



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91111917.5

[51] Int.Cl⁵

C08F 2/00

[43] 公开日 1992年7月15日

[22] 申请日 91.11.29

[30] 优先权

[32] 90.11.29 [33] JP [31] 335861 / 90

[71] 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 由谷雄司 建元正祥

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

C08F 2/44

说明书页数: 22 附图页数: 9

[54] 发明名称, 制备聚合物的方法

[57] 摘要

一种至少包含一条聚合物链的聚合物。它的制法是在游离基产生源和碘化合物的存在下,使至少一种单体 M_1 产生聚合,而该单体 M_1 的碳原子与构成该碘化合物碳-碘键的碘原子之间有一个可游离基聚合的不饱和键,聚合使得碳原子和碘原子之间至少生成一条聚合物链,在聚合反应中,反应是在单体 M_2 存在下进行的,单体 M_2 与单体 M_1 不相同,与单体 M_1 相比,它与由该碘化合物碳-碘键断裂所产生的碳游离基的加成反应活性更大。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种制取聚合物的方法，它包括在游离基产生源和碘化物存在下，使至少一种单体 M_1 产生聚合，而该单体 M_1 的碳原子与构成该碘化合物碳-碘键的碘原子之间有一个可游离基聚合的不饱和键，聚合使得碳原子和碘原子之间至少生成一条聚合物链，在聚合反应中，反应是在单体 M_2 存在下进行的，单体 M_2 与单体 M_1 不相同，与单体 M_1 相比，它与由于该碘化合物碳-碘键断裂所产生的碳游离基的加成反应活性更大。

2. 根据权利要求1的制法，其中单体 M_2 在与单体 M_1 共聚中，其共聚反应率 r_2 小于2。

3. 根据权利要求1的制法，其中碘化物的碘原子仅被 $\dots\dots M_2$ 游离基拉走，实际上生成聚合物末端碘键 $\dots\dots M_2 I$ ，而该单体 M_2 生成末端碘键，其碘原子具有与键合在该碘化合物上的碘原子实际上相同的链转移活性。

4. 根据权利要求1的制法，该单体 M_1 的共聚反应率 r_1 大于该单体 M_2 的反应率 r_2 ， r_1 大于1而小于100，最好是大于5而小于30，而 r_2 实际上是零。

5. 根据权利要求1的制法，其中该单体 M_2 是一种 α -烯烃。

6. 根据权利要求1的制法，其中该单体 M_1 是可以游离基聚合不饱和烃。

7. 根据权利要求1的制法，其中该单体 M_1 是丙烯酸不饱和化合物。

8. 根据权利要求1的制法，其中该碘化合物是含氟碘化合物。

9. 根据权利要求 1 的制法，其中该碘化合物是低分子量的全氟化烷基碘。

10. 根据权利要求 1 的制法，其中该碘化合物是含碘的氟聚合物。

11. 根据权利要求 1 的制法，它还包括将所生成的聚合物中的末端碳-碘键转变为碳-氢键这一步骤。

说 明 书

制备聚合物的方法

本发明涉及制备至少含一条聚合链的聚合物的新颖方法。

具体地说，本发明涉及一种聚合方法，虽然反应机理本质上是游离基聚合，但该聚合方法明显地是活性聚合，此外本发明还涉及制备嵌段聚合物的更好的方法。

更详尽地说，本发明涉及一种制备聚合物的方法，而该聚合物能用于改善烃聚合物对于含氟聚合物表面的粘附性；涉及聚合物合金的相容促进剂，而该聚合物合金含有烃聚合物及含氟聚合物；涉及含氟漆的分散剂；涉及电子照相术的载体；涉及色调粒子的静电荷调节剂及熔融粘接防止剂；在烃聚合物链是亲水性时，还涉及含氟表面活性剂，氟碳基人造血的乳化剂或分散剂。

日本专利公告 No. 4728 / 1983 和美国专利 No. 4158678 公开了一种合成嵌段聚合物的方法，该方法利用碘化合物碳——碘键的断裂生成碳游离基，并使可进行游离基聚合的单体接着进行游离基聚合。

在上述制法中，因为当想使烃单体与含氟碘聚合物进行聚合时，单一的烃单体自身聚合了，因此不可能使烃单体有效地聚合。

此外，因为在所生成的聚合物中端部的碳——碘键是不稳定的，所以在某些应用中需要用能形成稳定键的其它元素将端部的碘进行置换，迄今，在使端部碘稳定化的反应中，需要用大量的过氧化物。

本发明的一个目的是提供能解决常用制法中上述问题的一种制备聚合物的方法。

本发明的另一目的是提供一种制备聚合物的方法，其中，上述单体在高效下即高的碘键合率下进行聚合。

本发明的一个方面是为了改进在日本专利公告 No. 4 7 2 8 / 1 9 8 3 中所公开的聚合方法。

根据本发明，提供了一种制备聚合物的方法，它包括在游离基产生源和碘化合物存在下，使至少一种单体 M_1 产生聚合，而该单体 M_1 的碳原子与构成所说碘化合物的碳-碘键的碘原子之间有一个可游离基聚合的不饱和键，聚合使得在碳原子和碘原子之间至少生成一条聚合物链，在聚合反应中，反应是在单体 M_2 存在下进行的，单体 M_2 与单体 M_1 不相同，与单体 M_1 相比，它具有更大的与由该碘化合物的碳-碘键断裂所产生的碳游离基的加成反应活性。

图 1 是比较实施例 1 中制备的聚合物的红外光谱。

图 2 是实施例 1 中制备的聚合物的红外光谱。

图 3 是实施例 3 中制备的聚合物的红外光谱。

图 4 是实施例 5 中制备的聚合物的红外光谱。

图 5 和图 6 是实施例 7 中制备的两个聚合物的红外光谱。

图 7 是实施例 8 中制备的聚合物的红外光谱。

图 8 是表示实施例 10 中所测定的接触角的图。

图 9 是表示实施例 11 中所测定的水表面张力的图。

当用游离基使一种单体例如乙烯烃类单体聚合时，而该游离基是碘化合物的端部碳-碘键断裂而产生的，如果烯类单体与碳游离基的反应活性低，则烯类单体的加成反应难于进行，这就是说，难于形成

键合到碘残基（从碘化合物除去碘原子后所形成的残基）上的聚合物，甚至是在烯烃单体存在下由碘化合物生成游离基时也如此。

作为对比，当使用与由碘化合物所产生的游离基有更高反应活性的不饱和化合物时，即使用的不饱和化合物 M_2 （如乙烯或其他 α -烯烃）可与含氟乙烯单体 M_1 （如四氟乙烯或氯三氟乙烯）进行交替共聚（即 $r_1 \cong r_2 \cong 0$ ）时，单体 M_2 容易被加成到由碘化合物生成的游离基上。

因为大多数所用的可游离基聚合单体如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈，与由碘化合物得到的碳游离基之间的反应活性非常低，故能生成每种单体的均聚物，但难于使它们之间的一种与由碘化合物得来的游离基产生聚合。

在由碘化物得来的游离基存在下，当使用与这种碳游离基有高反应活性的不饱和化合物（单体 M_2 ）以及与这种碳游离基有低反应活性的可游离基聚合的烃类乙烯单体的混合物时，单体 M_2 键合到碳游离基上，然后，含有烃类乙烯单体和不饱和化合物单体 M_2 的烃聚合物链因游离基聚合而增长，生成包含烃聚合物链的聚合物。

在这种情况下，烃单体 M_1 与不饱和化合物 M_2 的端部游离基共聚，即 r_1 / r_2 不等于0是必要的。此外，为了使烃聚合物链段中含有大量所要的烃类乙烯单体，最好是 $r_1 \gg r_2 \cong 0$ 。

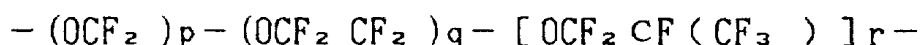
当增长中的聚合物端部碳游离基甩掉从其它碘化合物分子来的碘原子时，如果甩掉是在链端完成的（ r_1 / r_1 不是0，而且 r_1 / r_2 也不是0），即聚合物末端是通过甩掉碘原子而中止，以生成 $---M_2-I$ 末端的，也就是，如果 $---M_2-I$ 型端基的末端碘原子是易于游离基链转移的，则烃聚合物链以与活性聚合相同的方式增长。

用于本发明的碘化合物是这样一种化合物，在其上至少键合有一个碘原子并且被稳定至如此程度，在聚合条件下通过付反应不会使它丧失作用，而且不像包含碘原子的键，任何这种键合在游离基的进攻下不会断裂。这类碘化合物可含有一个氟原子。此外，此碘化合物除含有碳、碘和氢元素外，可含有一种元素例如氟。另外，此碘化合物可含有一个官能基，例如 $-O-$ ， $-S-$ ， R_fN- （式中 R_f 是多氟烷基）， $-COOH$ ， SO_3H ， PO_3OH ，等等。

