



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116217841 A

(43) 申请公布日 2023.06.06

(21) 申请号 202310109541.7

C08L 53/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.08

(71) 申请人 中国科学院成都有机化学有限公司

地址 610000 四川省成都市天府新区兴隆  
街道鹿溪口北路519号

申请人 西华大学

(72) 发明人 郑朝晖 向洋洋 邓瑾妮 潘毅

肖航

(74) 专利代理机构 成都睿道专利代理事务所

(普通合伙) 51217

专利代理师 贺理兴

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

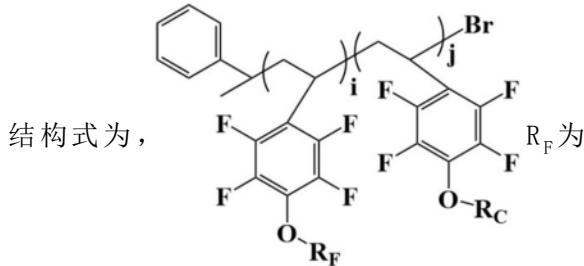
(54) 发明名称

一种含氟嵌段共聚物及其制备方法

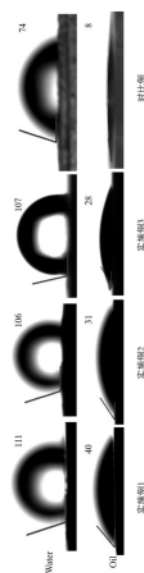
于成型加工工艺时表现出更好的防污持久性。

(57) 摘要

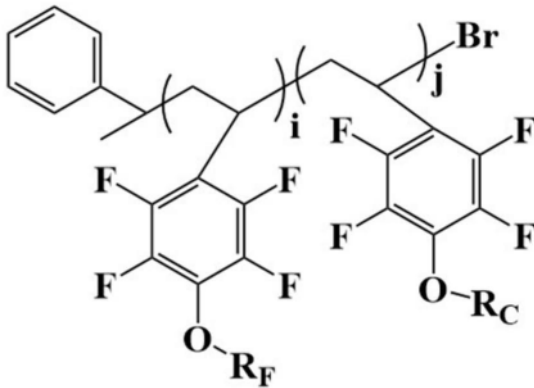
本发明涉及含氟添加剂技术领域,公开了含氟嵌段共聚物及其制备方法,含氟嵌段共聚物的



$CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n-$ ,  $m$  是 1~7 的奇数,  $n$  是 1~3 的整数;  $R_C$  为  $CH_3(CH_2)_k-$ ,  $k$  是 4~12 的整数; 其中  $i$ :  $j=0.5\sim 2$ ,  $i$  与  $j$  的取值范围为 10~100 的整数。本发明提供的含氟嵌段嵌段共聚物,热分解温度可达 330~400℃,在高温加工过程中表现出良好的热稳定性;本发明可以与通用塑料(聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等)共混加工且产物相容性良好,在保证力学性能的同时,共混材料的拒水、拒油性能都有提升。且相较于涂层工艺,本发明在用



1. 一种含氟嵌段共聚物,其特征在于,结构式为:



$R_F$ 为 $CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n-$ ,  $m$ 是1~7的奇数,  $n$ 是1~3的整数;

$R_C$ 为 $CH_3(CH_2)_k-$ ,  $k$ 是4~12的整数;

其中 $i:j=0.5\sim 2$ ,  $i$ 与 $j$ 的取值范围为10~100的整数。

2. 根据权利要求1所述的含氟嵌段共聚物,其特征在于,

$R_F$ 为 $CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n-$ ,  $m$ 是3~5的奇数,  $n$ 是1~3的整数;

$R_C$ 为 $CH_3(CH_2)_k-$ ,  $k$ 是5~9的整数;

其中 $i:j=1\sim 1.5$ ,  $i$ 与 $j$ 的取值范围为10~50的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的含氟嵌段共聚物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1在反应体系中, PFS与全氟取代乙醇反应得到第一改性单体, PFS与长链烷基乙醇反应得到第二改性单体;

