

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51211

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24. III. 1964 (P 104 113)

Pierwszeństwo: 01. IV. 1963 Włochy

Opublikowano: 22. VIII. 1966

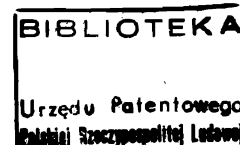
Kl.

394, 85/06

MKP

C 08 f 15/06

UKD



Współtwórcy wynalazku: Dario Sianesi, Gian Carlo Bernardi, Antonino Reggio

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania kopolimerów zawierających fluor

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych fluorowanych kopolimerów termoplastycznych lub o właściwościach elastomerów.

W szczególności wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kopolimerów, których makrocząsteczki są utworzone z merów fluorku winylidenu, 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu a także 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu.

Przez wiele lat czyniono próby otrzymania termoplastycznych lub elastomerycznych polimerów o wysokiej trwałości chemicznej i termicznej oraz odporności na rozpuszczanie i korozję powodowaną przez różne ciecze oraz dających się łatwo przerabiać i kształtować na różnego rodzaju przedmioty użytkowe.

Wiadomo, że polimery termoplastyczne o dużej zawartości fluoru, takie jak policzterofluoroetylen, politrójfluorochloroetylen mogą być korzystnie stosowane ze względu na ich chemiczną obojętność oraz odporność termiczną i chemiczną. Jednakże pewne inne właściwości chemiczne, takie jak nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych w temperaturze pokojowej, ograniczają w znacznym stopniu możliwość zastosowania tych polimerów do wytwarzania błon lub powłok ochronnych a także uniemożliwiają ich stosowanie do impregnacji.

Poza termoplastycznymi polimerami o polepszonych właściwościach, potrzebne są również syntetyczne elastomery o dobrych właściwościach

2

fizycznych i mechanicznych zarówno w wysokiej jak i w niskiej temperaturze i wykazujące zarazem odporność na czynniki korodujące, na różne rozpuszczalniki takie jak oleje smarowe i paliwa, oraz dające się łatwo wulkanizować i kształtować na przedmioty użytkowe.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoplastycznych polimerów zawierających fluor, dających się łatwo kształtować i obrabiać zwykłą techniką i również odpowiednich do formowania w ciągle błony i powłoki ochronne.

Sposobem według wynalazku wytwarza się nowy typ polimerów z nienasyconych, fluorowanych monomerów. Polimery te są odporne na rozpuszczanie przez oleje smarowe i paliwa, różne alifatyczne i aromatyczne węglowodory, oraz na agresywne działanie środków chemicznych, mają dużą wytrzymałość mechaniczną i elastyczność w szerokim zakresie temperatur i są rozpuszczalne we względnie lotnych organicznych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej.

Pewne polimery wytworzone sposobem według wynalazku wykazują również właściwości elastomeryczne i charakteryzują się tym, że dają się łatwo wulkanizować, zachowują elastyczność zarówno w wysokiej jak i w niskiej temperaturze, są odporne na degradację pod wpływem wysokiej temperatury powyżej 250°C, na pęcznienie, rozpuszczanie i agresywne działanie różnych organicznych cieczy i związków.

Według wynalazku polimery wytwarza się przez kopolimeryzację 99—5 części wagowych fluorku winylidenu z 1—95 częściami wagowymi 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu, lub z 1—95 częściami wagowymi mieszaniny olefin o wzorze ogólnym C_3F_5H zawierającej co najmniej 1% i aż do 100% 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu, reszta zawiera głównie 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylen.

Kopolimeryzację lub terpolimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się w obecności inicjatora wolnorodnikowego i w ciekłym środowisku wodnym lub niewodnym.

Proces polimeryzacji prowadzi się w granicach temperatur od -30° do $200^\circ C$, zwłaszcza od 0° do $150^\circ C$ pod ciśnieniem w granicach od atmosferycznego do 300 atm.

Polimery otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do wielu praktycznych zastosowań ze względu na to, że w zależności od ich składu, wykazują właściwości podobne do twardej krystalicznych żywic termoplastycznych lub też do kauczuku o różnym stopniu elastyczności i rozciągliwości i dają się łatwo wulkanizować i obrabiać.

Stwierdzono, że podczas gdy polifluorek winylidenu jest produktem żywcowatym, wysoko krystalicznym, nie wykazującym elastyczności w temperaturze pokojowej, to przez wprowadzenie do jego makrocząsteczki wzrastających ilości merów 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu symetria łańcucha a przez to krystaliczność zostaje zakłócona wskutek czego występują stopniowo cechy charakterystyczne dla elastomeru.

Zupełnie podobne modyfikacje otrzymuje się, gdy do makrocząsteczki polifluorku winylidenu wprowadzi się równocześnie mery 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu i 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu.