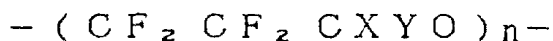
一般来说，此碘化合物不仅包括低分子量化合物，也包括分子量为 2,000,000 或小一点的聚合碘化物，它可如此制得：含碘原子不饱和化合物的聚合或共聚；聚碘化氟烃的偶联；含活性原子或活性原子团聚合物的碘化；在碘 I_2 存在下在易于发生链转移反应而成聚合物的聚合体系中聚合；或者，在碘或易于放出碘原子化合物例如 KI 或 ROI （式中 R 是一烷基）的存在下，聚合构成聚合物链的单体。

聚合物链碘化物的具体例子是含氟碘化物，例如由下列单体按上述聚合制得的含碘均聚物或共聚物：四氟乙烯，三氟乙烯，偏二氟乙烯，氟乙烯，氯三氟乙烯，六氟丙烯，五氟丙烯，全氟环丁烯，全氟（亚甲基环丙烷），全氟丙二烯，全氟苯乙烯，全氟乙烯基醚（例如全氟甲基乙烯基醚），全氟丙烯酸，全氟醋酸乙烯酯，全氟（3-乙烯基氧代丙酸），全氟[2-(2-氟磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚]，以及聚氟二烯。其他例子是由至少一个这种可游离基聚合氟烯烃与至少一个烃单体构成的含氟共聚物，而这种烃单体与这些氟烯烃通过共聚可形成合适的聚合物链。这种烃单体的例子为乙烯， α -烯烃（例如丙烯，丁烯，等等），羧酸乙烯酯（例如醋酸乙烯酯，等等），乙烯基

醚（例如甲基乙烯基醚，等等），以及羧酸芳基酯（例如醋酸芳基酯，等等）。此外，聚合物链碘化物别的例子是含有通式为



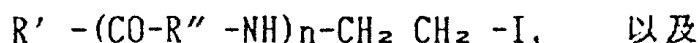
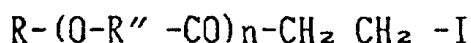
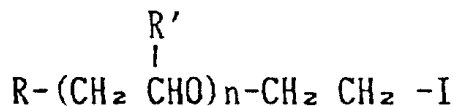
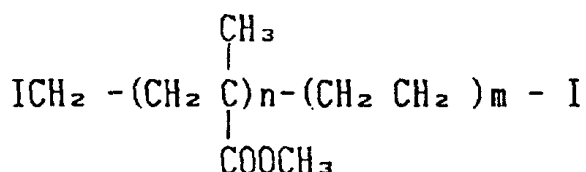
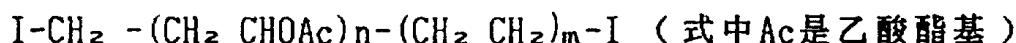
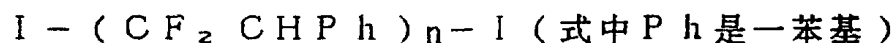
链的含碘化合物，式中p、q、r分别是0或一正数，而且至少它们之一不是0；或者含有通式为：

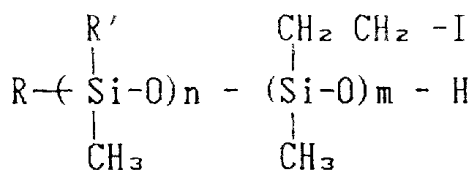


链的含碘化合物，式中n是一正数，而X和Y分别是氟原子或氢原子。

当然，根据本发明制得的聚合物可用作碘化合物。用本发明的方法在碘化合物存在下所制得的所有聚合物链碘化物均可用作烃碘化合物，具体例子是乙/丙橡胶和聚丁二烯，在其中碘键合到分子的末端。此外，下列的碘化合物也可使用：

基于聚烯烃、聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯或硅酮的聚合物碘化物，例如：





低分子量碘化合物的具体例子是含氟化合物如一碘全氟甲烷，一碘全氟乙烷，一碘全氟丙烷，一碘全氟丁烷 [例如 2-碘全氟丁烷，1-碘全氟(1,1-二甲基乙烷)，等等]，一碘全氟戊烷 [例如 1-碘全氟(4-甲基丁烷)，等等]，1-碘全氟正壬烷，一碘全氟环丁烷，2-碘全氟(1-环丁基)-乙烷，一碘全氟环己烷，一碘三氟环丁烷，一碘二氟甲烷，一碘一氟甲烷，2-碘-1-氢全氟乙烷，3-碘-1-氢全氟丙烷，一碘一氟二氟甲烷，一碘二氟一氟甲烷，2-碘-1,2-二氟-1,1,2-三氟乙烷，4-碘-1,2-二氟全氟丁烷，6-碘-1,2-二氟全氟己烷，4-碘-1,2,4-三氟全氟丁烷，1-碘-2,2-二氢全氟丙烷，1-碘-2-氢全氟丙烷，一碘三氟乙烷，3-碘全氟丙-1-烯，4-碘全氟戊烯-1，4-碘-5-氟全氟戊-1-烯，2-碘全氟(1-环丁烯基)乙烷，1,3-二碘全氟-正丙烷，1,4-二碘全氟-正丁烷，1,3-二碘-2-氟全氟-正-丙烷，1,5-二碘-2,4-二氟全氟-正-丙烷，1,7-二碘全氟-正-辛烷，1-碘全氟癸烷，1,12-二碘全氟十二烷，1,16-二碘全氟十六烷，1,2-二(碘二氟甲基)-全氟环丁烷，2-碘-1,1,1-三氟乙烷，1-碘-1-氢全氟(2-甲基乙烷)，2-碘-2,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷，2-碘-2-氟-1,1,1-三氟乙烷，2-碘-2-氟-1,1,1-三氟乙烷，2-碘-全氟乙基全氟乙烯基醚，2-碘全氟乙基全氟异丙基醚，3-碘-2-氟全氟丁基全氟甲基醚，3-碘-4-氟全氟丁酸，

碘五氟环己烷，1，4-二碘四氟环己烷，以及1，4-二(碘二氟甲基)四氟环己烷。其他具体例子是烃碘化物，例如 CH_3I ， CH_2I_2 ， CHI_3 ， $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ， $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，碘苯，1，4-二碘苯，1，4-二(碘代甲基)苯。碘化合物并不限于上述化合物。

单体 M_1 的具体例子是丙烯酸类不饱和化合物，例如丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸2-羟乙酯，丙烯酸2-乙基己酯，甲基丙烯酸钾，甲基丙烯酸环己酯，甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯，甲基丙烯酸硬脂酯，甲基丙烯酸2-羟乙酯，甲基丙烯酸2-羟丙酯，甲基丙烯酸乙烯酯，甲基丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酰胺，丙烯醛，甲基丙烯酰胺，甲基丙烯醛，丙烯腈，甲基丙烯腈，苯乙烯，甲基苯乙烯，氯代苯乙烯，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，戊酸乙烯酯，氯乙烯，乙烯基三氯硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲基硅烷，丁二烯，异戊二烯，氯丁二烯，马来酸，马来酰亚胺，马来酸甲酯，马来酸乙酯，马来酸丙酯，马来酸丁酯，马来酸钙，马来酸烯丙酯，马来酸2-乙基己酯，马来酸辛酯，马来酰肼，马来酸酐，富马酸，富马酸甲酯，富马酸乙酯，富马酸丙酯，富马酸丁酯，富马酸钠，富马腈，以及富马酰氯。

含氟单体 M_1 的具体例子是四氟乙烯、三氟乙烯，偏二氟乙烯，氟乙烯，氯三氟乙烯，六氟丙烯，五氟丙烯，全氟环丁烯，全氟(亚甲基环丙烷)，全氟丙二烯，三氟苯乙烯，全氟苯乙烯，全氟乙烯基醚[例如全氟(甲基乙烯基醚)，全氟(乙基乙烯基醚)，全氟(丙基

乙烯基醚)，等等]，全氟丙烯酸，全氟乙烯基醋酸，全氟（3-乙
 烯基氧-丙酸），全氟[2-（2-氟磺酰基乙氧基）丙基乙烯基醚]，
 α -氟代丙烯酸， α -氟代丙烯酸甲酯， α -氟代丙烯酸乙酯， α -
 氟代丙烯酸苯酯，3,3,4,4,4-五氟代丁-1-烯，3,3,
 3-三氟丙烯，3,3,4,4,5,5,5-七氟戊-1-烯，聚氟二烯，等等。