S2在反应体系中, 第一改性单体经原子转移自由基活性聚合得到大分子引发剂;

S3大分子引发剂与第二改性单体经聚合, 得到含氟嵌段聚合物。

4. 根据权利要求3所述的含氟嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于, 反应体系中包括碱, 碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的含氟嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于, S1中, 反应温度为 $-10\sim 30^\circ C$ , 反应时间为3~30h。

6. 根据权利要求3至5中任意一项所述的含氟嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于,

S1中, 第一反应单体、第二反应单体均是通过PFS的4-位亲和取代合成的;

PFS与全氟取代乙醇的物质的量比例1~1.5:1; PFS与长链烷基乙醇的物质的量比例1~1.5:1。

7. 根据权利要求3所述的含氟嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于,

S2中, 引发剂为苯乙基溴, 催化剂包括溴化亚铜、2,2-联吡啶中的至少一种。

8. 根据权利要求4所述的含氟嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于,

S2中, 苯乙基溴、溴化亚铜和2,2-联吡啶的物质的量比为1:1:3; 和/或, 反应温度为 $100\sim 120^\circ C$ , 反应时间为15~30h。

9. 根据权利要求3至5、7、8中任意一项所述的含氟嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于,

S3中, 包括催化剂, 催化剂包括溴化亚铜、2,2-联吡啶中的至少一种; 溴化亚铜、2,2-联吡啶、大分子引发剂、第二改性单体的物质的量为1:1:1~3:200~350。

10. 根据权利要求9所述的含氟嵌段共聚物的制备方法,其特征在于,  
S3中,反应温度为100~120°C,反应时间为15~30h。

## 一种含氟嵌段共聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含氟添加剂技术领域,具体地说,涉及一种含氟嵌段共聚物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 含氟聚合物因具有高的耐热性、耐化学性,抗老化性,疏油疏水性以及优异的惰性在设计具有特殊功能、特定化学和物理性能的材料时,而具有突出的地位。同时由于氟元素的低极化率、强电负性和高的C-F键能(540kJ/mol)使得含氟聚合物在很多性能上优于其他聚合物,从而被广泛应用于石油化工、航空航天、汽车、纺织工业以及医用材料等领域。

[0003] 目前,研究者们获得疏水疏油材料主要是通过涂层工艺对材料表面进行功能化,即在材料表面覆盖一层低表面能树脂,以赋予材料表面疏水疏油性能来达到防污等效果。在这些疏水疏油材料中,含氟聚合物因为具有良好的疏水疏油性能,因而多作为涂层在各个领域应用。但含氟涂料的低表面能性质导致了它与基材的附着力较差,在长时间使用过程中或受到外力摩擦时就很容易自行脱落。

[0004] 当前提高含氟涂层与基材附着力的方法有多层涂覆法、化学共混法及制备含氟自分层涂料等,自分层涂料是将两种或两种不相容的聚合物共混涂覆后,在成膜过程中自发产生相分离形成连续的多涂层体系,但自分层涂层与基材之间主要通过渗透结合,作用力弱,高分子链段之间缠结作用极少,在长时间的使用或受到摩擦作用后,依旧容易从主材上脱落。

[0005] 因此可以通过共混的方式,在材料成型的过程中引入低表面能的含氟聚合物。通过成型工艺直接融合的方式能够极大提高含氟涂料与基材之间的作用力,同时熔融过程有利于含氟材料自发向材料表面迁移,确保材料长效的防污效果。为了满足材料成型中的加工需求,所引入的含氟聚合物应具有良好的加工结构,高温不分解,不发生交联,有良好的流变性能。而当前在含氟涂料中应用比较广泛的含氟丙烯酸酯类聚合物,因为其分子结构中含有酯键,易在高温条件下降解,同时含氟聚合物由于其低表面能,在与其他聚合物共混时发生微相分离,造成材料力学性能严重受损;从而使得其难以满足前述的加工需求。

