[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08G 65/32

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97109763.1

[45]授权公告日 2002 年 7 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1088071C

[22]申请日 1997.4.23
[21]申请号 97109763.1
[30]优先权
[32]1996.4.23 [33]IT [31]MI96A000798
[73]专利权人 奥西蒙特公司
地址 意大利米兰
[72]发明人 G·马彻恩尼 P·A·格尔德
[56]参考文献

EP193122	1986. 9. 3	C08G65/00
EP195946	1986.10. 1	C08G65/00
US5155282	1992.10.13	C08F8/22
审查员 高胜华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏 田舍人

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备具有含溴或碘端基全氟聚醚的方法

[57]摘要

通过将过氧化全氟聚醚在缺乏 UV 辐射的情况下，在 120－280℃、分别在通式：T T' T"C Br 其中 T、T'、T"相互之间相同或不同，选自 Br、F、H 或 R'_f，其中 R'_f是 1－8 个碳原子的全氟烷基链；以及通式：R R' R"CI 其中 R、R'、R"相互之间相同或不同，可以是 I(碘)、H、F 或 R'_f，其中 R'_f上面已定义，的含溴或含碘化合物的情况下进行热处理，分别制备具有含溴或含碘 端基的全氟聚醚的方法。

ISSN1008-4274

01.12.10

权 利 要 求 书

1. 分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，该方法是在缺乏 UV 辐射的情况下，在 120-280℃，分别在通式：

T T'T" C Br

其中 T、T'、T" 相互之间相同或不同，选自 Br、F、H 或 R'_f，其中 R'_f 是 1-8 个碳原子的全氟烷基链；

以及通式：

R R' R" C I

其中 R、R'、R"相互之间相同或不同，可以是 I、H、F 或 R'_f，其中 R'_f 上面已定义，

的含溴或含碘化合物的存在下，对过氧化全氟聚醚进行热处理。

2. 按照权利要求 1 的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中在含溴化合物中，T=Br，而 T'和 T"相同或不同，为 Br、F、H 或 R'_f；对于含碘端基的情况，其中在含碘化合物中，R=R'= R"=I。

3. 按照权利要求 1 的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中在含溴化合物中，T=T'=T"=Br；而在含碘化合物中，R=R'=H，而 R"=I，或 R=H，而 R'=R"=I。

4. 按照权利要求 1-3 中任一项的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中全氟聚醚包含沿链按统计学分布的选自：

$-CF_2O-$、$-CF_2CF_2O-$、$-CF_2CF(CF_3)O-$、$-CF(CF_3)O-$、

$-CF_2(CF_2)_zCF_2O-$、$-CF_2CF(OR_f)O-$、$-CF(OR_f)O-$

的重复单元，其中 z=1 或 2，R_f 为$-CF_3$、$-C_2F_5$或$-C_3F_7$。

5. 按照权利要求 4 的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中在含碘端基的情况下，含碘端基选自

$-CF_2I$、$-CF_2CF_2I$、$-CFICF_3$、$-CFIOR_f$，其中 R_f 上面已定义；

在含溴端基的情况下，含溴端基选自

$-CF_2Br$、$-CF_2CF_2Br$、$-CFBrCF_3$、$-CFBrOR_f$，其中 R_f 上面已定义。

6. 按照权利要求 1-3 中任一项的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中在含溴端基的情况下，反应温度为 160-230℃；在含碘端基的情况下，反应温度为 130-180℃。

7. 按照权利要求 4 的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中含碘或含溴衍生物的数均分子量 Mn 为 400-4000，选自以下类别：

(a) $T1-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-T2$

其中：T1 和 T2 相同或不同，为$-CF_2Br$、$-CFBrCF_3$类型的含溴端基或$-CF_2I$、$-CFICF_3$类型的含碘端基，也可选地为

I） $-CF_3$、$-C_2F_5$和$-C_3F_7$；

II） $-CF_2COF$、$-OCOF$、$-CF_2COCF_3$；

III） $ClCF_2CF(CF_3)-$、$CF_3CFClCF_2-$、$ClCF_2CF_2-$、$ClCF_2-$；

类型的端基；X 为 F 或 CF_3；a 和 b 为整数，使得分子量在上述范围内；a/b 为 10-100；

(b) $T3-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2)_h-T4$

其中 T3 和 T4 相同或不同，为$-CF_2Br$、$-CF_2CF_2Br$ 类型的含溴端基或$-CF_2I$、$-CF_2CF_2I$ 类型的含碘端基，也可选地为上述类型 I）、II）、III）的端基；c、d 和 h 为整数，使得分子量在上述范围内；c/d 为 0.1-10；h/ (c + d)为 0-0.05；

