[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F216/12
G02B 6/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02152206.5

[43] 公开日 2003 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 1420132A

[22] 申请日 2002.11.19 [21] 申请号 02152206.5

[30] 优先权

[32] 2001.11.19 [33] FR [31] 01/14940

[71] 申请人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 B·布特文 A·鲁索

J·-M·萨格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

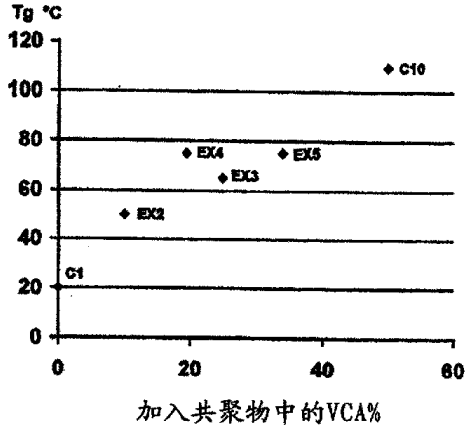
代理人 段晓玲 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 能够生产光导材料的可交联官能聚合物

[57] 摘要

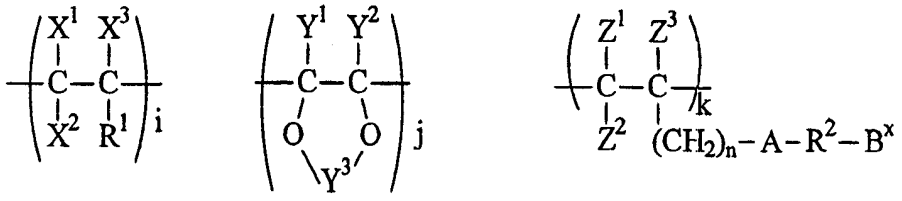
本发明的目的是一种部分氟化的聚合物，该聚合物含有三种由简单易得的工业单体得到的重复单元，它是透明的，其玻璃态转变温度高于 25℃，这种聚合物能够制造物品，特别是用在可见光或近红外波长波段的光波导或光导体的物品。 这种聚合物也可用于制造光纤。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种共聚物，其特征在于它含有至少三种具有下述通式的重复单元 P1、P2 和 P3:



P1 P2 P3

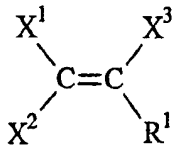
式中 X^1、X^2 和 X^3 相同或不同，选自 H、F、Cl 和 Br 原子；R^1 是 H、F、Cl 和 Br 原子或含有 1-10 个部分或全部氟化碳原子的含碳基团；Y^1 和 Y^2 相同或不同，它们或者选自 H、F、Cl 和 Br 的原子，或者选自含有 1-10 个碳原子的含碳基团；Y^3 是羰基或二价含碳基团；Z^1、Z^2 或 Z^3 相同或不同，它们是氢原子、含有 1-10 个碳原子的含碳基团；n 等于 0 或 1；A 是酯官能团、氧原子或硫原子；R^2 选自有 2-8 个碳原子的二价烃基和 2-8 个碳原子的二价含碳基团，这些基团被部分卤化；B^x 是原子、基团或官能团；i、j 和 k 相应于重复单元数;

该共聚物中 P3 单元的含量是 2-40 摩尔%，优选地 10-20 摩尔%，P1/P2 单元的摩尔比是 0.5-5.5，优选地是 1-2，所述的共聚物是透明的，具有无定形性质，玻璃态转变温度(Tg)高于 25℃。

2、根据权利要求 1 所述的共聚物，其特征在于在该共聚物中结构单元 P2 的含量是约 20-50 摩尔%时，它的 Tg 是约 60-90℃。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的共聚物，其特征在于它的分子量(Mn)是 500 至 10^5，优选地 10^3 至 10^4，更优选地 2×10^3 至 5×10^3。

4、根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物，其特征在于重复单元 P1 等于氟化烯单体 M1，或来自至少两种下述通式单体 M1 的聚合反应:

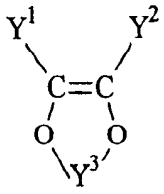


M1

式中 X^1、X^2和 X^3相同或不同，选自 H、F、Cl 和 Br 原子；R^1是 H、F、Cl 或 Br 原子或含有 1-10 个部分或全部氟化碳原子的含碳基团。

5、根据权利要求 4 所述的共聚物，其特征在于 M1 是四氟乙烯(TFE)或氯三氟乙烯(CTFE)。

6、根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物，其特征在于重复单元 P2 等于单体 M2，或来自至少两种下述通式单体 M2 的聚合反应：

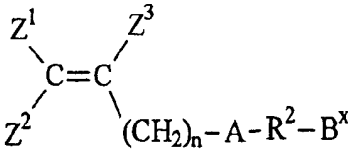


M2

式中 Y^1和 Y^2相同或不同，它们或者选自 H、F、Cl 和 Br 的原子，或者选自含有 1-10 个碳原子的含碳基团；Y^3是羰基或二价含碳基团。

7、根据权利要求 6 所述的共聚物，其特征在于 M2 是碳酸亚乙烯酯(VCA)。

8、根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物，其特征在于重复单元 P3 等于单体 M3，或来自至少两种下述通式单体 M3 的聚合反应：