### 发明内容

[0006] <本发明解决的技术问题>

[0007] 用以解决当前的含氟材料存在的高温条件下易分解,难以满足材料成型的加工需求。

[0008] <本发明采用的技术方案>

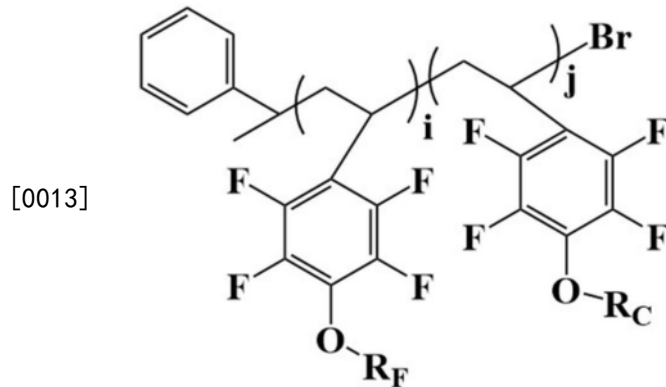
[0009] 针对上述的技术问题,本发明的目的在于提供一种含氟嵌段共聚物及其制备方法。

[0010] 本发明利用五氟苯乙烯接枝长氟烷基和长链烷基结构分别合成两种改性单体,制备得到的含氟嵌段共聚物。通过其中长氟链段在高温下自动迁移向表面富集的“自分层”效

果和长链烷基基团与基材分子缠绕的增容效果,从而获得具有良好表面性能、力学性能及加工性能的长效防污成型材料。

[0011] 具体内容如下:

[0012] 第一,本发明提供了一种含氟嵌段共聚物,结构式为:



[0014]  $R_F$ 为 $CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n$ —,  $m$ 是1~7的奇数,  $n$ 是1~3的整数;

[0015]  $R_C$ 为 $CH_3(CH_2)_k$ —,  $k$ 是4~12的整数;

[0016] 其中 $i:j=0.5\sim 2$ ,  $i$ 与 $j$ 的取值范围为10~100的整数。

[0017] 第二,本发明提供一种前述提及的含氟嵌段共聚物的制备方法,包括如下步骤:

[0018] S1在反应体系中,PFS与全氟取代乙醇反应得到第一改性单体,PFS与长链烷基乙醇反应得到第二改性单体;

[0019] S2在反应体系中,包括引发剂和催化剂,第一改性单体经原子转移自由基活性聚合得到大分子引发剂;

[0020] S3大分子引发剂与第二改性单体经聚合,得到含氟嵌段聚合物。

[0021] <本发明达到的有益效果>

[0022] (1)本发明提供的含氟嵌段嵌段共聚物,热分解温度可达330~400℃,在高温加工过程中表现出良好的热稳定性;

[0023] (2)本发明可以与通用塑料(聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等)共混加工且产物相容性良好,在保证力学性能的同时,共混材料的拒水、拒油性能都有提升。且相较于涂层工艺,本发明在用于成型加工工艺时表现出更好的防污持久性。

## 附图说明

[0024] 图1为不同含氟嵌段共聚物的核磁氢谱图;

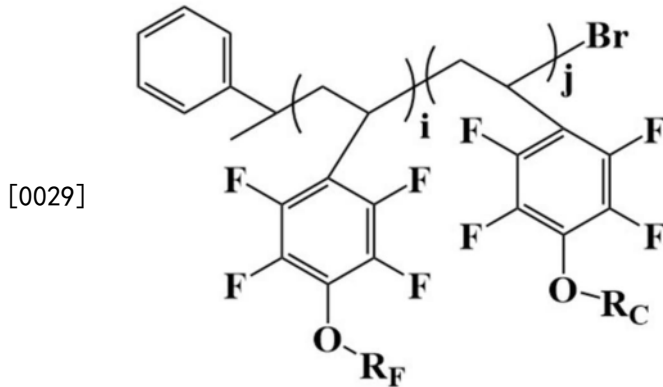
[0025] 图2为不同含氟嵌段共聚物的共混材料接触角结果图。

## 具体实施方式

[0026] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0027] <技术方案>

[0028] 第一,本发明提供了一种含氟嵌段共聚物,结构式为:



[0030]  $R_F$ 为 $CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n$ —,  $m$ 是1~7的奇数,  $n$ 是1~3的整数;

[0031]  $R_C$ 为 $CH_3(CH_2)_k$ —,  $k$ 是4~12的整数;

[0032] 其中 $i:j=0.5\sim 2$ 。

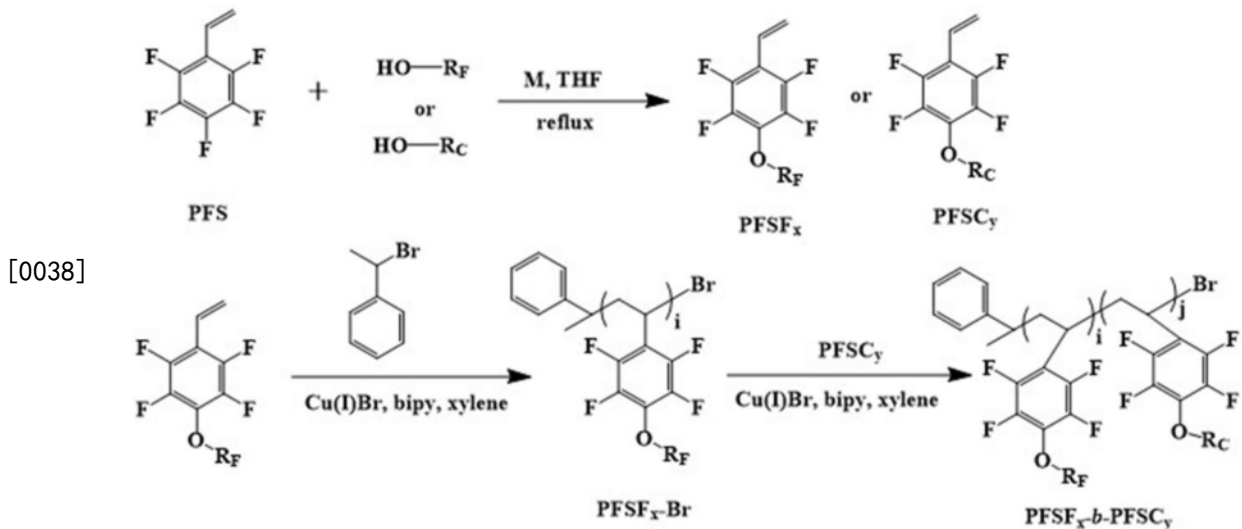
[0033] 优选地,  $R_F$ 为 $CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n$ —,  $m$ 是3~5的奇数,  $n$ 是1~3的整数;

[0034]  $R_C$ 为 $CH_3(CH_2)_k$ —,  $k$ 是5~9的整数;

[0035] 其中 $i:j=1\sim 1.5$ 。

[0036] 本发明中,  $i$ 与 $j$ 的取值范围为10~100的整数, 优选为10~50的整数。

[0037] 第二,本发明提供了一种前述提及的含氟嵌段共聚物的制备方法,其制备路线如下所示。



[0039] 制备方法的详细步骤为,

[0040] 用超干四氢呋喃(THF)作溶剂,在强碱M作用下,使PFS与全氟取代乙醇或长链烷基乙醇反应,制备含氟改性五氟苯乙烯单体( $PFSF_x$ )、长链烷基改性五氟苯乙烯单体( $PFSC_y$ );用苯乙基溴(PhEtBr)做引发剂,二甲苯(xylene)作溶剂,单体 $PFSF_x$ 在溴化亚铜( $Cu(I)Br$ )和2,2-联吡啶(bipy)的催化下通过原子转移自由基活性聚合制备大分子引发剂 $PFSF_x-Br$ ;通过 $PFSF_x-Br$ 与单体 $PFSC_y$ 的二次聚合,即得所述含氟嵌段共聚物。

[0041] 本发明中,所述单体 $PFSF_x$ 、 $PFSC_y$ 是通过PFS的4-位亲核取代合成的,其PFS与全氟取代乙醇(或长链烷基乙醇)的物质的量比例1~1.5:1;所述的反应温度在-10~30℃,反应时间为3~30h。