单体M₂的具体例子是乙烯，其他 α -烯烃（例如丙烯，丁烯，
 异丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，等等），乙烯基醚（例如甲基乙
 烯基醚，乙基乙烯基醚，丙基乙烯基醚，等等），烯丙酯（例如醋酸
 烯丙酯，丙酸烯丙酯，丁酸烯丙酯，等等），以及乙烯基硅烷（例如
 乙烯基三甲基硅烷，乙烯基三乙基硅烷，乙烯基三苯基硅烷，乙烯基
 三氯硅烷，等等）。它们之中 α -烯烃是优选的。

这些例子并不限制本发明的范围。在这些单体能满足本发明所确
 立条件的前提下，作为单体M₁例子的乙烯类单体可用作单体M₂，
 或者，作为单体M₂例子的乙烯类单体可用作单体M₁。

根据本发明的制法，不但可以制造含一条聚合物链的聚合物，而且
 可以制造至少含两条不同聚合物链的嵌段聚合物。这里术语“不同聚合
 物链”在于表示，虽然单体种类是相同的，但两条聚合物链之间所有的
 组成单体是不同的，而且两种或多种单体的比例和/或它们的键合
 顺序是不同的。

在本发明中，碘键合率（IBR）以由烯类单体加成所得的聚合
 物对于碘化物已断裂碳-碘键的比例，按下面公式来计算：

$$\text{IBR}(\%) = \frac{\text{断裂开的并起聚合作用的碳 - 碘键数目}}{\text{碘化合物分子的碳 - 碘键数目}} \times 100$$

因为基于聚合物 [它由使用 $F(CF_2 CF_2 CF_2 O)_n-CF_2 CF_2 I$ 制得] 端部碘键的红外光谱中的峰出现在 920 cm^{-1} 附近, 所以聚合反应后的 I B R 可用下式计算:

$$\frac{(\text{反应前在}925\text{cm}^{-1}\text{处的吸收峰高})-(\text{反应后在}925\text{cm}^{-1}\text{处的吸收峰高})}{\text{反应前在}925\text{cm}^{-1}\text{处的吸收峰高}} \times 100$$

此外, 在 $^{19}\text{F} - \text{NMR}$ 谱中, 因为基于 $-OCF_2 CF_2 I$ 的化学位移出现在 -12.5 ppm 附近, 所以可以从这一化学位移来计算 I B R。从实施例的结果可以明白, I B R 的计算值实际上与真实值相同。

当不使用单体 M_2 时, I B R 受到 M_1 单体类型的巨大影响, 一般来说是被大大降低了。I B R 降低的程度不能被足够地补偿, 甚至当聚合温度和 / 或单体浓度都被选择得有利于碘化合物的链转移反应, 即选择高的反应温度和低的单体浓度 (因为这种反应条件有利于碘化合物的链转移反应) 时, 也是如此。当单体 M_2 与单体 M_1 合用时, 仅加若干摩尔的单体 M_2 , 即能使得 I B R 增加 50% 甚至更大, 这取决于单体 M_2 的种类, 而且当单体 M_2 浓度增大时, I B R 增大至约 100%。这是本发明的最明显作用之一。

本发明制得的聚合物的分子量为 4,000,000 或小些, 一般来说为 1000 至 4,000,000。

如果保留在所制得聚合物端部的碳-碘键易于被热和光引起断裂, 则碘原子易于放出。那么一些缺点将会出现, 例如聚合物将变劣或带色, 或者, 与该聚合物接触的材料将被侵蚀。为防止这些缺点, 最好将末端碘原子用能与碳生成稳定键合的其他元素进行置换。在这种置

换反应中，在含有易于进行游离基链转移成份（例如异戊烷，甲苯、四氯化碳等等）的化合物存在下，用热、光或游离基引发剂使聚合物的末端碳—碘键断裂，以形成末端碳游离基。然后，从含有易于进行游离基链转移成分的化合物中，末端碳游离基甩掉一个氢原子或一个氯原子，于是形成一个末端碳—氢或碳—氯键。在这种处理中，最好使用一种能捕集所释出碘的化合物（例如亚硫酸钠等等）。

本发明将用下面的实施例和比较例进行解释，而这些实施例和比较例并不限制本发明。

比较例 1

在一个压力釜中，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2I$ （ n 平均值：27.4，平均分子量：约4800）（5.0克）和丙烯酸甲酯（MA）（5.0克）溶解于1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷（R-113）（30毫升）中。然后，加入偶氮二异丁腈（AIBN）（ 6.4×10^{-3} 克）。冷却后，用氮气将气氛进行彻底置换。之后，用氮气将气氛增压至1.0公斤/厘米²表压，在搅拌下将混合物加热至70℃，并使之聚合5小时。聚合结束后，打开压力釜，将内容物在40℃真空蒸馏，以除去溶剂及残留的单体，产量测得为9.7克。所得聚合物为两个分开的部分，即透明油状部分和白色树脂部分。

测定该油状物部分的红外光谱。如图1所示，仅观察到基于全氟聚醚的峰，但未观察到基于poly-MA（聚丙烯酸甲酯）的峰，基于端基— CF_2-I 的 920 cm^{-1} 峰仍保持与反应前的同样强度。此外，测定了白色树脂部分的红外光谱。仅观察到基于poly-MA的峰。由此可清楚知道，当仅使用MA时，仅生成MA的均聚物，而不生成带全

氟聚醚链的嵌段共聚物。

实施例 1

在一压力釜中，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2I$ (n 平均值： 27.4 ，平均分子量：约 4800) (20.0 克) 和 MA (20.0 克) 溶于 $R-113$ (120 毫升) 中。然后加入 $AIBN$ (1.69×10^{-2} 克)。首先用氮气然后用乙烯气将气氛彻底置换。之后于 $70^\circ C$ 用乙烯气体把气氛增压至 14.8 公斤/厘米² 表压，混合物在 $70^\circ C$ 聚合 5 小时，然后加入 $AIBN$ (1.6×10^{-2} 克) 和 MA (20.0 克)，并继续聚合 9 小时，反应结束后打开压力釜。虽然所得 $poly-MA$ 有少量粘附在压力釜的壁上，但大部分 $poly-MA$ 分散在 $R-113$ 中。把内容物在 $40^\circ C$ 真空干燥后，测得产物的产量为 56.2 克。观察到油状物部分和树脂部分并未分离。

将所得的聚合物再分散和溶解在 $R-113$ 中，并用玻璃过滤器进行过滤。在 $40^\circ C$ 将滤液真空干燥，得到油腻状聚合物。测定了此聚合物的红外光谱。如图 2 所示，除了基于全氟聚醚的峰外，也在 2800 cm^{-1} 、 1730 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} 等处观察到基于 MA 和乙烯的共聚物的峰。在 920 cm^{-1} 处的峰已完全消失，因此 IBR 是 100% 。

从这一结果可以看出， $MA-乙烯$ 无规共聚物链与全氟聚醚链之间生成了共价键，因此该聚合物溶解于 $R-113$ 并包含在滤液中。

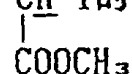
实施例 2

在一个压力釜中，将 $n-C_8H_{17}I$ (1.3 克) 和 MA (15.0 克) 溶在 $R-113$ (100 毫升) 中，然后加入 $AIBN$ (9.3×10^{-3} 克)，首先用氮气然后用乙烯气体把气氛进行彻底置换，然

后在 70 °C 用乙烯气体把气氛增压至 30.0 公斤 / 厘米² 表压。混合物在 70 °C 聚合 8 小时。之后，打开压力釜。内容物在 40 °C 真空干燥后。测得产物的产量为 4.9 克。

把 R-113 加至所得的聚合物中，于是生成 R-113 可溶解部分和 R-113 不可溶解部分，测定两部分的每一种 ¹H-NMR 和 ¹⁹F-NMR。在其 ¹⁹F-NMR 中，溶解部分和不溶解部分均有一个基于 -CF₂-CH₂- 的位于 36 ppm (外标为三氟醋酸) 的峰，它表示的是氟碳链与烃链之间的共价键。此外，测定了烃链段的组成以及分子量 (作为一个整体)。此结果示于表 1。从表 1 可以明白，几乎所有的烃链均含有 MA 单元。

虽然在这两部分的 ¹H-NMR 中，在 3.0 ppm 处都观察到了基于 -CH₂-CH₂-I 的峰，但未观察到基于 -CH₂-CH(I)- 的峰。由



此可以看出，烃链段端部都是用乙烯单元 (-CH₂-CH₂-I) 封端的。R-113 溶解部分中比不溶解部分中含有较高的乙烯含量，因为在氟碳链单元和端部碘之中引入了大量的乙烯。

表 1

	乙烯单元 (%摩尔)	MA 单元 (%摩尔)	分子量
R-113 可溶部分	22	78	1160
R-113 不溶部分	13	87	2030

比较例 2

在一个压力釜中，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2I$ (平均分子量：约 4800) (7.1 克) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) (7.1 克) 溶解在全氟代苯 (20 毫升) 中，然后加入 AIBN (2.02×10^{-2} 克)，用氮气将气氛完全置换，然后用氮气增压至约 1 公斤/厘米² 表压，在搅拌下将混合物加热至 80 °C，然后聚合 5 小时。聚合反应结束后，打开压力釜并把内容物在 40 °C 真空干燥，测得产量为 12.1 克，所得的聚合物分为两部分，即透明油状物部分和白色树脂部分。