M3

Z^1、Z^2和Z^3相同或不同，它们是氢原子、含有1-10个碳原子的含碳基团；n等于0或1；A是酯基团、氧原子或硫原子；R^2选自有2-8个碳原子的二价烃基和有2-8个碳原子的二价含碳基团，这些基团被部分卤化；B^X是原子、基团或官能团。

9、根据权利要求8所述的共聚物，其特征在于B^X等于B^1，它选自氯、溴、碘原子、羟基官能团和用保护基团改性的羟基官能团。

10、根据权利要求9所述的共聚物，其特征在于M3是乙二醇乙烯基醚(EGVE)或丁二醇乙烯基醚或它们的保护形式。

11、根据权利要求8所述的共聚物，其特征在于B^X基团等于光交联的B^2基团。

12、根据权利要求11所述的共聚物，其特征在于B^2基团是选自如下的基团：$-O-CO-CH=CH_2$、$-O-CO-C(CH_3)=CH_2$、$-O-CH=CH_2$和$-O-CH=CH-CH_3$(顺式和反式)。

13、使用含有根据上述权利要求中任一权利要求所述共聚物的材料制造的物品。

14、以根据权利要求1-12中任一权利要求所述共聚物为基础的光纤。

能够生产光导材料的可交联官能聚合物

技术领域

本发明的目的是用简单易得的工业单体制备的、部分氟化的透明聚合物，其玻璃态转变温度高于 25℃，这种聚合物能够制造物品，特别是用在可见光或近红外波长波段的光波导或光导体的物品。这种聚合物可用于制造光纤。

背景技术

构思一种具有制造光纤所必需性质的聚合物材料是特别有意义的。为此，应参看 Anthony R. Blythe 和 John R. Vinson(《聚合物的先进工艺学》(Polymers for advanced technologies)，第 11 卷，第 601-611 页，2000 年)中的文章“用于光纤系统中设备的聚合物材料”。

光纤实际上大部分是用二氧化硅制造的。这些光纤在生产短距离连线方面有严重缺陷。这些缺陷在于这些纤维本身之间或不同设备与这些纤维之间的连结很困难，还在于它们连结起来时，这些连结很脆弱。

为了有利于这些纤维之间的连结，曾使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制造光纤，但是这种聚合物非常强烈吸收使用光纤时所用波长的光。

人们知道用于制造光纤的以全氟化环状单体为基的全氟化聚合物。但是，合成这些全氟化环状单体是很复杂的，必须使用危险的氟化剂，这样大大限制了它们的可实现性，并且导致非常高的聚合物成本。为了使所用聚合物的量降至最低，随之成本也降至最低，曾减小纤维的直径，结果使得纤维之间的连结实施更困难。

申请 EP-A1-990 509 描述了一种使用由合成困难的丙烯酸类或二丙烯酸酯直链全氟化聚醚类的部分氟化功能性低聚物组成的丙烯酸酯树脂制造光纤的方法，这种丙烯酸酯的玻璃态转变温度(Tg)非常低和有限的交联度，因此必须添加合成也很困难的至少部分氟化的二官能或三官能丙烯酸酯活性稀释剂。

玻璃态转变温度(Tg)是这样一种温度，高于该温度则聚合物链有可能有限的移动，正如同交联度的限制一样，玻璃态转变温度的限制降低了光纤的热稳定性和机械稳定性。因此，光纤热稳定性取决于 Tg

和使用聚合物的交联度。

申请 WO 00/27782 描述了功能性低聚物，其结构是以重复单元链 $-(CF_2-CFX)-$ 为基础的，其中 X=F、Cl 或 Br，其玻璃态转变温度(Tg)是低的，接近于室温，因此在使用光纤的条件下，不能够保证充分的光学性能稳定性。

在与本申请人构思所不同的许多申请中，人们知道文献 JP-11096832，该文件描述了一种能够采用热方法交联的氯三氟乙烯/碳酸亚乙烯酯/叔-丁基烯丙基过氧碳酸酯共聚物。但是，这种热交联不能当作一种以足够交联速度使光纤成形的方法。此外，这种热交联伴随着损失一些产物质量，即气态分子脱气，这对材料的光学性能是不利的，在聚合物结构中产生微气泡。

考虑到为保证每年数百万千米光纤工业生产所必需的非常高的拉制速度，交联速度应该是很快的。在这同一申请中也描述了氯三氟乙烯/羟基乙基乙烯基醚/三乙二醇甲基乙烯基醚聚合物。

目前还没有一种聚合物能够令人满意地用于制造光纤。直到现在研制的氟化材料，特别是部分氟化材料都利用难以得到的氟化单体，这或者因其合成有许多必要的步骤，或者由于使用氟化剂，或者由于它们令人不满意的热机械性能。