[0042] 本发明中,所述的强碱M选自下述至少一种:氯化钠、氯化钾和氯化钙。

[0043] 本发明中,所述的引发剂苯乙基溴(PhEBr)与溴化亚铜(Cu(I)Br)和2,2-联吡啶(bipy)的物质的量比为1:1:3;所述的反应温度为100~120℃,反应时间为15~30h。

[0044] 本发明中,Cu(I)Br、bipy、大分子引发剂PF<sub>x</sub>Br与PFSC<sub>y</sub>的物质的量比为1:1:1~3:200~350;所述的反应温度为100~120℃,反应时间为15~30h。

[0045] <实施例>

[0046] 实施例1

[0047] 在三颈烧瓶中投入PFS 5.816g (30mmol)、全氟己基乙醇7.286g (20mmol)和NaH 0.528g (22mmol)混合并溶解于60mL THF,然后使反应在0℃、N<sub>2</sub>氛围下进行19h。待反应完成将所得反应混合物浓缩除去溶剂,然后用冰水洗涤、甲基叔丁基醚萃取,用无水硫酸钠除去水分,旋干后放置于真空烘箱中干燥2h,最后得到浅黄色油状液体,为PF<sub>6</sub>。

[0048] 采用同样合成步骤,将全氟己基乙醇更改为正辛醇2.604g (20mmol)投料,得到浅黄色油状液体,为PF<sub>8</sub>。

[0049] 在高真空反应管内投入PF<sub>6</sub> 5.813g (10.80mmol)、PhEBr 0.126g (0.68mmol)、Cu(I)Br 0.097g (0.68mmol)和bipy 0.319g (2.04mmol)混合并溶解于5mL xylene中。然后使用干冰-乙醇浴,经过冷冻-真空-熔融-真空循环3次,充分排除反应管内及溶剂中溶解的氧气,使反应在110℃、氮气氛围下进行17h。反应结束后迅速冷却至室温,用四氢呋喃稀释反应混合物,然后将其缓慢倒入大量冷甲醇中沉淀。静置24h使产物PF<sub>6</sub>-Br充分析出后,弃去上清液,得黄色固体。最后将产物溶于THF中,使用透析袋(M<sub>w</sub>CO=3500)在去离子水中透析72h,充分除去产物内残留的引发剂、小分子引发剂、甲醇等杂质。透析结束后,将产物置于干燥、洁净的烧杯内,在50℃烘箱内干燥24h,除去大量水,然后将其置于50℃真空烘箱内干燥过夜,最终得到纯净的产物大分子引发剂PF<sub>6</sub>-Br。

[0050] 在高真空反应管中称取PF<sub>6</sub>-Br 1.133g (0.04mmol)、Cu(I)Br 0.006g (0.04mmol)、bipy 0.019g (0.04mmol)和PF<sub>8</sub> 3.157g (10.375mmol)混合并溶解于5mL xylene,然后使用干冰-乙醇浴,经过冷冻-真空-熔融-真空循环3次,充分排除反应管内及溶剂中溶解的氧气,使反应在110℃、氮气氛围下进行17h,最后得棕黄色固体(PF<sub>6</sub>-b-PF<sub>8</sub>),纯化后得纯净产物。

[0051] 实施例2

[0052] 在三颈烧瓶中投入PFS 5.816g (30mmol)、全氟丁基乙醇5.282g (20mmol)和NaH 0.528g (22mmol)混合并溶解于60mL THF,然后使反应在0℃、N<sub>2</sub>氛围下进行19h。待反应完成将所得反应混合物浓缩除去溶剂,然后用冰水洗涤、甲基叔丁基醚萃取,用无水硫酸钠除去水分,旋干后放置于真空烘箱中干燥2h,最后得到浅黄色油状液体,为PF<sub>4</sub>。