(c) $T5-O(CF_2CF(CF_3)O)_e(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-T6$

其中 T5 和 T6 相同或不同，为$-CF_2Br$、$-CF_2CF_2Br$、$-CFBrCF_3$ 类型的含溴端基或$-CF_2I$、$-CF_2CF_2I$、$-CFICF_3$ 类型的含碘端基，也可选

地为上述类型Ⅰ)、Ⅱ)、Ⅲ)的端基；X为F或CF_3；e、f和g为整数，使得分子量在上述范围内；e/(f+g)为0.1-10，f/g为2-10；

(d) T7-O$(CF_2O)_j$ $(CF_2CF(OR_f)O)_k$ $(CF(OR_f)O)_1$ -T8

其中R_f为$-CF_3$、$-C_2F_5$或$-C_3F_7$；T7和T8相同或不同，为 $-CF_2Br$、$-CF_2CF_2Br$、$-CFBrOR_f$类型的含溴端基，或为$-CF_2I$、$-CF_2CF_2I$、$-CFIOR_f$类型的含碘端基，也可选地为上述类型Ⅰ)、Ⅱ)、Ⅲ)的端基；j、k和1为整数，使得分子量在上述范围内；k+1和j+k+1至少等于2，k/(j+1)为0.01-1000，1/j为0.01-100。

8. 按照权利要求7的分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法，其中对获得的产物进行硅胶色谱分离。

说　明　书

制备具有含溴或碘端基全氟聚醚的方法

本发明涉及分别制备具有含溴或碘端基全氟聚醚的方法。正如所知的，这些产物可以在用过氧化物硫化的橡胶混合物中用作添加剂，也可以在含溴产物的情况下用作氟橡胶模的脱膜剂，还可以在含碘产物的情况下用作合成含氟树脂、含氟弹性体和含氟表面活性剂的中间产物。

能高产量地、同时控制分子量地制备具有含溴端基全氟聚醚是本领域已知的，即通过将过氧化全氟聚醚在溴的存在下、在-40-+130 ℃的温度下、在有惰性溶剂或没有惰性溶剂的情况下用 UV 辐射进行光解，来利用线性和支链的全氟聚醚。参见例如美国专利 5,155,282 。在该专利中详细说明，如果缺乏 UV 辐射的情况下、在大范围的温度下进行生产，获得的含溴产物产量低，而且不能控制分子量。因而上述专利中描述的制备方法涉及 UV 辐射的利用，因而也涉及昂贵的生产和装置。

制备具有含卤素端基产物的其它方法是本领域已知的。例如由全氟聚醚的银盐开始，获得的端基中的卤素可以是溴、碘或氯。参见例如美国专利 3,810,874 。

在欧洲专利 151,877 中描述了由具有含卤素端基的全氟聚醚开始，通过与氯或溴反应，获得含氯或含溴的衍生物来制备具有含氯或含溴端基全氟聚醚的方法。

在欧洲专利 348,948 中，由全氟聚醚的酰基氟开始，通过与碳酸盐反应，再与碘反应，获得具有含碘端基的全氟聚醚来制备盐。

在欧洲专利 472,423 中，描述了与欧洲专利'948 相似的方法，其中将酰基氟与金属碘化物反应，制备酰基碘，随后用 UV 辐射处理，

获得具有含碘端基的全氟聚醚。

在美国专利 4,853,097 中，申请者由全氟聚醚的酰基氟开始，与氨反应，然后与次溴酸盐反应，获得具有含溴端基的衍生物。

在所有这些先有技术的专利中，或者利用 UV 辐射(这意味昂贵的装置)，或者由官能化的全氟聚醚开始(需要其获得物的转化反应)。既然这样，可以进行的工业生产需要额外的步骤，因此需要较高的生产成本。