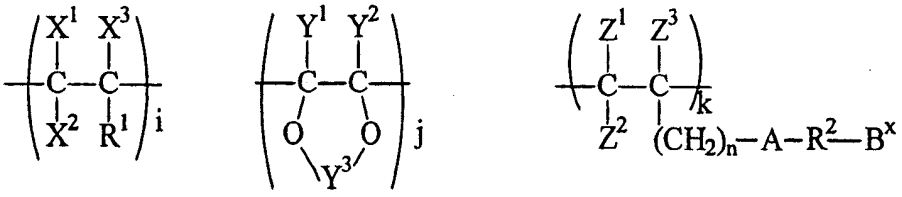
发明内容

申请人曾发现一种具有无定形性质的透明官能聚合物，它能够在紫外光下快速交联，在一般的有机溶剂中是可溶的，玻璃态转变温度高于室温，以及与现有技术相比，生产成本也合理。这种聚合物是用市场上可买到的单体经共聚合反应得到的，不需要使用在它们转变时会发生危险的反应物。

在官能聚合物中加入烯基团可随时通过在紫外光下的简单处理使其交联。

根据在该文献中描述的已知方法，在引发剂系统存在下，这种官能共聚物的交联能够制备出光学组件，如光纤。

本发明的目的是一种共聚物，它含有至少三种具有下述通式的重复单元 P1、P2 和 P3：



P1 P2 P3

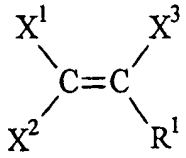
式中 X^1、X^2 和 X^3 相同或不同，选自 H、F、Cl 和 Br 原子；R^1 是 H、F、Cl 和 Br 原子或含有 1-10 个部分或全部氟化的碳原子的含碳基团；Y^1 和 Y^2 相同或不同，它们或者选自 H、F、Cl 和 Br 的原子，或者选自含有 1-10 个碳原子的含碳基团；Y^3 是羰基或二价含碳基团；Z^1、Z^2 或 Z^3 相同或不同，它们是氢原子、含有 1-10 个碳原子的含碳基团；n 等于 0 或 1；A 是酯官能团、氧原子或硫原子；R^2 选自有 2-8 个碳原子的二价烃基和有 2-8 个碳原子的二价含碳基团，这些基团被部分卤化；B^x 是原子、基团或官能团；i、j 和 k 相应于重复单元数；

该共聚物中 P3 单元的含量是 2-40 摩尔%，优选地 10-20 摩尔%，P1/P2 单元的摩尔比是 0.5-5.5，优选地是 1-2，所述的共聚物是透明的，具有无定形的性质，玻璃态转变温度(Tg)高于 25℃。

根据共聚物的一种实施方式，在该共聚物中 P2 结构单元的含量是约 20-50 摩尔%时，它的 Tg 是约 60-90℃。

根据共聚物的一种实施方式，它的分子量(Mn)是 500 至 10^5，优选地 10^3 至 10^4，更优选地 2×10^3 至 5×10^3。

根据一种共聚物的实施方式，重复单元 P1 等于氟化烯单体 M1，或来自至少两种下述通式单体 M1 的聚合反应：



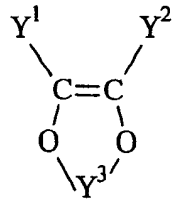
M1

式中 X^1、X^2 和 X^3 相同或不同，选自 H、F、Cl 和 Br 原子；R^1 是 H、F、Cl 和 Br 原子或含有 1-10 个部分或全部氟化碳原子的含碳基团。

根据共聚物的一种实施方式，M1 是四氟乙烯(TFE)或氯三氟乙烯

(CTFE)。

根据共聚物的一种实施方式，重复单元 P2 等于单体 M2，或来自至少两种下述通式单体 M2 的聚合反应：

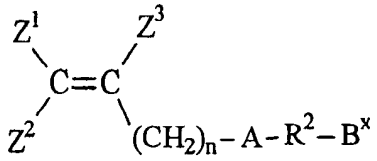


M2

式中 Y^1 和 Y^2 相同或不同，它们或者选自 H、F、Cl 和 Br 的原子，或者选自含有 1-10 个碳原子的含碳基团；Y^3 是羰基或二价含碳基团。

根据共聚物的一种实施方式，M2 是碳酸亚乙烯酯(VCA)。

根据共聚物的一种实施方式，重复单元 P3 等于单体 M3，或来自至少两种下述通式单体 M3 的聚合反应：



M3

式中 Z^1、Z^2 和 Z^3 相同或不同，它们是氢原子、含有 1-10 个碳原子的含碳基团；n 等于 0 或 1；A 是酯基团、氧原子或硫原子；R^2 选自有 2-8 个碳原子的二价烃基和有 2-8 个碳原子的二价含碳基团，这些基团被部分卤化；B^X 是原子、基团或官能团。