[0053] 采用同样合成步骤,将全氟己基乙醇更改为正辛醇2.604g (20mmol)投料,得到浅黄色油状液体,为PF<sub>8</sub>。

[0054] 在高真空反应管内投入PF<sub>4</sub> 4.754g (10.80mmol)、PhEBr 0.126g (0.68mmol)、Cu(I)Br 0.097g (0.68mmol)和bipy 0.319g (2.04mmol)混合并溶解于5mL xylene中。然后使用干冰-乙醇浴,经过冷冻-真空-熔融-真空循环3次,充分排除反应管内及溶剂中溶解的氧气,使反应在110℃、氮气氛围下进行17h。反应结束后迅速冷却至室温,用四氢呋喃稀释反应混合物,然后将其缓慢倒入大量冷甲醇中沉淀。静置24h使产物PF<sub>4</sub>-Br充分析出后,弃

去上清液,得黄色固体。最后将产物溶于THF中,使用透析袋( $M_wCO=3500$ )在去离子水中透析72h,充分除去产物内残留的引发剂、小分子引发剂、甲醇等杂质。透析结束后,将产物置于干燥、洁净的烧杯内,在50℃烘箱内干燥24h,除去大量水,然后将其置于50℃真空烘箱内干燥过夜,最终得到纯净的产物大分子引发剂PF<sub>4</sub>Br。

[0055] 在高真空反应管中称取PF<sub>4</sub>Br 0.903g (0.04mmol)、Cu(I)Br 0.006g (0.04mmol)、bipy 0.019g (0.04mmol)和PFSC<sub>8</sub> 3.157g (10.375mmol)混合并溶解于5mL xylene,然后使用干冰-乙醇浴,经过冷冻-真空-熔融-真空循环3次,充分排除反应管内及溶剂中溶解的氧气,使反应在110℃、氮气氛围下进行17h,最后得棕黄色固体(PF<sub>4</sub>-b-PFSC<sub>8</sub>),纯化后得纯净产物。

[0056] 实施例3

[0057] 在三颈烧瓶中投入PFS 5.816g (30mmol)、全氟己基乙醇7.286g (20mmol)和NaH 0.528g (22mmol)混合并溶解于60mL THF,然后使反应在0℃、N<sub>2</sub>氛围下进行19h。待反应完成将所得反应混合物浓缩除去溶剂,然后用冰水洗涤、甲基叔丁基醚萃取,用无水硫酸钠除去水分,旋干后放置于真空烘箱中干燥2h,最后得到浅黄色油状液体,为PF<sub>6</sub>。

[0058] 采用同样合成步骤,将全氟己基乙醇更改为正己醇2.044g (20mmol)投料,得到浅黄色油状液体,为PFSC<sub>6</sub>。

[0059] 在高真空反应管内投入PF<sub>6</sub> 5.813g (10.80mmol)、PhEBr 0.126g (0.68mmol)、Cu(I)Br 0.097g (0.68mmol)和bipy 0.319g (2.04mmol)混合并溶解于5mL xylene中。然后使用干冰-乙醇浴,经过冷冻-真空-熔融-真空循环3次,充分排除反应管内及溶剂中溶解的氧气,使反应在110℃、氮气氛围下进行17h。反应结束后迅速冷却至室温,用四氢呋喃稀释反应混合物,然后将其缓慢倒入大量冷甲醇中沉淀。静置24h使产物PF<sub>6</sub>Br充分析出后,弃去上清液,得黄色固体。最后将产物溶于THF中,使用透析袋( $M_wCO=3500$ )在去离子水中透析72h,充分除去产物内残留的引发剂、小分子引发剂、甲醇等杂质。透析结束后,将产物置于干燥、洁净的烧杯内,在50℃烘箱内干燥24h,除去大量水,然后将其置于50℃真空烘箱内干燥过夜,最终得到纯净的产物大分子引发剂PF<sub>6</sub>Br。