我们感觉到需要得到分别制备具有含溴或含碘端基全氟聚醚的方法，该方法可克服已知技术的缺点，允许得到简化的、因而也是较便宜的生产。

申请者现已意外地、并且惊奇地发现，用下文描述的本发明方法，由过氧化全氟聚醚开始，不用 UV 辐射，能够获得高产量的具有含溴或含碘端基的全氟聚醚，同时可以控制其分子量。

本发明的目的是提供通过将过氧化全氟聚醚在缺乏 UV 辐射的情况下，在 120-280 ℃、分别在通式:

T T'T" C Br

其中，T、T'、T" 相互之间相同或不同，选自 Br、F、H 或 R'_f，其中 R'_f 是 1-8 个碳原子的全氟烷基链，在 T=Br 时，T'和 T"相同或不同，为 Br、F、H，或最好是 R'_f；特别推荐的是其中 T=T'=T"=Br；

以及通式:

R R' R" C I

其中 R、R'、R"相互之间相同或不同，可以是 I(碘)、H、F 或 R'_f，其中 R'_f 上面已定义，最好是 R=R'=R"=I，或 R=R'=H，而 R"=I，或 R=H，而 R'=R" =I。

的含溴或含碘化合物的存在下进行热处理，分别制备具有含溴或含碘端基的全氟聚醚的方法。

具体地说，全氟聚醚包含沿链按统计学分布的选自

$-CF_2O-$ 、 $-CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)O-$ 、 $-CF(CF_3)O-$ 、 $-CF_2(CF_2)_zCF_2O-$、$-CF_2CF(OR_f)O-$、$-CF(OR_f)O-$

的重复单元，其中 z=1 或 2， R_f为$-C_2F_5$或$-C_3F_7$。

在具有含碘端基全氟聚醚的情况下，端基选自$-CF_2I$、$-CF_2CF_2I$、$-CFICF_3$、$-CFIOR_f$，其中 R_f上面已定义；而在含溴端基全氟聚醚的情况下，含溴端基选自$-CF_2Br$、$-CF_2CF_2Br$、$-CFBrCF_3$和$-CFBrOR_f$，其中 R_f上面已定义。

在用本发明方法获得的产物中，可选地在含溴或含碘端基的情况下，全氟聚醚产物也可以存在，其端基选自：

I) $-CF_3$、$-C_2F_5$和$-C_3F_7$

II) $-CF_2COF$、$-OCOF$、$-CF_2COCF_3$

III) $ClCF_2CF(CF_3)-$、$CF_3CFClCF_2-$、$ClCF_2CF_2-$、$ClCF_2-$

在含溴端基的情况下，推荐的反应温度为 160-230 ℃，在含碘端基的情况下，推荐的反应温度为 130-180 ℃。

用本发明方法获得的产物的数均分子量可以根据起始过氧化全氟聚醚而改变。具体地说，起始产物的过氧化单元含量愈高，获得的溴衍生物或碘衍生物的数均分子量就愈低。这允许通过改变起始产物的性质来调整产物的分子量。过氧化单元的含量一般表示为 PO，定义为 PO = g 活性氧/100 g 聚合物，活性氧的定义为连接于另一氧原子的氧原子。本发明含碘或含溴衍生物的数均分子量 Mn 一般为 400-4000。

具体地说，全氟聚氧亚烷基可以选自以下类别：

(a) $T1-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-T2$

其中： T1 和 T2 相同或不同，为$-CF_2Br$、$-CFBrCF_3$类型的含溴端基或$-CF_2I$、$-CFICF_3$类型的含碘端基，也可选地为上述类型 I)、II)、III)的端基； X为F或CF_3； a和b为整数，使得分子量在上述范围内；a/b 为 10-100。

(b) $T3-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2)_h-T4$

其中 T3 和 T4 相同或不同，为-CF_2Br、-CF_2CF_2Br 类型的含溴端基或-CF_2I、-CF_2CF_2I 类型的含碘端基，也可选地为上述类型 I)、II)、III)的端基； c、d 和 h 为整数，使得分子量在上述范围内； c/d 为 0.1-10； h/(c + d)为 0-0.05 。