根据共聚物的一种实施方式，B^X 等于 B^1，它选自氯、溴、碘原子、羟基官能和用保护基团改性的羟基官能团。

根据共聚物的一种实施方式，M3 是乙二醇乙烯基醚(EGVE)或丁二醇乙烯基醚或它们的保护形式。

根据共聚物的一种实施方式，B^X 基团等于可光交联的 B^2 基团。

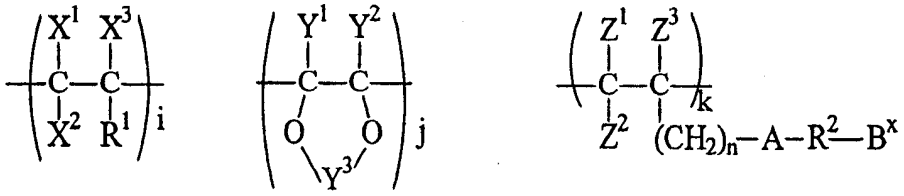
根据共聚物的一种实施方式，B^2 选自如下的基团：

$-O-CO-CH=CH_2$、$-O-CO-C(CH_3)=CH_2$、$-O-CH=CH_2$ 和 $-O-CH=CH-CH_3$(顺式和反式)。

本发明还涉及使用含有如前面所描述共聚物的材料制造的物品。

本发明还涉及以如前面所描述的共聚物为基础的光纤。

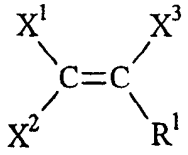
本发明的功能性共聚物是由至少三种前面指出的重复单元 P1、P2 和 P3 构成，它们来自各自单体 M1、M2 和 M3 的聚合反应。



P1 P2 P3

i、j 和 k 相应于单元的重复数。

产生重复组成部分(entité)P1 的单体 M1 是选自全部或部分氟化或氯氟化的下面表示通式的单体:

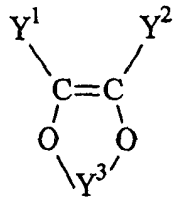


M1

式中 X^1、X^2 和 X^3 相同或不同，选自 H、F、Cl 和 Br 原子；在此情况下，R^1 可以选自 H、F、Cl 和 Br 原子或可以是含有 1-10 个部分或全部氟化碳原子的含碳基团。

重复单元 P1 可以来自一种或多种选自如前面描述的式 M1 单体。优选地，选择全氟化或氯氟化单体 M1，特别是四氟乙烯(缩写 TFE)和氯三氟乙烯(缩写 CTFE)。作为实施例，M1 还可以是一种其中 $X^1 = X^2 = X^3 = F$ 和 R^1=H 的化合物，或一种其中 $X^1 = X^2 = H$ 和 $X^3 = R^1$=F 的化合物，或一种其中 $X^1 = X^2 = X^3 = F$ 和 R^1=CF_3 的化合物。

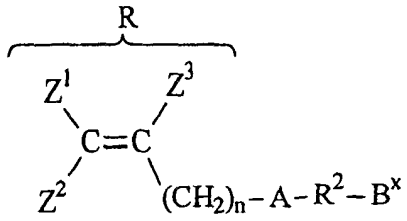
产生重复组成部分 P2 的单体 M2 是如下通式环状结构的单体:



M2

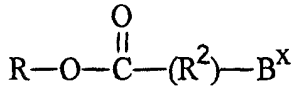
式中 Y^1 和 Y^2 相同或不同，它们或者选自包括 H、F、Cl 和 Br 的原子，或者选自含有 1-10 个碳原子的含碳基团。作为实施例，可以列举一些其中 $Y^1=Y^2=F$；$Y^1=H$ 和 $Y^2=Cl$；$Y^1=H$ 和 $Y^2=F$ 的化合物和一些其中 $Y^1=Cl$ 和 $Y^2=Cl$ 的化合物。Y^3 是羰基或者二价含碳基团，例如像：$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$和$-C(CH_3)_2-$。优选地，单体 M2 是碳酸亚乙烯酯(VCA)，其中 Y^3 是羰基，Y^1 和 Y^2 是氢原子。

重复单元 P3 来自用下述通式表示的单体 M3：

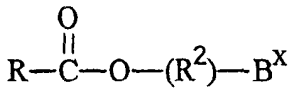


M3

式中 Z^1、Z^2 和 Z^3 相同或不同，它们是氢原子或者选自含有 1-10 个碳原子的含碳基团；n 等于 0 或 1；A 是一种酯官能团，使得 M3 相当于下述两式 M3′和 M3″中的一种：



M3′



M3″

或者选自氧和硫的原子；R^2 选自有 2-8 个碳原子二价烷基和用 F 和/或 Cl 部分卤化的有 2-8 个碳原子二价烷基基团；B^X 等于 B^1，它选自 Cl、Br、I 原子、羟基官能团和用保护基团改性的羟基官能团，保护基团例如可以是三甲基甲硅烷或萘基。

更特别地，优选的单体 M3，其中 Z^1、Z^2 和 Z^3 是氢原子，n=0，A 是

氧原子，R^2是有 2-4 个碳原子的直链烃链，以及 B^1是伯醇官能团或用如三甲基硅烷或 2,4,6-三甲苯基保护基团改性的伯醇官能团。

在单体 M3 共聚合后，通过一个或多个本技术领域的技术人员已知的化学反应，可将该共聚物中单体 M3 的 B^1基团转化成(甲基)丙烯酸酯或乙烯基醚类的、在紫外光下可交联的 B^2基团，如此得到 P3 单元。