[0060] 在高真空反应管中称取PF<sub>6</sub>Br 1.133g (0.04mmol)、Cu(I)Br 0.006g (0.04mmol)、bipy 0.019g (0.04mmol)和PFSC<sub>6</sub> 2.887g (10.375mmol)混合并溶解于5mL xylene,然后使用干冰-乙醇浴,经过冷冻-真空-熔融-真空循环3次,充分排除反应管内及溶剂中溶解的氧气,使反应在110℃、氮气氛围下进行17h,最后得棕黄色固体(PF<sub>6</sub>-b-PFSC<sub>6</sub>),纯化后得纯净产物。

[0061] <试验例>

[0062] 1.核磁氢谱

[0063] 实施例1-3制备得到的产物,通过核磁氢谱测试对其进行结构确证,其核磁图谱如下图1所示。

[0064] 核磁氢谱结果显示实施例1-3在3.50-4.50ppm处出现-O-CH<sub>2</sub>-特征峰,0.75-1.40ppm出现-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-特征峰,且-HC=CH<sub>2</sub>峰( $\delta=5.65、6.05、6.60$ )消失表明实施例1~3成功合成。

[0065] 2.热稳定性能及力学性能

[0066] 对实施例1-3制备得到的产物进行热失重测试,用以表征其热稳定性,再将其分别

与聚苯乙烯(PS)共混热压(10%wt)制备成薄片,用于接触角和力学性能测试。

[0067] 实施例1-3的制备得到的产物进行热分解温度及其共混材料的接触角和力学性能结果见下表1。表1中,对比例为纯PS材料。

[0068] 表1不同含氟添加剂的热分解温度、共混材料的接触角和力学性能

样品		热分解温度, °C	水/正十二烷接触角, °	拉伸强度, MPa
[0069] 实施例	1	354	111/40	12.91
	2	371	106/31	11.76
	3	374	107/28	13.54
对比例		300	74/8	9.86

[0070] 实施例1-3制备得到的产物与PS的共混材料,于水/正十二烷接触角结果见图2。

[0071] 以上实施例与对比例的测试数据表明:对比例的热分解温度均低于实施例1-3,所述的含氟嵌段共聚物具有良好的热稳定性;对比例的水/正十二烷接触角均低于实施例1-3,表明本申请的含氟嵌段共聚物能大幅提高材料的疏水疏油性;对比例的拉伸强度均低于实施例1-3,表明本申请的含氟嵌段共聚物具有良好的相容性。

