A. 0.5g P4-CF₂NCI₂ 颗粒的等分试样被放在 0.5g P2-CF₂NCI₂ 膜的块的顶上。以上文以“3 分 /50℃ /01b, 3 分 /50℃ /35001bs 制备样品”的配制描述压制如此制备的样品。所得膜被切碎并以 3 分 /50℃ /01b, 3 分 /50℃ /50001bs 再压制。再次切碎所得膜并以 3 分 /50℃ /01b, 3 分 /50℃ /50001bs 再压制, 在那时膜对肉眼表现出均匀。在本文中命名为 P2-CF₂NCI₂/P4-CF₂NCI₂-23 的最终所得膜为具有约 2 英寸的大约圆形。

[0408] B. 使用实例 6 的方法, 将从 P2-CF₂NCI₂/P4-CF₂NCI₂-23 膜上切下的 0.0743g 的条在 300℃, 在氮气流下加热 1 小时。在本文中命名为 P2-CF₂CF₂-P4-23 的如此经处理的膜条称量为 0.0685g。当与 2g 的 PF-5052 轧制时, 膜条的重量增加至 0.1153g, 68% 重量增益。尽管命名为 P2-CF₂CF₂-P4-23 以强调介于两种混合组分之间发生的键合, 所述膜应另外包含 P2-CF₂CF₂-P2 以及同样的 P4-CF₂CF₂-P4 交联物质。

[0409] 实例 24

[0410] 其中单体单元为相同的共混物

[0411] 0.5g 的 P4-NCI₂ 样品与 0.5g 的 P5-NCI₂ 样品混合。如在实例 23 中对于混合物所述以 3 分 /90℃ /01bs 和 3 分 /90℃ /10,0001bs 压制该混合物。重复压制序列两次, 每次所得膜在介于压制之间被切碎。在第三次压制中, 制备直径 2" 的圆形膜, 在本文中命名为 P4-CF₂NCI₂/P5-CF₂NCI₂-24。将从 P4-CF₂NCI₂/P5-CF₂NCI₂-24 膜上切下的 0.0680g 的条在 300℃, N₂ 下加热 1 小时。在本文中命名为 P4-CF₂CF₂-P5-24 的所得膜的重量为 0.0670g。将 P4-CF₂CF₂-P5-24 条与 2g 的 PF-5052 轧制导致条重量为 0.1700g, 154% 的重量增益。预计 P4-CF₂CF₂-P5 膜与 P4-CF₂CF₂-P4 和 P5-CF₂CF₂-P5 部分混合。

[0412] 实例 25

[0413] 稳定性影响

[0414] 将 P3-CN 样品在 180℃ 模具中热压达 15 分钟以制备具有呈褐色斑点的发黄的 O 形环, 在本文中命名为 P3-CN-25a。如此制备的 P3-CN-25a O 形环具有 1.25 英寸外径 (O. D.)、0.139 英寸厚度, 并称量为 1.8422g。将 P3-CN-25a O 形环放置在 400ml 的 Hastelloy[®] 高压釜中, 并抽空高压釜。通过添加 0.5g 的 Cl-F (Advance Research Chemicals), 高压釜中的压力从 -14 增加至 -5psig。高压釜在室温下保持达 2 小时, 然后如下加热: 在 75℃ 下 2 小时, 在 125℃ 2 小时, 在 150℃ 2 小时, 在 175℃ 2 小时和在 200℃ 16 小时, 然后冷却至室温。回收 O 形环, 然后在 300℃ 热空气箱中加热 1 小时以完成转化至 P3-CF₂CF₂-P3-25a, 其大部分为澄清和无色的。

[0415] 将 P3-CF₂CF₂-P3-25a O 形环放置到带有 180ml 的水的 400ml 的 Hastelloy[®] 高压釜中, 并且抽空高压釜。然后将高压釜加热至 325℃, 并在 325℃ 保持达 1 周, 然后冷却至室