油状物部分和树脂部分每一个都测定红外光谱，在油状物部分仅观察到了基于全氟聚醚的峰，而在树脂部分仅观察到了基于 poly-MMA 的峰，透明油状部分在 920 cm^{-1} 处有一个峰，它的强度与聚合前一样，业已发现，当单独使用 MMA 时，生成了 MMA 的均聚物，而未生成与全氟聚醚的嵌段共聚物。

实施例 3

在一个压力釜中，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2I$ (平均分子量：约 4800) (15.0 克) 和 MMA (15.0 克) 溶于 R-113 (90 毫升) 中，然后加入 AIBN (9.6×10^{-3} 克)。首先用氮气然后用乙烯气把气氛彻底置换，之后，在 70 °C 用乙烯气体把气氛增压至 32.0 公斤/厘米² 表压。此混合物在 70 °C 进行聚合。根据聚合过程中的消耗情况，加入 MMA (总量 45.2 克) 和 AIBN (总量为 2.91×10^{-2} 克)。聚合 45 小时后，打开压力釜，虽然一小部分产物粘附在压力釜的壁上，但所得的 poly-MMA 仍分散在 R-113 中。当内容物在 40 °C 真空干燥后，测得产物的

产量为 80.3 克，未观察到有油状物部分从树脂部分分离出来。

将所得聚合物再分散和溶解在 R-113 中，并用玻璃过滤器进行过滤。在 40 °C 将滤液进行真空干燥，得一油腻状聚合物，测定此聚合物的红外光谱，如图 3 所示，除了基于全氟聚醚的峰之外，在 2800 cm^{-1} ， 1730 cm^{-1} ， 1480 cm^{-1} ， 1440 cm^{-1} 等处观察到了基于 MMA 与乙烯共聚物的峰。在 930 cm^{-1} 处的峰完全消失了，因此嵌段率 (IBR) 为 100%。

由这一结果可知，MMA-乙烯无规共聚物链与全氟聚醚链之间形成共价键，因此聚合物溶于 R-113 之中并含在滤液中。

实施例 4

在一个压力釜中，装入基于偏二氟乙烯(VdF) / 六氟丙烯 (HFP) / 四氟乙烯 (TFE) (摩尔比: 55 / 19 / 26) 的碘双封端的橡胶 (平均分子量: 18000) 分散液 (300 克) (固体含量: 6% 重量)，然后，加入 MMA (0.7 克)，全氟辛酸铵盐 (1.5 克) 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ (5.96×10^{-2} 克)。首先用氮气然后用乙烯把气氛彻底置换。在 140 °C 用乙烯把气氛增压至 27.0 公斤 / 厘米² 表压。然后在 140 °C 继续聚合 30 小时，同时连续加入 MMA (总量 44.8 克)。而 MMA 是用氮气彻底鼓泡的。聚合结束后，用钾明矾将产物凝结，并进行 GPC (凝胶渗透色谱)。业已发现，聚合前的橡胶状聚合物的数均分子量为 18000，分子量分布为 1.29，而聚合后的树脂状聚合物的数均分子量为 28000，分子量分布为 1.28。这表明，分子量分布未起变化，仅是分子量增大了。这说明，利用封端碳游离基 (它由位于含氟聚合物键端的碳-碘键断裂而生成)，MMA 与乙烯单体产生了加成聚合，而且键断

裂和单体加成再次发生，甚至当聚合物端部通过拉走碘原子而由碘原子封端时，也是如此，因此聚合是活性进行的。

实施例 5

在一个压力釜内，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2I$ (平均分子量：约 4800) (5.0 克)、MA (2.0 克) 和 1-己烯 (4.6 克) 溶于 R-113 (30 毫升) 中，然后加入 AIBN (9.7×10^{-3} 克)，用氮气把气氛彻底置换，然后用氮气增压至 1 公斤/厘米² 表压。加热至 70 °C 后，混合物进行 7.9 小时的聚合，聚合结束后，内容物在 40 °C 真空干燥，测得产物的产量为 5.9 克。

虽然因为终端碘原子的放出使得聚合物是棕色的，但它是高度透明的油腻状聚合物。测定聚合物的红外光谱，如图 4 所示。观察到基于全氟聚醚链的峰和基于烃聚合物链 (MA 与 1-己烯的无规聚合物链) 的峰，基于 $-CF_2-I$ 的在 920 cm^{-1} 处的峰完全消失了，即 I B R 是 100%。

此外，测定此聚合物的 NMR 谱，在 $^{19}\text{F}-\text{NMR}$ 谱中，在大约 40 ppm 处 (外标为三氟醋酸) 有一个基于 $-CF_2-CF_2-$ 的峰，这证明氟碳链和烃链之间有一个共价键。而 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 谱表明，在烃链中 MA 单元与 1-己烯单元的比值为 62 : 38 (摩尔比)，而且所含有 MA 单元数比所含的 1-己烯单元数大。观察到了在约 4.4 ppm 处基于 $-CH_2-\underline{CH}(COOCH_3)-I$ 的峰和在约 3.2 ppm 处基于 $-CH_2-\underline{CH}(C_4H_9)-I$ 的峰。

上述结果表明，聚合生成了一种嵌段聚合物，后者含有全氟聚醚链和共聚物链，而此共聚物链含有 MA 和 1-己烯，而且含 MA 的量

较大。

实验证实，通过加入一定量的1-己烯，可以控制聚合物中MA与1-己烯的比值。

实施例 6

在一个压力釜内，将基于VdF/HFP/TFE（摩尔比：52/21/27）的碘双封端液态橡胶（25.0克）、MA（24.4克）以及1-己烯（25.0克）溶于R-113（150毫升）中，然后加入AIBN（ 6.42×10^{-2} 克）。用氮气把气氮彻底置换，然后用氮气增压至约1公斤/厘米²表压，将混合物加热至70℃。在聚合过程中把单体和引发剂[MA（总量42.2克）、1-己烯（总量26.8克）以及AIBN（总量0.14克）]加入的同时进行聚合，聚合结束后，打开压力釜，聚合前溶于溶剂的聚合物生成均匀的透明溶液，而聚合后则变成不透明的溶液，将内容物在40℃真空干燥，得到高度透明的树脂状聚合物。用所得聚合物进行GPC分析，也用聚合反应引发8小时后所取样的聚合物进行GPC分析。结果示于表1。结果表明，虽然聚合后分子量至少为聚合前的两倍，但分子量分布几乎不变，这证明在含氟聚合物链端，碳-碘键断裂，由碳游离基进行活性聚合，也证明生成了含有含氟聚合物链和烃聚合物链的嵌段聚合物。

表 2

	M _n	M _w	M _w /M _n
反应前	4 2 0 0	5 2 0 0	1 . 2 3
反应 8 小时后	6 5 0 0	8 2 0 0	1 . 2 5
反应 1 6 小时后	8 5 0 0	1 1 3 0 0	1 . 3 2

实施例 7

在一个压力釜内，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2I$ (n 平均值：20，平均分子量：约3700) (40.0克)，丙烯酸(AA) (22.5克)以及1-己烯(26.3克)溶于R-113 (240毫升)中。然后加入AIBN (7.59×10^{-2} 克)，用氮气把气氛彻底置换，并用氮气增压至1公斤/厘米²表压，搅拌下加热至70℃后，将混合物进行聚合8.0小时，聚合结束后打开压力釜。内容物在40℃真空干燥，测得产物的产量为54.56克。

测定聚合物的红外光谱，如图5所示，除了基于全氟聚醚链的峰之外，还在 3100 cm^{-1} 、 1710 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 等处观察到了基于AA与1-己烯共聚物的峰。在 920 cm^{-1} 处的峰完全消失了。

当所得的聚合物用R-113萃取时，不溶部分是粉末状聚合物。将此粉末状聚合物(2.0克)分散于水(100毫升)中，然后加

入 NaOH 以调节 pH 值至 7。整个体系的粘度增大，而且由不透明状态变为透明状态。

将此聚合物进行干燥并测定其红外光谱。如图 6 所示，除了基于全氟聚醚链的峰外，还在 3350 cm^{-1} ， 2900 cm^{-1} ， 1560 cm^{-1} 等处观察到了基于丙烯酸钠 (AANa) 与 1-己烯的共聚物的峰。在 920 cm^{-1} 处未观察到峰。此外，测定了这一聚合物的 NMR 谱。在 ^{19}F -NMR 谱中，在 39 ppm 处观察到了基于 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 的峰。 ^1H -NMR 谱表明，在烃链段中，AANa 单元对 1-己烯单元的比值为 7.5 : 2.4 (摩尔比)，而且 AANa 的含量比 1-己烯大。上述结果表明，聚合反应生成了水溶含氟嵌段共聚物，后者含有全氟聚醚链和烃聚合物链，而烃聚合物链含有 AANa 单元和 1-己烯单元。