B^2是选自如下的基团:

$-O-CO-CH=CH_2$、$-O-CO-C(CH_3)=CH_2$、$-O-CH=CH_2$和$-O-CH=CH-CH_3$(顺式和反式)。

根据有机合成的经典方法，当 B^1是羟基官能团时，使用酰基氯、酸酐，或通过与(甲基)丙烯酸甲酯或乙酯的酯交换反应，或通过酸与醇 B^1直接反应，同时除去生成的水，可以实现由单体 M1、M2 和 M3 聚合反应所得到聚合物的 B^1基团转化成丙烯酸酯官能团。

作为能够得到聚合物的方法，可以使用本技术领域的技术人员已知的任何聚合方法: 例如在溶剂介质中，在水悬浮液或乳液中的方式聚合。为了控制聚合反应的放热性与有利于不同单体的充分混合，一般优选在溶剂介质中进行聚合反应。在通常使用的溶剂中，可以列举: 醋酸乙酯、醋酸甲酯或醋酸丁酯、含氯溶剂或氯氟化溶剂，例如像 F141b®($CFC1_2-CH_3$)或 $CF_3-CH_2-CF_2-CH_3$。

作为聚合反应引发剂，可以使用自由基生成剂，例如过氧化物、过氧化氢、过碳酸盐或偶氮化合物，如偶氮异丁腈(AIBN)或其官能化衍生物，它们然后能够在链端引入丙烯酸酯官能团。在含水介质中进行的方法的情况下，还可以使用无机自由基生成剂，例如过硫酸盐或所谓的氧化还原组合。

为了更好地控制聚合物组成，还可能在聚合反应过程中连续地或分份地加入全部或部分单体以及聚合反应引发剂。聚合反应温度一般是由选择的引发剂系统的分解速度决定的，一般是 0-200℃，更特别地是 40-120℃。压力一般是大气压至 50 巴压力，更优选地 2-20 巴。

本发明可以在官能单体 M3 的稳定剂存在下进行，而不会给本发明带来不利的影响。这种单体包括 A 是氧原子，n=0，B^1是伯醇官能团时，为了避免在单体 M3 中出现副反应造成其降解，可以使用稳定剂。这些稳定剂是磷酸一氢盐或磷酸二氢盐、碳酸氢盐类化合物或能够阻止这个副反应的任何其他环氧化物类的化合物。这种稳定剂的量是以单体

M3 计约 0.01-10 摩尔%。为了避免在单体 M3 中这个副反应，还可以预先使用三烷基甲硅基或萘基类保护基团，利用化学领域中已知的方法，保护伯醇官能团 B^1。

在共聚用单体 M1、M2、M3 的聚合反应后，可以使用具有不稳定氢的化合物(例如 H_2O，CH_3OH)进行处理以使伯醇官能团重现。

通过控制共聚物链的长度，可以达到控制共聚物的分子量。这种控制的目的是能调节共聚物链在溶剂或丙烯酸活性稀释剂中的溶解度，还能控制这种混合物的最后粘度，以便达到的粘度值与以后使用该共聚物的方法相容。

为了控制包括组成部分 P1、P2 和 P3 的大分子链的长度，在单体 M1、M2、M3 共聚合时，可以添加称之链限制剂或转移剂的试剂，它的使用在聚合反应化学中是熟知的。使用的溶剂根据其化学性质还可以具有链限制剂的作用。在本技术领域的技术人员已知的链限制剂中，例如可以列举卤化衍生物，如 CCl_4、$CHCl_3$、亚磷酸酯，如 $H-PO(OEt)_2$、在氧原子 α 位碳上有氢的醇或醚、酯，如醋酸乙酯。

本发明聚合物的分子量(Mn)是 500 至 10^5，优选地 10^3 至 10^4，特别地 2×10^3 至 5×10^3。

在含有单元 P1、P2 和 P3 的共聚物中的官能单元 P3 含量，即以 $(k/(i+j+k)\times100)$ 表示的摩尔百分数，可以是 2-40 摩尔%，优选地 10-20 摩尔%。这个含量决定了在使用时的交联度。

单元 P1/P2 比，即比(i/j)，可以是 0.5-5.5，优选地是 1-2。这个比值，更具体地说是结构单元 P2 的含量影响着聚合物的玻璃态转变温度(Tg)。

附图说明

图 1 的曲线表示玻璃态转变温度（Tg，℃）随本发明共聚物中加入的硫酸亚乙烯酯（VCA）摩尔百分数的变化关系。

具体实施方案

我们现在通过描述实施本发明的实施例说明本发明。

下述缩写相应于:

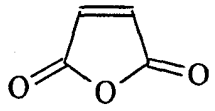
CTFE: 氯三氟乙烯 $CF_2=CFCl$

EGVE: 乙二醇乙烯基醚 $CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-OH$

EGVE-TMS: $CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-O-Si(CH_3)_3$

BDVE: 丁二醇乙烯基醚，或 HBVE: 4-羟基丁基乙烯基醚 $CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