温。回收的 O 形环 O.D. 为约 1.7 英寸,并且变平类似于带状物。在外观上,其为显著的棕色并起泡沫。O 形环称量为 2.1162g(15%重量增益)。

[0416] 在本文中命名为 P3-CN-25b 的 P3-CN 的第二 O 形环以对于 P3-CN-25a 的相同的方式制备,并表现出相同的初始维度。P3-CN-25b O 形环称量为 1.8656g。将 P3-CN-25b O 形环添加到 400ml **Hastelloy**[®] 高压釜中,并抽空高压釜。通过添加 Cl-F (Advance Research Chemicals),高压釜中的压力从 -11 增加至 1psi。将高压釜在室温下保持 2 小时,然后如下加热:在 75°C 2 小时,在 125°C 2 小时,在 150°C 2 小时,在 175°C 2 小时,在 200°C 4 小时,并在 250°C 4 小时。在本文中命名为 P3-CF₂CF₂-P3-25b 的回收的 O 形环为澄清并且无色的。

[0417] P3-CF₂CF₂-P3-25b 以对 P3-CF₂CF₂-P3-25a 的相同的方式在水中处理。回收的 O 形环恢复维度上的未变化,黑色,并具有其表面显著的粗糙。其称量为 1.9277g(3%重量增益)。O 形环仍然为柔性和弹性的。