实验证明，加入一定量的 1-己烯，可以控制聚合物中 AA 对 1-己烯的比值。

本实施例中的 IBR 用下面的方法进行测定：

因为在红外光谱中，在 1100 cm^{-1} 处的峰 (可能是基于全氟聚醚中的醚键) 在聚合前后均不变化，因此这个峰可考虑作为标准。

反应之前，碘封端的全氟聚醚在 1100 cm^{-1} 处的吸光度为 1.434 $[= \ln (75.5 / 18)]$ ，在 920 cm^{-1} 处的吸光度为 0.158 $[= \ln (82 / 70)]$ 。

反应之后，在红外光谱中，在 1100 cm^{-1} 处的吸光度为 1.609 $[= \ln (77.5 / 15.5)]$ ，在 920 cm^{-1} 处的吸光度为 0.065 $[= \ln (79.5 / 74.5)]$ 。

因此，反应之后未反应的端部碳—碘键比例如下计算：

$$\frac{\text{反应后的碳—碘键数}}{\text{反应前的碳—碘键数}} = \frac{\text{反应后在 } 920 \text{ cm}^{-1} \text{ 处的峰的强度}}{\text{反应前在 } 920 \text{ cm}^{-1} \text{ 处的峰的强度}}$$

$$= \frac{\text{反应后在 } 920 \text{ cm}^{-1} \text{ 处的峰的吸光度}}{\text{反应后在 } 1100 \text{ cm}^{-1} \text{ 处的峰的吸光度}} \div \frac{\text{反应前在 } 920 \text{ cm}^{-1} \text{ 处的峰的吸光度}}{\text{反应后在 } 1100 \text{ cm}^{-1} \text{ 处的峰的吸光度}}$$

$$= \frac{|\ln(79.5/74.5)|}{|\ln(77.5/15.5)|} \div \frac{|\ln(82/70)|}{|\ln(75.5/18)|} = \frac{|0.065|}{|1.609|} \div \frac{|0.158|}{|1.434|} = 0.37$$

因为发生了反应，在 920 cm^{-1} 处的峰的比值降低了，即因为发生了反应，与烃链段连接的碳—碘键的比值，即 I B R，经计算为 $(1 - 0.37) \times 100 = 63\%$ 。

比较例 3

在一个耐压 Pyrex 釜内，将 $F(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2I$ （平均分子量：约 4800）（5.0 克）和丙烯腈（AN）（4.2 克）溶于 R-113（30 毫升）中。然后将溶在水（5 毫升）中的亚硫酸钠（0.10 克）溶液加入。用氮气将气氛彻底置换。然后用氮气增压至 1 公斤/厘米² 表压。在用紫外线辐照下使混合物在 70°C 聚合 8 小时。聚合结束后，打开压力釜。取出内容物并在 40°C 真空干燥，测得产量为 9.1 克。但从所得树脂状聚合物中析出了油状物部分。

测定了所析出的油状物部分的红外光谱。仅观察到基于全氟聚醚的峰，但很难观察到基于poly-AN链的峰。聚合后的在 920 cm^{-1} 处的峰强度与聚合前的几乎一样。

测定了树脂状部分的红外光谱，仅观察到基于poly-AN的峰，但未观察到基于全氟聚醚链的峰。结果表明，当仅用AN时，仅生成AN的均聚物，但不生成带全氟聚醚链的嵌段共聚物。

实施例 8

在一个耐压石英釜内，将 $F(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ （平均分子量：）（3.0克），AN（1.3克），以及1-己烯（4.6克）溶在R-113（30毫升）之中。然后加入亚硫酸钠（0.1克）在水（5毫升）中的溶液。用氮气将气氛彻底置换，然后用氮气增压至约1公斤/厘米²表压。在紫外光照射下使混合物在70℃聚合8.0小时（紫外光中波长不大于240纳米的紫外光被用滤光镜片滤去）。聚合结束后，内容物在40℃真空干燥，得到稍不透光的油状聚合物，测得产物的产量为5.4克。

测定所得聚合物的红外光谱，除了观察到基于全氟聚醚的峰之外，还在 2900 cm^{-1} 、 2250 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} 等处观察到基于含AN和1-己烯单元的烃无规聚合物的峰，在 920 cm^{-1} 处的峰完全消失了。此外，测定聚合物的NMR谱，在 ^{19}F -NMR谱中，在38 ppm（外标为三氯醋酸）处观察到了基于 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 的峰。 ^1H -NMR谱表明，在烃链中AN单元与1-己烯单元的比值为39:61（摩尔比）。

这证实，聚合反应产生了含全氟聚醚链和烃聚合物链的嵌段共聚物，而此烃聚合物链则含有AN单元及1-己烯单元。

实验证实，通过加入一定数量的 1 - 己烯可以控制聚合物中 A N 对 1 - 己烯的比值。

实施例 9

在一个耐压Pyrex釜内，将实施例 5 制备的具有端部碘键的嵌段共聚物(2.5克) 和异戊烯(3.0克) 溶于R-113(15毫升)。然后加入亚硫酸钠(0.1克) 在水(5毫升) 中的溶液。用氮气把气氛彻底置换,然后用氮气增压至约 1 公斤/厘米² 表压。在紫外光辐照下，在 70 °C 使聚合物端基稳定化 8 . 0 小时。稳定化结束后，用水洗涤内容物，然后将此在 R - 1 1 3 中的溶液在 40 °C 进行真空干燥。所得聚合物是油腻的和高度透明的。做元素分析，聚合物的碘含量不大于 0 . 0 1 % 重量，而且可利用这一反应从聚合物中把碘除去。甚至在空气中把聚合物置于阳光下，聚合物也不变成棕色。该反应生成一种嵌段聚合物，其端部已被氢所稳定。

实施例 10

将实施例 1 和 3 所制得的 R - 1 1 3 可溶部分的每一种（即一种含全氟聚醚链和烃聚合物链的嵌段聚合物，其烃聚合物链含有大量的 M A 单元；以及一种含全氟聚醚链和烃聚合物链的嵌段共聚物，其烃聚合物链含有大量 M M A 单元）以不同比率加至 poly-MMA（分子量：约 600,000）的 4% 丙酮溶液中。

当 Poly-MMA 和嵌段 poly-MMA 均匀地分散和溶解于丙酮之后，将此溶液倒在玻璃板上，并使丙酮挥发，得一均匀的高度透明而又平滑的膜。将油滴或水滴滴在此膜上以测定接触角。结果示于图 8。

这一结果表明，当基于 M A 及基于 M M A 的嵌段共聚物对 poly-M M A 的比值增大时，接触角也增大了。但当此比值达到某一值时，

接触角不再增大。这可能是因为嵌段共聚物赋予此膜以良好的排水性和排油性的缘故，因为由于烃聚合物链与poly-MMA和全氟聚醚链的相容性，烃聚合物链进入了poly-MMA相，而烃聚合物链是嵌段聚合物的其他组分，出现在膜的表面部分（固着效应）。

在与上述嵌段聚合物相同的方式中，将全氟聚醚（分子量：约4500）与poly-MMA在丙酮溶剂中进行混合，并倒在玻璃板上。全氟聚醚漂浮在poly-MMA上，因而不能得到含有含氟聚合物链的均匀膜。