1,2,3,3,3-pięciofluoropropylen, $CF_3-CF=CFH$, jest produktem znanym otrzymywanym łatwo w procesie opisanym w literaturze (patrz np. R. N. Haszeldine B.R. Steele, J. Chem. Soc. 1952 (1953)). Zwykła metoda syntezy 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu polega np. na katalitycznym uwodornieniu sześćfluoropropylenu w fazie gazowej, w obecności palladowanego tlenku glinowego w temperaturze między 30 i $300^\circ C$ pod ciśnieniem atmosferycznym i na odszczepieniu cząsteczki HF od 1,2-dwuwodoro-sześćfluoropropanu $CF_3-CHF-CHF_2$.

Proces odszczepienia HF można przeprowadzić np. przez bezpośrednie wprowadzanie gazowego sześćfluoropropanu do ciekłego alkalicznego środowiska, to jest do stopniowego KOH lub do KOH w roztworze wodnym w temperaturze powyżej $100^\circ C$. Otrzymuje się czysty 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylen (temperatura wrzenia $17,5^\circ C$) praktycznie wolny od innych izomerów.

1,2-dwuwodoro-sześćfluoropropan może być również poddany procesowi odszczepienia HF w fazie gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym przez ogrzewanie w temperaturze $300^\circ C-900^\circ C$, w nieobecności albo w obecności odpowiedniego czynnika katalitycznego, takiego jak np. NaF, KF, KCl. W tych warunkach otrzymuje się mieszaniny olefin C_3F_5H , składające się zwykle z 1,2

3,3,3-pięciofluoropropylenu i 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu.

Wymienione mieszaniny olefin mogą być bezpośrednio zastosowane do kopolimeryzacji z fluorkiem winylidenu w celu otrzymania produktów według wynalazku.

Dotychczas 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylen nie był uważany za monomer nadający się do polimeryzacji. Przykłady jego homopolimerów i kopolimerów z olefinami zawierającymi również wiązania między węglem a fluorem nie były opisane w literaturze fachowej lub patentowej.

Obecnie stwierdzono, że w warunkach sposobu według wynalazku możliwe jest poddawanie kopolimeryzacji mieszaniny 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu i fluorku winylidenu. Otrzymuje się z wysoką wydajnością kopolimer zawierający do 50% molowych (około 70% wagowych) skopolimeryzowanych merów 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu.

Analogiczne wyniki osiąga się, jeżeli zamiast 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu do kopolimeryzacji z fluorkiem winylidenu, zastosuje się mieszaninę olefin o wzorze ogólnym C_3F_5H , zawierającą więcej niż 1% 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu, której resztę stanowi 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylen. W tym przypadku otrzymany terpolimer może zawierać 50% molowych skopolimeryzowanych merów o wzorze ogólnym C_3F_5H , z których nie mniej niż 1% pochodzi od 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu.

Wyrażenie „pięciofluoropropylen” stosowane w dalszym tekście (jeżeli bliżej nie określono) obejmuje zarówno czysty izomer 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu i mieszaninę dwóch izomerów pięciofluoropropylenu, przy czym pierwszy składnik znajduje się w stosunku mniejszym niż 1%.

Według wynalazku korzystnymi inicjatorami do kopolimeryzacji fluorku winylidenu z pięciofluoropropylenem są powszechnie znane inicjatory wolnorodnikowe, mianowicie związki, które rozkładają się tworząc wolne rodniki. Mogą one być na przykład wybrane spośród organicznych związków nadtlennokowych, nieorganicznych związków nadtlennokowych pewnych alifatycznych azo-pochodnych i tym podobnych.

Inicjator stosuje się zazwyczaj w ilościach od 0,001 do 5 części wagowych na 100 części wagowych monomeru a zwłaszcza w ilości 0,01 do 2% wagowych.

Chemiczny charakter korzystnego katalizatora jak również korzystna temperatura reakcji są ściśle związane z innymi wybranymi warunkami kopolimeryzacji.

Kopolimeryzacja może być prowadzona w sposób ciągły albo okresowy, w środowisku wodnym lub niewodnym, w zawiesinie, emulsji lub w roztworze. W tym ostatnim przypadku można stosować rozpuszczalniki węglowodorowe alifatyczne, alicykliczne lub aromatyczne i rozpuszczalniki zawierające tlen takie jak alkohole, estry, etery i ketony.

Korzystnie stosuje się jednak rozpuszczalniki chlorowcowane lub nadchlorowcowane, takie jak niższe węglowodory chlorowane, tróchlorofluorometan, dwuchloroczwierćfluorocetan, nadfluorocyklobutan, nadfluorodwumetylocyklobutan, nadflu-

orocykloheksan, nadfluoropropylpiran i tym podobne.