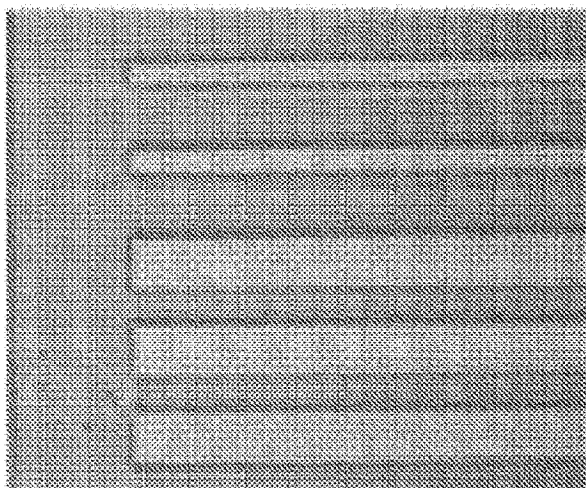


图 1

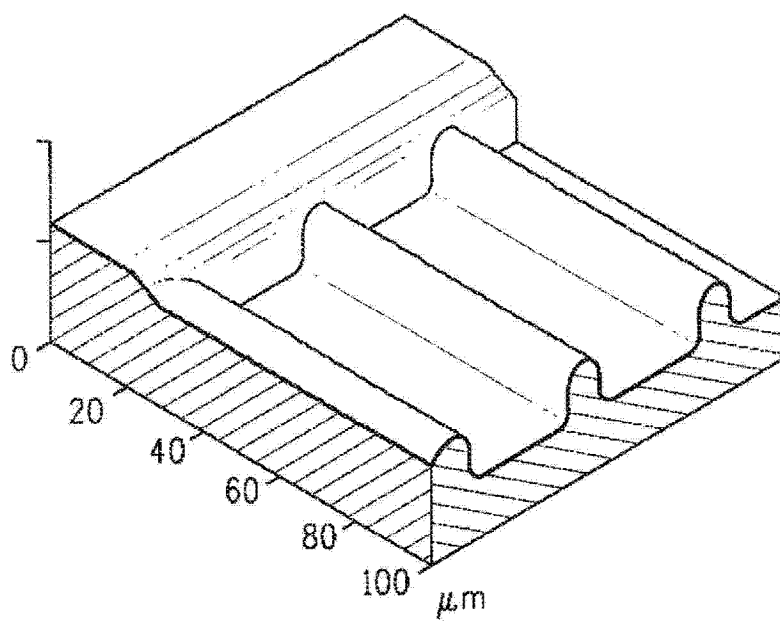


图 2a

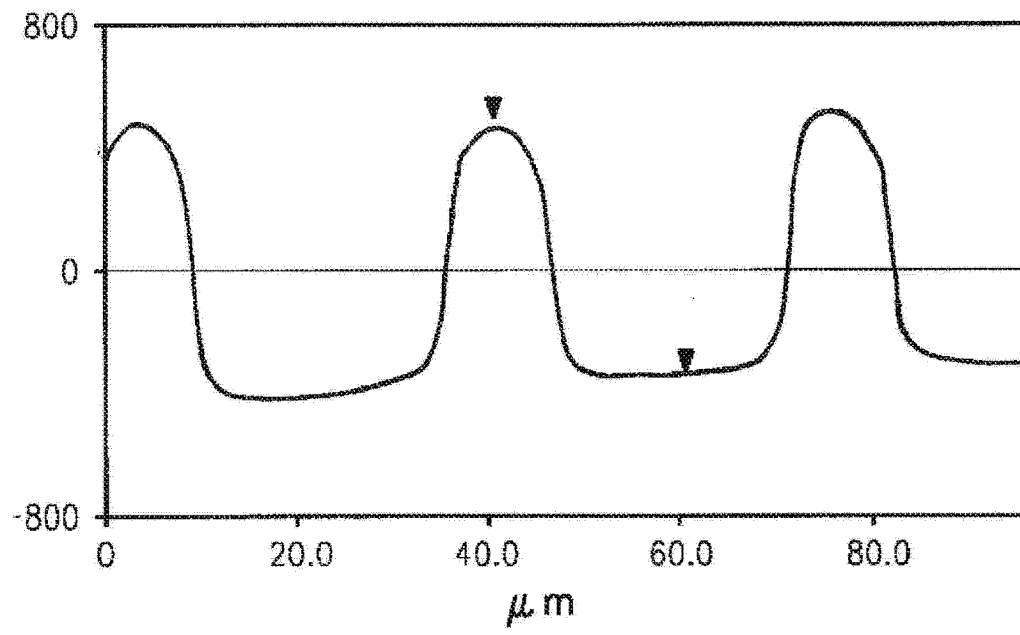


图 2b

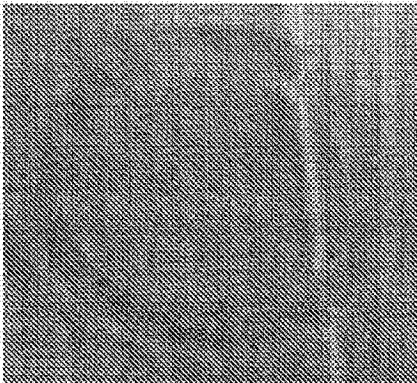


图 3a

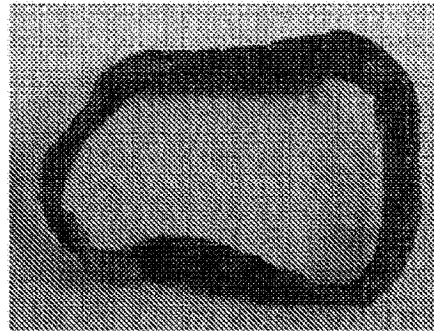


图 3b

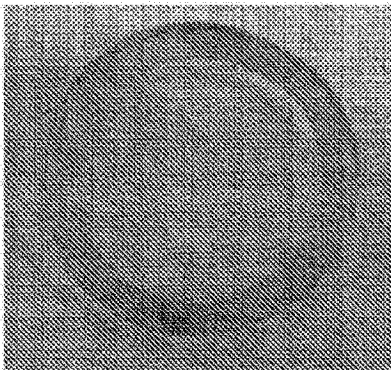


图 4a

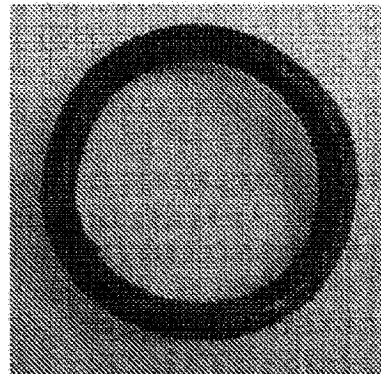


图 4b