VCA: 碳酸亚乙烯酯



TBPP: 75%过新戊酸叔丁酯在异十二烷中的溶液

EMHQ: 4-甲氧基苯酚

DAROCUR 1173®: 2-羟基-2-甲基丙酰苯

Tg: 玻璃态转变温度

Mn: 分子量

采用 CES(空间排阻色谱法)分析测定 Mn(数均分子量)。使用《Winner Station》Spectra Physic 公司的仪器。采用折射指数进行检测。该柱是 Polymer Laboratory 公司的 5 微米 C PL 凝胶混合柱，使用的溶剂是 THF，流量是 0.8 毫升/分钟。数均分子量(Mn)是以聚苯乙烯标准计的以克/摩尔表示的。

Tg(玻璃态转变温度)是采用差示扫描量热法(英语为 DSC)测定的。首先以每分钟 20℃升温，接着冷却，然后第二次升温，在这个过程中根据情况可出现玻璃态转变温度(Tg)或熔点 (Tf)。如果 Tg 低于 60℃，使用的温度范围是-20℃-80℃，如果 Tg 高于 60℃，使用的温度范围是 50℃-200℃。

通常地在 PARR 弹中通过矿化作用，然后采用银量法测定氯化物，从而测定氯含量。

采用 Stig Veibel 在《R. Belcher 和 D. M. W. ANDERSON 编辑的羟基基团的测定，学术出版社，伦敦和纽约，1972(第 86 和 129 页)》中描述的 Bryant 等人(《美国化学学会杂志》(J. Am. Chem. Soc.)，第 62 卷，第 1 期，1940 年)的方法，测定羟基官能团。醇官能团采用 BF_3/CH_3COOH 络合物酰基化，然后采用 Karl Fisher 类电位滴定法反过来测定生成的水。用乙腈代替在该方法中列举的溶剂，对二氧杂环己烷。这些结果可用每克聚合物的 OH 官能毫当量 (毫当量/克)表示。

对于紫外光辐照，使用了安装 UV fusion F300S 处理系统的 Fusion UV LC-6 传送装置，该系统装有 214 W(波长 351-400nm)的《bulb H》

灯。传送装置的运行速度相应于通过时紫外辐射曝光时间 300 毫秒。

对比实施例 1

[CTFE/EGVE: M1/M3]

在 160 毫升不锈钢反应器中操作，一旦关闭反应器，就用 5 巴氮气净化 2-3 次。反应器抽真空(约 100 毫巴)，然后采用抽吸方法加入 50 毫升醋酸乙酯溶液，该溶液含有 0.4 毫升(即 1.5 毫摩尔) TBPP 引发剂和 3.8 克(M3; 43 毫摩尔)EGVE。然后加入 5 克(M1; 43 毫摩尔)CTFE。关闭反应器，在搅拌下，反应介质升温到 70℃达 4 小时，开始的压力约 5 巴。反应后，蒸发压力釜的内容物，直到达到体积约 10-20 毫升，然后反应物用正-庚烷沉淀。分离沉淀的共聚物，然后在真空下干燥。

这样回收 2.6 克膏状聚合物，其 Tg 低于 40℃。

实施例 2

[CTFE/VCA/EGVE-TMS: 在醋酸乙酯中的 M1/M2/M3]

在 160 毫升不锈钢反应器中操作，关闭反应器，然后用 5 巴氮气净化 2-3 次。这时，反应器抽真空(约 100 毫巴)，然后采用抽吸方法加入 50 毫升醋酸乙酯溶液,该溶液含有 0.4 毫升(即 1.5 毫摩尔) TBPP 引发剂、2.1 克(M3; 13 毫摩尔)EGVE-TMS 和 2.6 克(M2; 30 毫摩尔)VCA。然后，加入 5 克(M1; 43 毫摩尔)CTFE。关闭反应器，在搅拌下，反应介质升温到 70℃达 4 小时，开始的压力约 5 巴。反应后，蒸发压力釜的内容物，直到达到体积约 10-20 毫升，再添加 50 毫升甲醇，使 P3 醇官能团去保护。在室温下继续搅拌 12 小时，然后再蒸发反应物，直到达到体积约 20 毫升，然后用正-庚烷沉淀。分离沉淀的共聚物 P1/P2/P3，再在真空下干燥。这样得到 5 克可溶于一般溶剂(乙腈、THF)的共聚物。

下面列出所得到共聚物的分析结果:

· 采用 ^{1}H NMR 法测定的结构单元 P2/P3 摩尔比 = 0.20

· Tg: 50℃

· Mn = 7900

与实施例 2 试验类似的第二个试验测量氯含量等于 18.0%，具有相近的结构单元 P2/P3 比(等于 0.25)，这样得到结构单元 P1/P2/P3 的摩尔组成，估算出对实施例 2 共聚物为 52/10/38。

实施例 3

[CTFE/VCA/EGVE-TMS：在醋酸乙酯中 M1/M2/M3]