实施例 1 1

将实施例 7 制备的、含有全氟聚醚链和烃聚合物链的嵌段聚合物以不同比例加至水中以测定表面张力，而该烃聚合物链含有大量的丙烯酸单元，结果示于图 9 中。

结果表明，当嵌段聚合物在水溶液中的含量增大时，表面张力降至 35 达因/厘米。图 9 表明，临界胶束浓度为约 1×10^{-3} 摩尔/升。

由此证明，含柔顺氟聚合物链和水溶烃聚合物链的嵌段聚合物有效地降低了水的表面张力。



图 1

图 2

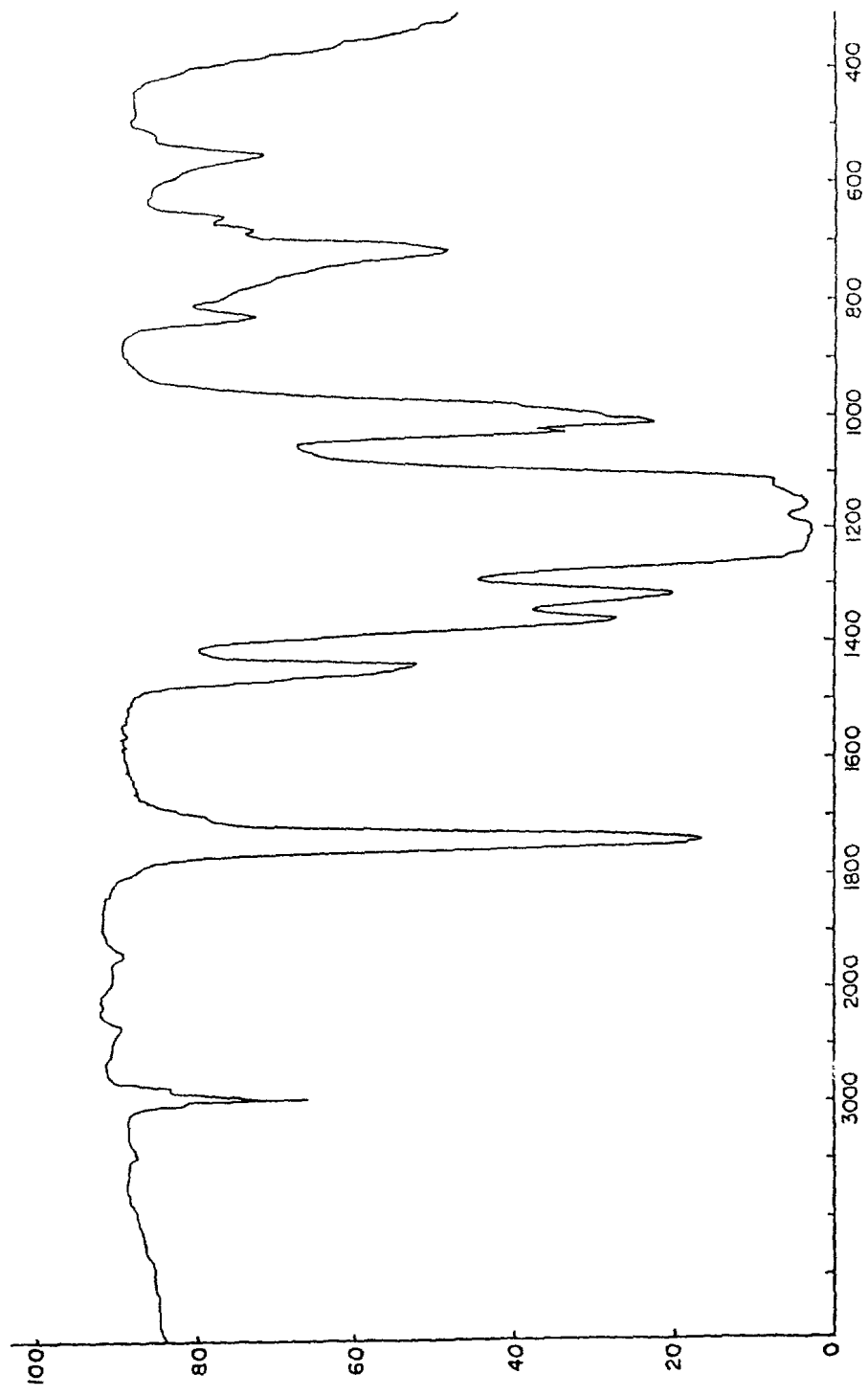


图 3

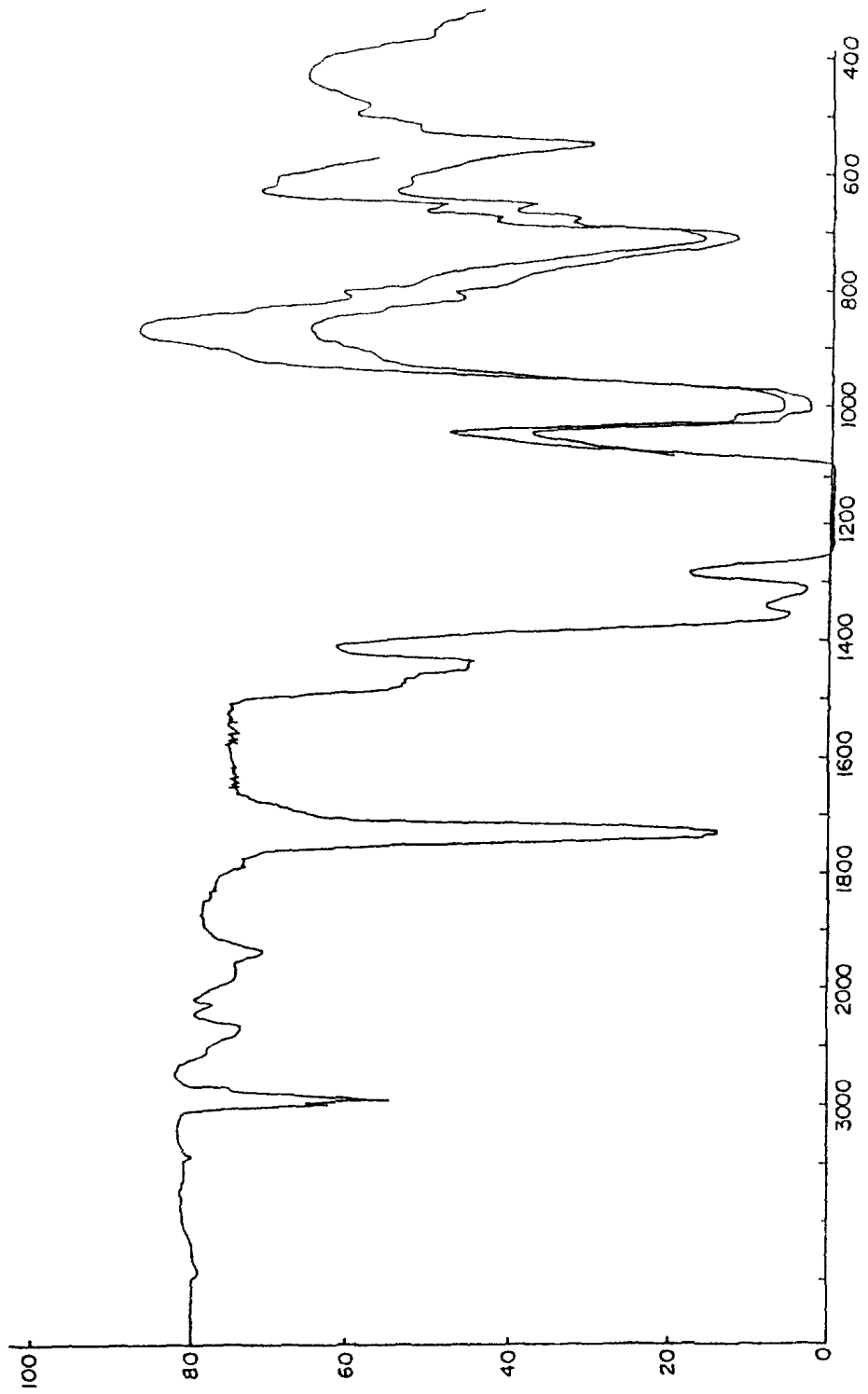


图 4

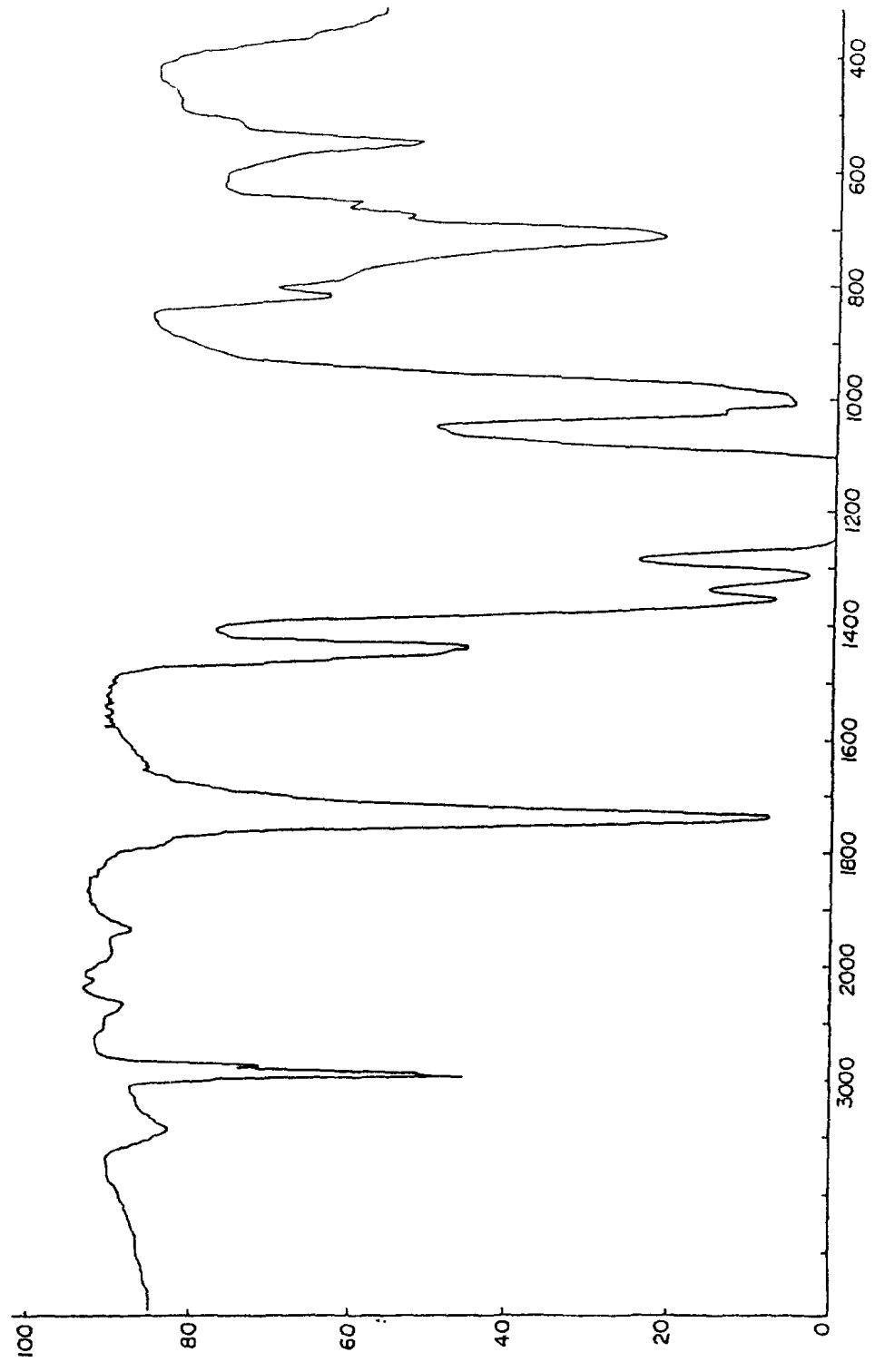


图 5