Stosowanie tylko mieszaniny samych monomerów jako środowiska reakcji bez dodawania innych rozcieńczalników może również być dogodne, jeżeli w warunkach reakcji mieszanina monomerów jest przynajmniej częściowo w stanie ciekłym.

We wszystkich tych przypadkach jako inicjator stosuje się korzystnie chlorowcowane lub niechlorowcowane organicznie nadtlénki lub wodoronadténki, takie jak nadtlének dwualkilowy lub dwuacylowy, nadtlénki kwasów, estrów i ketonów. Typowymi przykładami takich inicjatorów są nadtlénki benzoiowy, p-chlorobenzoiowy, 2,4-dwuchlorobenzoiowy, acetylowy, lauroilowy a także nadbenzoesan tert-butylu, nadtlének cykloheksanonu i wodoronadténki, nadtlének trójchloroacetylowy, trójfluoroacetylowy, nadfluoropropionylowy, nadtlének kwasu siedmiofluoromasłowego i tym podobne. Jako inicjatory polimeryzacji można stosować pewne związki azowe takie jak nitryl kwasu dwuazo-alfa-alfa'-izomasłowego, nitryl alfa-alfa'-azoetylowy i tym podobne.

Według korzystnej postaci sposobu według wynalazku, polimeryzację prowadzi się w fazie wodnej. W tym przypadku korzystnymi inicjatorami są związki nadtlénkowe rozpuszczalne w wodzie, takie jak sole nieorganicznych nadkwasów.

Typowymi przedstawicielami tej klasy są na przykład nadsiarczany, nadfosforany, nadborany, nadwęglany sodu, potas wapnia, amonu, baru oraz nadtlének wodoru i nadtlének baru.

Można również stosować korzystnie organiczne związki nadtlénkowe rozpuszczalne w wodzie takie jak wodoronadténnek kumenu, wodoronadténnek tert. butylu.

Jeśli kopolimeryzację fluorku winylidenu z pięciofluoropropylem prowadzi się w fazie wodnej, stosuje się temperaturę reakcji w granicach 20 do 110°C, pod całkowitym ciśnieniem w granicach od 5 do 200 atm lub powyżej.

Do związków nadtlénkowych, działających w fazie wodnej jako inicjatory, można dodawać inne substancje działające jako aktywatory polimeryzacji i przyspieszacze. Jako aktywatory można stosować rozpuszczalne w wodzie substancje redukujące takie jak kwaśny siarczyn, kwaśny meta-siarczyn, tiosiarczan sodu, korzystnie w ilości 0,001—1% wagowych w stosunku do monomerów.

Jako przyspieszacze stosuje się rozpuszczalne w wodzie sole metali takie jak siarczany, azotany, fosforany, chlorki żelaza, miedzi, srebra, tytanu i tym podobne. Związki te stosuje się korzystnie w ilościach od 0,001 do 1 części na 100 części monomeru.

Korzystne jest dodanie do wodnego środowiska polimeryzacji odpowiednich buforów, na ogół w ilościach od 0,1 do 10% takich, jak meta-boran sodu, jedno lub dwufosforan sodu — w celu ustalenia wartości pH podczas kopolimeryzacji. Najkorzystniej jest jeżeli wartość pH wynosi 6—9.

Produkty kopolimeryzacji pięciofluoropropylenu i fluorku winylidenu, otrzymane sposobem

według wynalazku, posiadają zazwyczaj wysoki ciężar cząsteczkowy powyżej 20000.

Jeżeli chce się otrzymać produkty kopolimeryzacji o bardziej ograniczonym stopniu polimeryzacji, stosuje się czynniki przenoszące łańcuch takie jak lauroilomerkapton, chloroform czterochlorek węgla w ilości nie wyższej niż 10% wagowych korzystnie od 0,001 do 10% wagowych w stosunku do całkowitej masy obu monomerów.

Kopolimery fluorku winylidenu i pięciofluoropropylenu otrzymane przez kopolimeryzację w fazie wodnej, w większości przypadków występują w postaci rozproszonej tworząc lateks, który można łatwo koagulować przez dodanie soli, kwasów i zasad albo przez mieszanie, ogrzewanie lub chłodzenie.

Jeżeli pragnie się otrzymać produkt w postaci bardzo trwałego homogenicznego lateksu dodaje się do fazy wodnej przed reakcją środek dyspergujący lub powierzchniowo czynny. Jako środek dyspergujący można stosować sole kwasów tłuszczowych zawierających od 12 do 20 atomów węgla w ilości od 0,001 do 5% wagowych; przykładami tych substancji są stearynian i oleinian sodu, palmitynian potasu. Korzystnie stosuje się jednak sole alkaliczne lub amonowe nadfluorowanych, ω-wodoronadfluorowanych lub chlorofluorowanych kwasów, o więcej niż 6 atomach węgla w cząsteczce, takie jak nadfluorokaprylan amonu.