在 160 毫升不锈钢反应器中操作，关闭反应器，然后用 5 巴氮气净化 2-3 次。这时，反应器抽真空(约 100 毫巴)，然后采用抽吸方法加入 50 毫升醋酸乙酯溶液，该溶液含有 0.4 毫升(即 1.5 毫摩尔) TBPP 引发剂、2.1 克(M3；13 毫摩尔)EGVE-TMS 和 5.03 克(M2；58 毫摩尔)VCA。然后，加入 7 克(M1；60 毫摩尔)CTFE。在搅拌下，反应介质升温到 70℃达 4 小时，开始的压力约 5 巴。反应后，蒸发压力釜的内容物，直到达到体积约 10-20 毫升，再添加 50 毫升甲醇，使 P3 醇官能团去保护。在室温下继续搅拌 12 小时，然后再蒸发反应物，直到达到体积约 20 毫升，然后用正-庚烷沉淀。分离沉淀的共聚物 P1/P2/P3，然后在真空下干燥。这样得到 5 克可溶于一般溶剂(乙腈、THF)的共聚物。

下面列出所得到共聚物的分析结果：

· 采用 ^1H NMR 法测定的结构单元 P2/P3 摩尔比 = 1

· Tg：62℃

· Mn = 5700

· [OH]=1.6 毫当量/克

实施例 4

[CTFE/VCA/EGVE-TMS：在 F141b®中 M1/M2/M3]

与前面描述的实施例 2 同样方式操作，但使用 F141b®溶剂($CFCl_2-CH_3$)，代替醋酸乙酯。发挥作用的量是 5.23 克 VCA(M2；61 毫摩尔)、4.2 克 EGVE-TMS(M3；26 毫摩尔)、0.4 毫升 TBPP 引发剂(1.5 毫摩尔)和 10 克 CTFE(M1；86 毫摩尔)。这样得到 10.3 克透明的在乙腈中可溶的 P1/P2/P3 共聚物。

下面列出所得到共聚物的分析结果：

· 氯质量含量：16.0%

· 采用 ^1H NMR 法测定的 VCA/EVGE(结构单元 P2/P3)摩尔比 = 0.83，即估算结构单元 P1/P2/P3 摩尔组成为 45/25/30

· Tg：74℃

· [OH]=1.8 毫当量/克

实施例 5

[CTFE/VCA/EGVE-TMS：在 F141b®与 $HPO(OEt)_2$ 中 M1/M2/M3]

在 300 毫升不锈钢反应器中操作，关闭反应器，然后用 5 巴氮气净化 2-3 次。这时，反应器抽真空(约 100 毫巴)，然后采用抽吸方法加入 150 毫升 F141b®溶液，该溶液含有 1.5 毫升(即 5.6 毫摩尔)TBPP 引发剂、12.6 克(M3；78 毫摩尔)EGVE-TMS、15.6 克(M2；182 毫摩尔)VCA 和 7.2 克亚磷酸二乙酯(52 毫摩尔)。然后，加入 30.5 克(M1；257 毫摩尔)CTFE。关闭反应器，在搅拌下，反应介质升温到 70℃达 4 小时，开始的压力约 10 巴。反应后，蒸发压力釜的内容物，直到达到体积约 50 毫升，再添加 100 毫升甲醇，使 P3 醇官能团去保护。在室温下继续搅拌 2 小时，然后再蒸发反应物，用丙酮(150 毫升)溶解，再加水沉淀。分离沉淀的共聚物 P1/P2/P3，然后在真空下干燥。

这样得到 46 克可溶于一般溶剂(乙腈、THF)的无色透明的共聚物。

下面列出所得到共聚物的分析结果：

· 氯质量百分数：17.1%

· 采用 ^1H NMR 法测定的 P2/P3 摩尔比 = 2，这样得到结构单元 P1/P2/P3 摩尔组成估算为 49/34/17

· Tg：75℃

· $Mn=4.6\times10^3$

· [OH]=1.5 毫当量/克

将前面得到的结果汇集于下表 1 中。

对比实施例 10 是由 CTFE(M1)和 VCA(M2)聚合反应得到的共聚物，其中 P1/P2 摩尔比 = 1。

表 1

	摩尔比 P2/P3	摩尔比 P1/P2	Mn 克/摩尔	Tg ℃
对比实施例 1	0	--	--	<40
实施例 2	0.2	5.2	7900	50
实施例 3	1	--	5700	62
实施例 4	0.8	1.8	--	74
实施例 5	2	1.4	4600	75
对比实施例 10	--	1	--	110-120

图 1 的曲线表示玻璃态转变温度(Tg, ℃)随本发明共聚物中加入的碳酸亚乙烯酯(VCA)摩尔百分数的变化。观察到 Tg 随 VCA 百分数而增加，并且 P2 结构单元含量是约 20-50 摩尔%时，Tg 是约 60-90℃。

实施例 6

[用丙烯酰氯对 P3 伯醇官能团进行丙烯酸化]

在配备氯化钙干燥装置的 250 毫升玻璃反应器中，将 30 克实施例 3 制备的聚合物溶于 90 毫升无水乙腈(水含量小于 500ppm)中。添加 200ppm EMHQ，再在 20℃滴加 20 克丙烯酰氯。然后升温到 40℃达 2 小时。再添加 5-10 毫升甲醇，然后在水中沉淀该共聚物。这样得到的共聚物经干燥后，再溶于乙腈中，以便再用水沉淀。干燥后，得到 25 克干燥的共聚物。