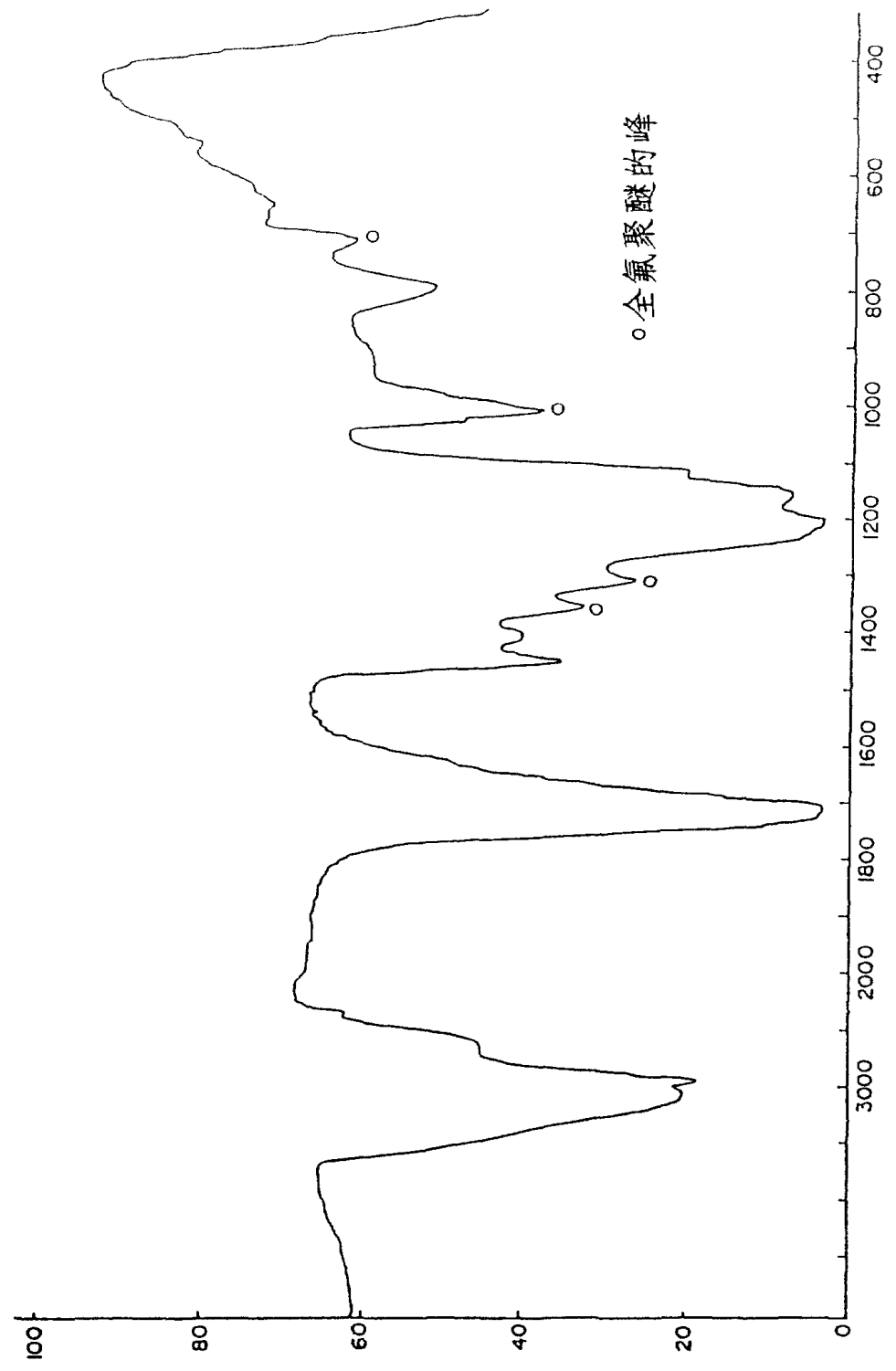


图 6

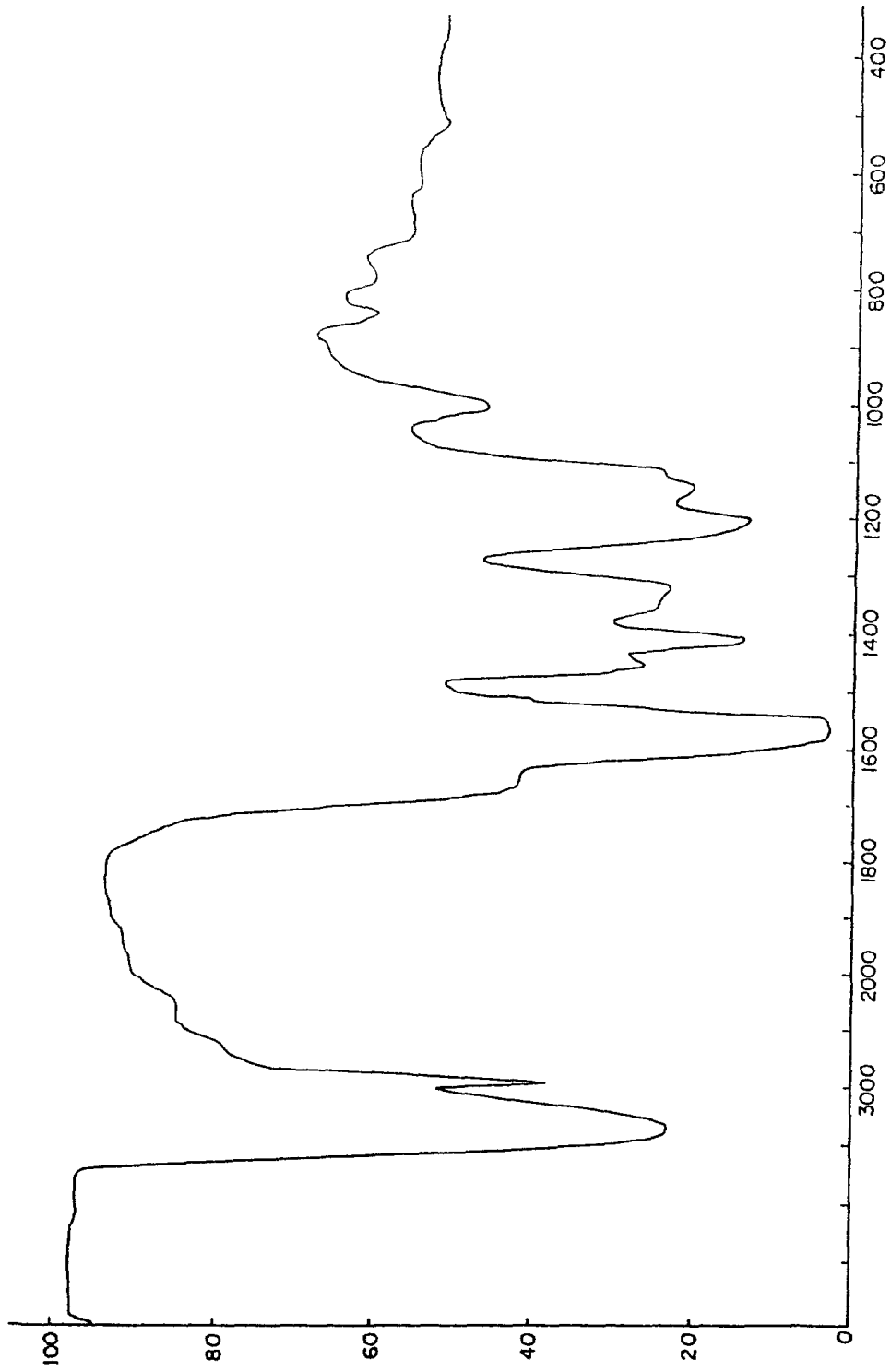


图 7

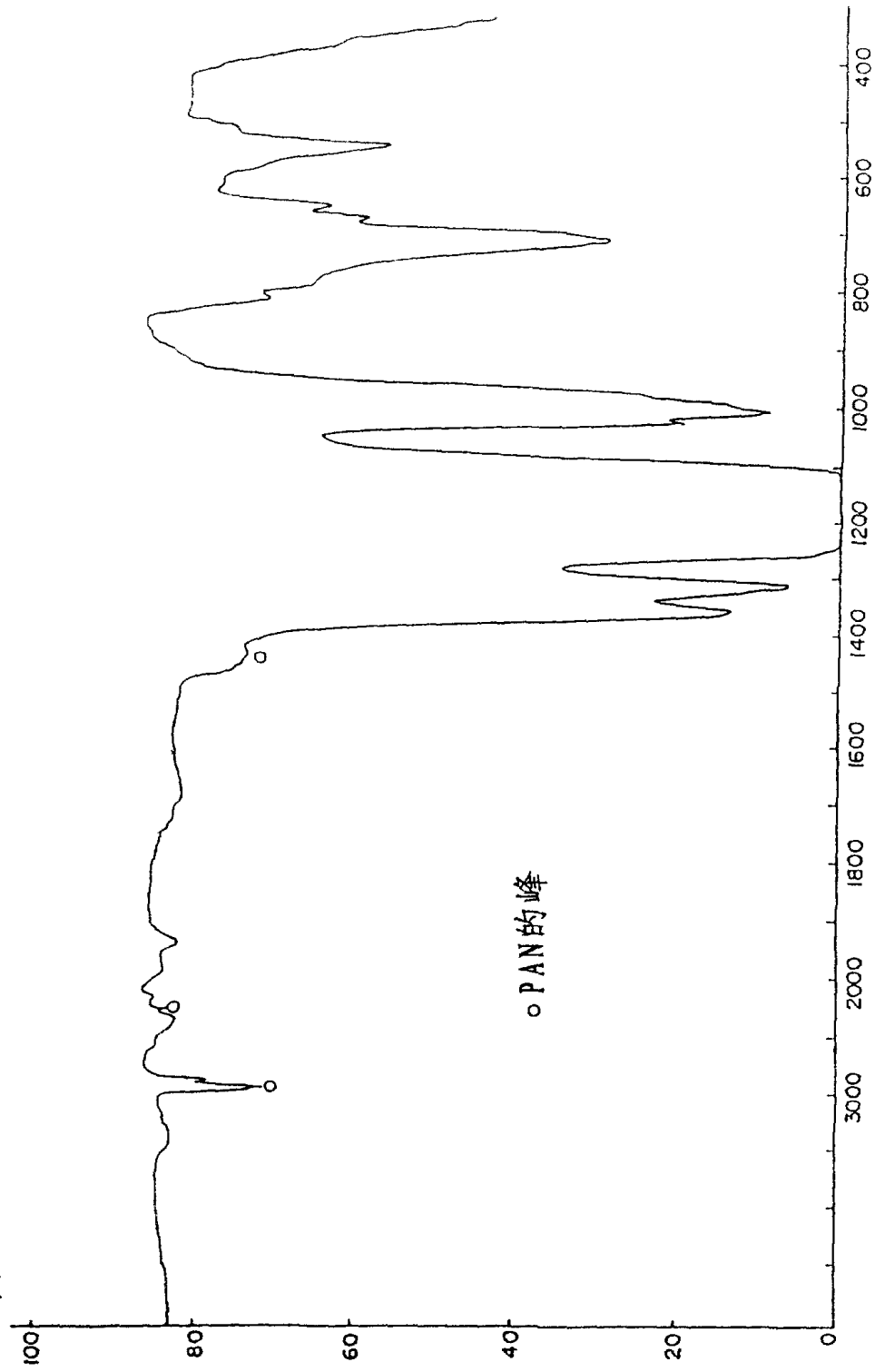


图 8

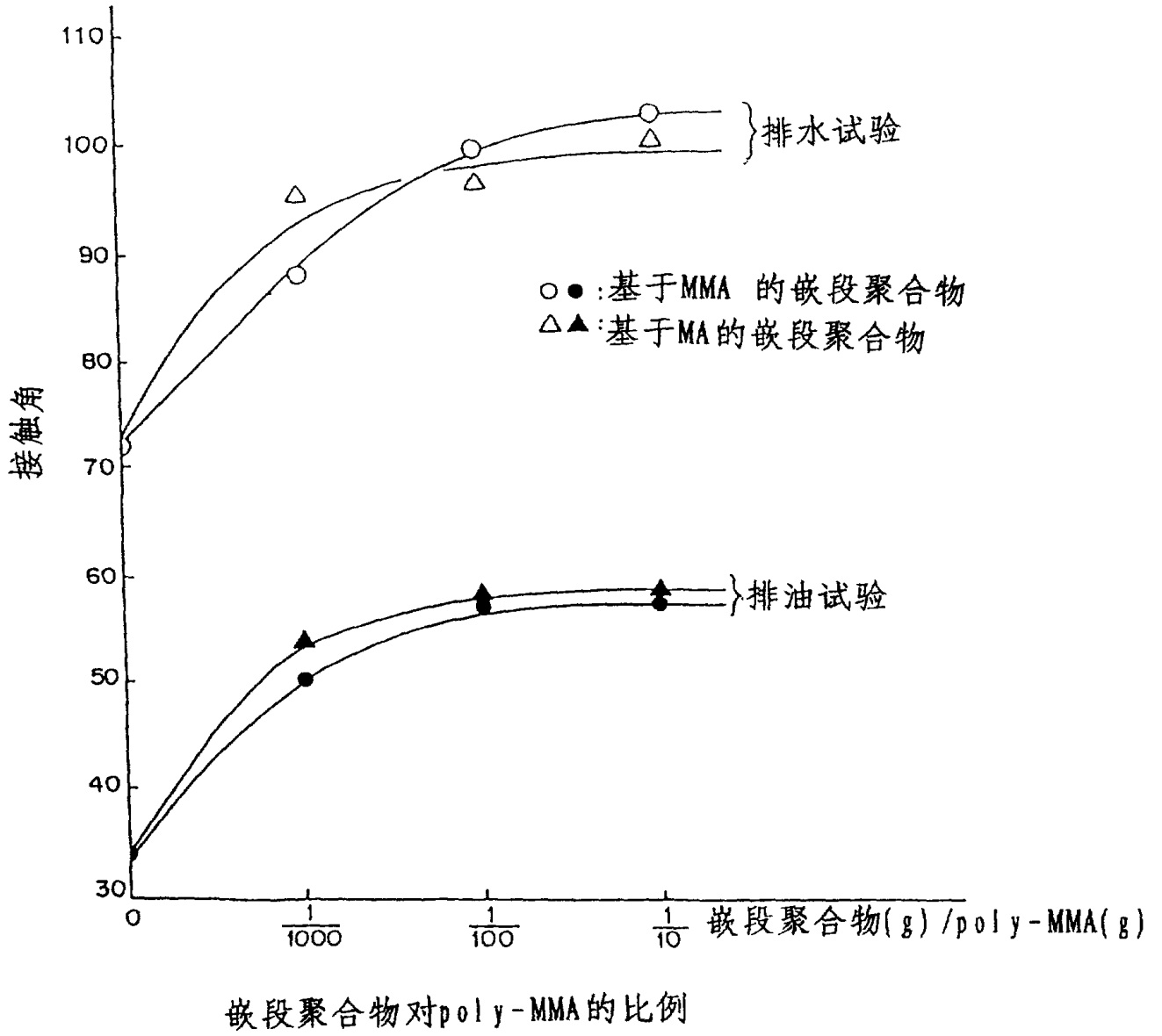


图 9