[0072] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

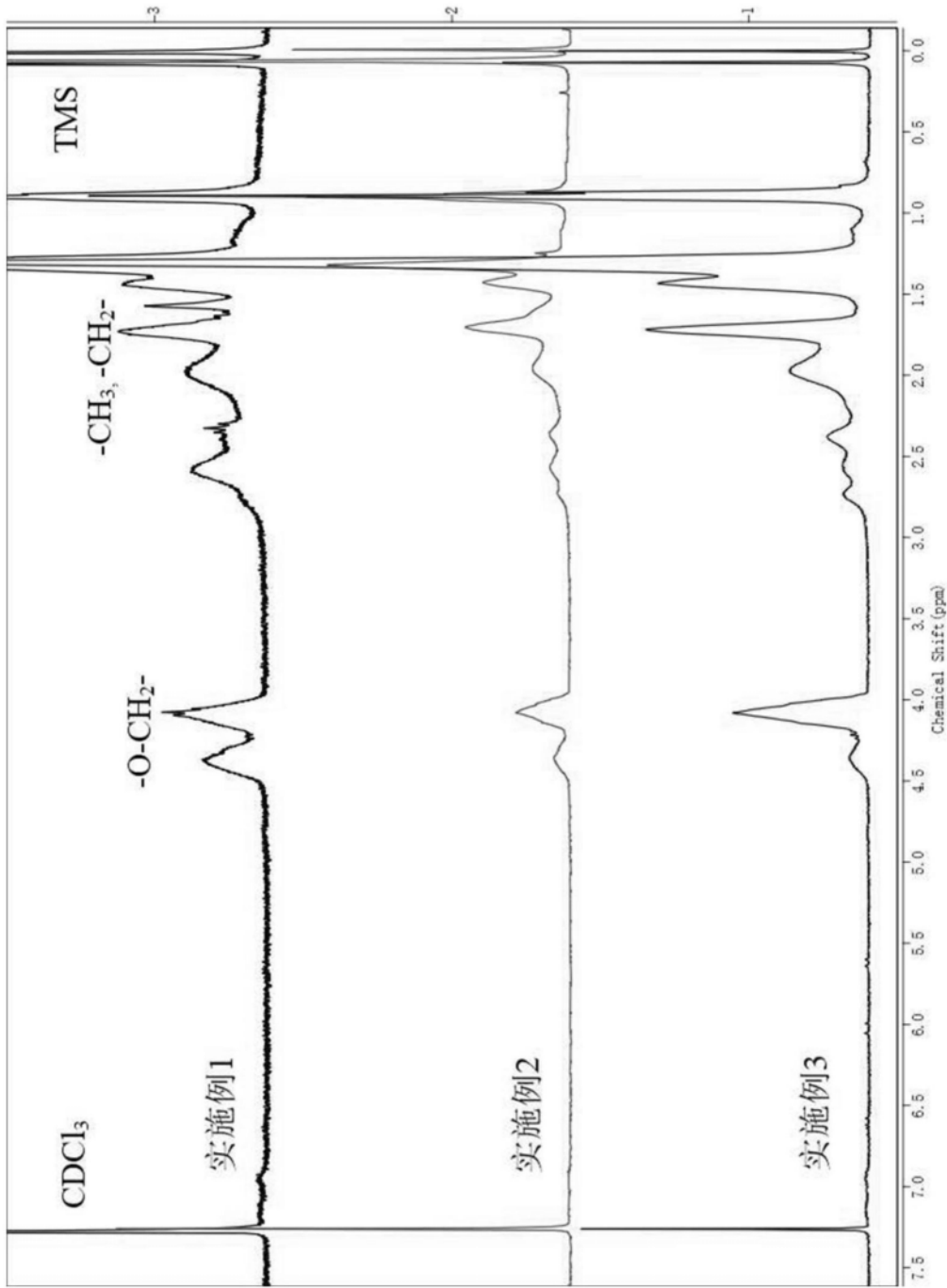


图1

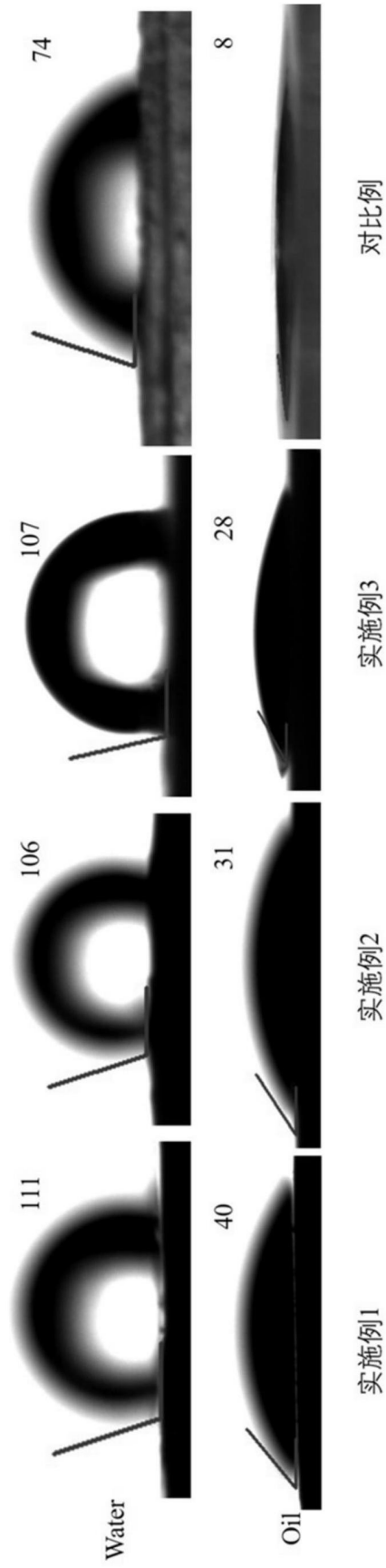


图2