红外光谱分析表明出现了丙烯酸酯特征谱带。

实施例 7

[CTFE/VCA/HBVE: 在 F141b®中 M1/M2/M3]

第一个步骤: 在不锈钢反应器中，加入组成如下的溶液:

- 6.1 克 VCA(M2; 71 毫摩尔);
- 2.8 克亚磷酸二乙酯(20.8 毫摩尔);
- 5.7 克 HBVE(M3; 30.3 毫摩尔)，其醇官能团用三甲基甲硅烷保护。4-羟基丁基乙烯基醚是预先通过乙烯基醚与六甲基二硅氮烷反应制备的;
- 1.5 克 TBPP 引发剂; 以及
- 80 毫升 F141b®溶剂。

然后加入 12 克 CTFE(M1; 103 毫摩尔)，在搅拌与自生压力下，让该系统升温到 70℃达 4 小时。反应后，蒸发压力釜的内容物(在室温下 30 毫巴)。再添加 250 毫升甲醇，使醇官能团去保护，并搅拌 2 小时。再蒸发反应介质，然后通过溶于乙腈，再用正-庚烷沉淀进行纯化。在真空干燥(20℃, 10 毫巴)后，得到 20 克可溶于如丙酮或 THF 之类一般溶剂中的无色低聚物。

^{1}H NMR 分析表明，P2/P3 比是 1.5，采用 CES 分析表明 Mn = 3100 克/摩尔。

第二个步骤: 如实施例 6 一样操作，但使用 18.6 克在前面步骤 1 制备的共聚物在 55 毫升乙腈溶剂中的溶液，并使用 9.9 克丙烯酰氯

(121 毫摩尔)。在溶于丙酮和用水沉淀两次纯化后，得到 10 克官能化低聚物。

^{1}H NMR 分析以及红外光谱分析(1720cm^{-1}，C=O，丙烯酸酯；1676 cm^{-1}，C=C，丙烯酸酯；802 cm^{-1}，C=C，丙烯酸酯)表明，生成了丙烯酸酯官能。CES 分析表明 Mn=4800 克/摩尔。

第三个步骤：将 1.98 克前面步骤 2 的聚合物在 15 毫升 1,1,2-三氯乙烷与 0.11 克光引发剂 DAROCUR 1173®中制成溶液。在铝坩埚(直径约 5 厘米)中放入约 1 毫升这种溶液，然后蒸去溶剂，制备出薄膜。此时将这种薄膜用紫外光照射。在 300 毫秒内通过三次后，观察到红外光谱分析的丙烯酸酯带消失。这样得到的产物变得不溶于一般的溶剂(丙酮)，这就表明该基体交联了。

无光引发剂的对照反应表明，低聚物未交联，红外光谱上的丙烯酸酯带始终存在，而该产物在紫外光照射后仍溶于丙酮中。

同样地，用这种聚合物进行的对照试验表明，丙烯酸酯带在 54℃下经 4 小时仍是稳定的。这很好地证明了，该聚合物可采用光化学引发作用交联，而不采用热方法或降解方法进行交联。

实施例 8

使用含有 50 质量%来自前面实施例 7 步骤 1 的聚合物和 50 质量%丙烯酸三氟乙酯的混合物作为活性稀释剂。这两种产物混合生成透明的液体树脂。这种混合物在与实施例 7 步骤 3 同样的光引发剂存在下，在 1,1,2-三氯乙烷中制成溶液。在只一次通过紫外光达 300 毫秒后，观察到交联作用，导致红外光谱的丙烯酸酯带消失，并且得到的产物在紫外光辐照后不溶解。

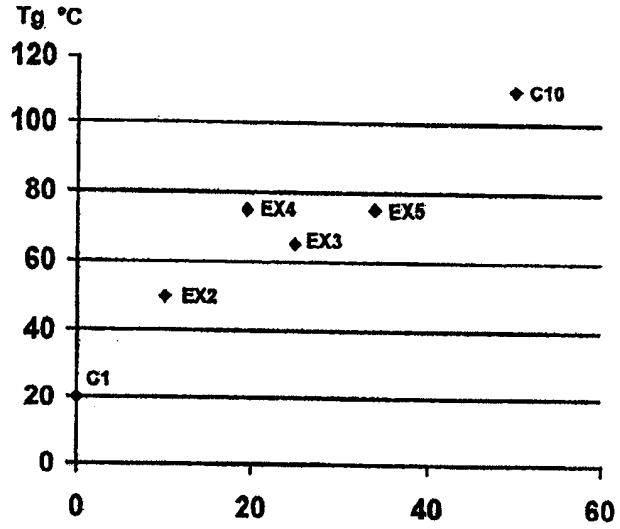

Tg °C
120
100
80
60
40
20
0
C10
EX4
EX5
EX3
EX2
C1
0
20
40
60
加入共聚物中的VCA%

图 1