(c) T5-O($CF_2CF(CF_3)O)_e$($CF_2CF_2O)_f$($CFXO)_g$-T6

其中 T5 和 T6 相同或不同，为-CF_2Br、-CF_2CF_2Br、-$CFBrCF_3$ 的类型含溴端基或-CF_2I、-CF_2CF_2I、-$CFICF_3$ 类型的含碘端基，也可选地为上述类型 I)、II)、III)的端基； X 为 F 或 CF_3； e、f 和 g 为整数，使得分子量在上述范围内； e/(f + g)为 0.1-10， f/g 为 2-10 。

(d) T7-O($CF_2O)_j$($CF_2CF(OR_f)O)_k$($CF(OR_f)O)_l$-T8

其中 R_f 为-CF_3、-C_2F_5 或-C_3F_7； T7 和 T8 相同或不同，为-CF_2Br、-CF_2CF_2Br、-$CFBrOR_f$ 类型的含溴端基，或为-CF_2I、-CF_2CF_2I、-$CFIOR_f$ 类型的含碘端基，也可选地为上述类型 I)、II)、III)的端基； j、k 和 l 为整数，使得分子量在上述范围内； k+l 和 j+k+l 至少等于 2， k/(j+l)为 0.01-1000， l/j 为 0.01-100 。

用作起始产物并包含上述重复单元的过氧化全氟聚醚在本领域是已知的，例如参见美国专利 3.665.041、2.242.218、3.715.378 和欧洲专利 239. 123、欧洲专利 344.547、美国专利 5.144.092 。过氧化全氟聚醚的数均分子量一般为 1,600-100,000，最好为 3,000-50,000； PO 一般为 0.2-4.0， 最好为 2-3.5 。

用本发明方法，在含溴端基的情况下，产量非常高，大约为 50-90%(重量)，更常见的是 80-90%(重量)。在含碘端基的情况下，产量大约为 50-70%(重量).

如上所述，用本发明方法将过氧化全氟聚醚与通式 T T' T" C Br(上面已定义)的含溴化合物反应，获得具有含溴端基的全氟聚醚。

如上所述，用本发明方法将过氧化全氟聚醚与通式 R R' R" C I(上面已定义)的含碘化合物反应，获得具有含碘端基的全氟聚醚。

用本发明方法，在用含碘端基制备全氟聚醚的情况下获得的产

物，一般含有α,ω-二碘全氟聚醚和单碘全氟聚醚的混合物；或在用含溴端基制备全氟聚醚的情况下获得的产物，一般含有α,ω-二溴全氟聚醚和单溴全氟聚醚的混合物。

最终产物的含溴或含碘端基的官能度定义为：

f＝2．(含碘或含溴端基)/总端基。

当所有端基都为含碘或含溴端基时，官能度f的值为2．必要时，含二碘产物或含二溴产物极易从反应混合物进行分离，例如通过例如从可选的含酰基氟端基的全氟聚醚中进行硅胶色谱分离。

因此根据在合成期间获得的含碘或含溴端基的酰基氟端基的相对百分比，可能获得官能度高、总产量高的含二碘或含二溴产物。

例如，对于在过氧化全氟聚醚在有本发明含碘化合物的情况下进行热处理后获得的含碘产物，它们形成α,ω-二碘全氟聚醚与α-碘全氟聚醚以及不含碘的全氟聚醚的混合物。在过氧化全氟聚醚用本发明含碘化合物的处理期间生成的端基，事实上只由含碘端基以及酰基氟类型(-COF)的端基组成。很明显，在最终产物中也存在起始过氧化全氟聚醚的原始端基，它可以是类型Ⅰ)、Ⅱ)或Ⅲ)的端基(上面已定义)。因而，如果需要制备高官能度含碘端基产物，由数均分子量足够高的过氧化全氟聚氧亚烷基开始就足够了，因此过氧化全氟聚氧亚烷基的起始端基是无价值的。因此，使混合物在硅胶上或其它能够保留酸性特征产物的固定相进行色谱分离是足够的。具体地说，端基-COF例如通过按美国专利 3,810,874 中描述的方法与水反应，可以水解为端基-COOH，然后将混合物溶于溶剂中，并在装有硅胶的柱子中使溶液渗滤，获得基本上由α,ω-二碘全氟聚醚组成、而且具有高官能度(如上定义的)含碘端基的产物。

类似地，这对用本发明方法获得的含溴产物也是有效的。在这种情况下，在有本发明含溴化合物的情况下用热处理方法衍生的α,ω-二溴全氟聚醚的产量和选择性都是非常高的，也都大于90%。

如上所述，按本发明获得的具有含溴端基的产物可以用作氟橡胶

模的脱膜剂。因此氟橡胶的生产时间缩短，而氟橡胶加工性能的总生产力提高。

用本发明含碘端基获得的产物的用途如上所述，可按先前报道的作为中间产物。

给出以下实施例是为了说明本发明，而不限制本发明的范围。

实施例 1

在带有制冷剂和磁力搅拌器的烧瓶中，导入 20.8 g 过氧化全氟聚醚，其结构为 $TO(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(O)_pT$，p 为整数，使得平均过氧化动力 PO = 1.93 (PO 指的是 100 g 聚合物活性氧的克数，16 amu)；c 和 d 是整数，使得平均比率 c/d = 0.92，而数均分子量等于 10,000；T 等于 CF_3、COF。然后加入 8.2 g 二碘甲烷(CH_2I_2)，在搅拌下保持，然后逐渐加热至 170 ℃。

在 170 ℃保持 2 小时，然后在 180 ℃保持 5 小时。

分离清亮的上层相(17 g)，碘量分析表明，PO = 0，而 ^{19}F-NMR 分析显示以下结构:

$T3\text{-}O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d\text{-}T4$

其中 T3 和 T4 为-CF_2I、-CF_2CF_2I、-COF、-CF_2COF 以及微量的端基 CF_3；酸性端基/含碘端基的比率等于 1.5。c/d 比等于 0.62，而数均分子量等于 1280 amu。

将如此获得的产物用水水解，将酰基氟端基转化为羧酸端基；然后在 1,1,2-三氯三氟乙烷中稀释，在装有硅胶的柱子中渗滤，以从单酸或二酸产物中分离含α,ω-二碘产物。含α,ω-二碘产物在蒸馏溶剂后进行定量，结果相对于起始混合物为 15%(重量)。^{19}F-NMR 分析表明缺乏酸性端基，c/d 比等于 0.71，而数均分子量等于 1300。

反应混合物中的含二碘化合物的百分比与假定端基沿多种聚合链按统计学分布的基础上测定的值完全相符。

在概率基础上测定的值为:

α,ω-二碘酸盐　　$(0.4)^2 \times 100 = 16\%$

α,ω-二酰基氟　　$(0.6)^2 \times 100 = 36\%$

α-碘酸盐、ω-酰基氟　　$2 \times 0.4 \times 0.6 \times 100 = 48\%$

因此，含有含碘端基的全氟聚醚为 64%。

实施例 2

在带有制冷剂和磁力搅拌器的烧瓶中，导入 25.6 g 过氧化全氟聚醚，其结构为 $TO(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(O)_pT$，PO = 3.18，c/d 比 =3.5，而数均分子量等于 43,000；T 的定义为实施例 1 所述。然后加入 13.1 g 碘仿(CHI_3)，在搅拌下保持，然后逐渐加热至 150 ℃，并在该温度下保持 2 小时。

将其冷却，分离上层相(19.1 g)。碘量分析表明，PO = 0，而 ^{19}F-NMR 分析显示与实施例 1 相似的结构，酸性端基/含碘端基的比率等于 1.2。c/d 比等于 2.23，而数均分子量等于 980。

将混合物按实施例 1 进行水解和色谱分离，获得的α,ω-二碘全氟聚醚的量相对于起始混合物为 20%(重量)，数均分子量等于 950。

实施例 3

在带有制冷剂和磁力搅拌器的烧瓶中，导入 503 g 过氧化全氟聚醚，其结构为 $TO(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(O)_pT$，PO = 3.18 (因此过氧化全氟聚醚含有 1 摩尔过氧键-OO-)，c/d 比 =3.5，而数均分子量等于 43,000；T 的定义为实施例 1 所述。在 20 ℃的运动粘度为 17,600 cSt。然后导入 101 g 四溴化碳(CBr_4　0.30 mol)，保持搅拌。

用油浴在 160 ℃将其加热 3 小时，然后在 170 ℃加热 5 小时，在 180 ℃加热 8 小时，在 190 ℃加热 10 小时。在这种处理期间，观察到固体反应物逐步降低，直至完全消失；在 190 ℃在制冷剂中发生显著的液体回流，因此不能进一步提高反应器的温度，以消除微量过氧化物残余物。然后用克莱森(claisen)取代制冷剂，将温度升至 240 ℃并保

持 4 小时，蒸馏 68.7 g 产物．残余物为 338 g．

碘量分析表明，馏出液和残余物的 PO 都为 0．

^{19}F-NMR 分析表明，馏出液和残余物都具有以下结构:

T3O-$(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d$ T4

其中 T3 和 T4 为-CF_2Br 、-CF_2CF_2Br 以及微量的-CF_2COF 和-CF_3；端基之间的比率 CF_2Br/ CF_2CF_2Br 为 90:100．

馏出液的数均分子量为 530， c/d 比= 2.49，含溴端基的官能度 f = 1.92；残余物的数均分子量为 1370， c/d 比为大约 2.09，含溴端基的官能度为 1.91．

具有含溴端基产物的总收率为 81%(重量).

实施例 4

用实施例 3 使用的同样步骤，在反应器中导入 219 g 过氧化全氟聚醚，其结构为 TO$(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(O)_pT$， PO＝2.04，在 20 ℃的运动粘度为 38,000 cSt， c/d 比=1.7， T 具有实施例 1 中的定义。加入 67 g CBr_4 (0.20 mol)，在搅拌下在 180 ℃加热 9 小时，在 190 ℃加热 11 小时，在 200 ℃加热 4 小时。将其冷却，通过过滤分离固体残余物。然后产物在 230 ℃处理 3 小时，以消除过微量的过氧化物。

获得的 177 g 产物的 PO＝0，结构与实施例 3 相似。通过 ^{19}F-NMR 分析测定的数均分子量为 1900， c/d 比 =1.13，含溴端基的官能度为 1.90．

实施例 5

用实施例 3 使用的同样步骤，在反应器中导入 521 g 实施例 4 使用的过氧化全氟聚醚．加入 91.5 g CBr_4 (0.28 mol)，在搅拌下在 180 ℃加热 4 小时，在 190 ℃加热 4 小时，在 200 ℃再加热 4 小时，然后在 210 ℃再加热 4 小时．通过过滤分离固体残余物，并在 230 ℃处理 4 小时，以消除过微量的过氧化物。

获得 480 g 产物(收率为 92%(重量)), 其 PO＝0，结构与实施例 3 相同。数均分子量(通过 ^{19}F-NMR 分析)为 1650，类型-CF_2Br 与 -CF_2CF_2Br 端基之间的比率为 94:6； c/d 比 =0.99，含溴端基的官能度为 1.90。

实施例 6

用实施例 3 使用的同样步骤，在反应器中导入 20.7 g 过氧化全氟聚醚，其结构为 $TO(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(O)_pT$， PO =3.7， c/d 比=4.98，数均分子量为 9800， T 为 CF_3 和 C_2F_5。加入 5.3 g CBr_4，在搅拌下在 160 ℃加热 6 小时，在 165 ℃加热 15 小时，在 180 ℃加热 4 小时，然后在 190 ℃加热 3.5 小时，在 230 ℃加热 4 小时。分离两个相，放出 10 g 产物，其 PO ＝ 0，结构与实施例 3 相似， T3 和 T4 为-CF_2Br、-CF_2CF_2Br、-CF_2COOH 以及微量的-CF_3 和-CF_2CF_3 (由起始过氧化全氟聚醚衍生)，含溴端基与-CF_2COOH 端基之间的比率为 4:1。通过 ^{19}F-NMR 分析测定的数均分子量为 900，-CF_2Br 与 -CF_2CF_2Br 端基之间的比率为 84:16， c/d 比 ＝3.5，含溴端基的官能度 f＝1.4。