Korzystna postać sposobu prowadzenia kopolimeryzacji według wynalazku polega na wprowadzeniu katalizatora reakcji i pomocniczych składników oraz mieszaniny fluorku winylidenu i pięciofluoropropylenu w takim stosunku aby otrzymać pożądaną skład kopolimeru, do naczynia reakcyjnego wykonanego z materiału odpornego na chemiczne działanie stosowanych reagentów i ciśnienie, zaopatrzonego w mieszadło i zawierającego wodę.

Ponieważ monomery zostają zużyte podczas reakcji, do reaktora doprowadza się w sposób ciągły mieszaninę fluorku winylidenu i pięciofluoropropylenu o składzie odpowiadającym kopolimerowi, który chce się otrzymać w taki sposób, aby utrzymać stałe ciśnienie w reaktorze.

Korzystne jest również doprowadzanie do reaktora wodnego roztworu zawierającego inicjator polimeryzacji, przyspieszacz i wszystkie dodatki potrzebne do dobrego przebiegu reakcji, odprowadzając jednocześnie w sposób ciągły równoważną ilość wodnej zawiesiny utworzonego kopolimeru.

Produkt kopolimeryzacji otrzymany sposobem według wynalazku zawiera 1—70% wagowych merów pięciofluoropropylenu połączonych w łańcuch, pozostałość składa się z merów pochodzących z fluorku winylidenu.

Właściwości mechaniczne kopolimeru wytworzonego sposobem według wynalazku zmieniają się stopniowo w zależności od zawartości związanego pięciofluoropropylenu. Kopolimery o właściwościach mniej lub bardziej termoplastycznych zawierają od 1 do 15% wagowych merów pięciofluoropropylenu, podczas gdy kopolimery, które po wulkanizacji wykazują w mniejszym lub większym stopniu właściwości elastomerów, zawiera-

ją 10 do 70% wagowych związanego pięciofluoropropylenu.

Skład kopolimeru a w konsekwencji jego właściwości zależą w dużym stopniu od składu mieszaniny użytych monomerów.

Jeżeli np. kopolimeryzację prowadzi się w obecności mieszaniny monomerów zawierającej 1 do 15% objętościowych pięciofluoropropylenu, zaś resztę stanowi fluorek winylidenu, przy praktycznie całkowitym przereagowaniu tworzą się kopolimery, które są jeszcze częściowo krystaliczne w temperaturze pokojowej i charakteryzują się wyjątkową elastycznością w szerokich granicach temperatur bez wykazywania kruchości.

Kopolimery otrzymane przez polimeryzację mieszaniny monomerów o wyżej wymienionym składzie mogą być bardzo łatwo przerabiane ze stopu i są rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w licznych rozpuszczalnikach organicznych takich jak estry i ketony. Przez odparowanie tych substancji, kopolimery wydzielają się łatwo, w postaci przeźroczystych, mocnych i bardzo elastycznych błon o pożądanej grubości.

Jeśli kopolimeryzację prowadzi się w mieszaninie monomerów zawierającej 15% do 95% objętościowych pięciofluoropropylenu, otrzymuje się kopolimery, które mają wygląd niezulkanizowanego kauczuku i mogą zawierać do około 50% molowych (około 70% wagowych) związanego pięciofluoropropylenu.

Produkty te są normalnie bezpostaciowe, rozpuszczalne w pewnych rozpuszczalnikach takich jak estry i ketony, charakteryzują się niskim modulem skręcania i zachowują właściwości plastyczne w szerokich granicach temperatur.

Widoczne jest, że przez zmianę składu mieszaniny pięciofluoropropylenu i fluorku winylidenu, można otrzymać produkty kopolimeryzacji o stosunku obu związanych monomerów zmieniającym się dowolnie w szerokich granicach, przy czym wymienione produkty charakteryzują się różnymi własnościami fizycznymi.

Kopolimery o właściwościach elastomerów, otrzymane sposobem według wynalazku, można poddawać dalszej obróbce dla otrzymania elastomerów o doskonałych właściwościach fizycznych i chemicznych. Obróbką tą jest wulkanizacja, która prawdopodobnie tworzy poprzeczne wiązania między makrocząsteczkami kopolimerów powodując znaczny wzrost odporności mechanicznej i elastyczności produktu.

Zestawianie odpowiednich mieszanek i wulkanizacja są znane w technice i mogą być stosowane do kopolimerów wytworzonych według wynalazku, za pomocą zwykłych metod i urządzeń. Zwłaszcza skuteczne w wulkanizacji kopolimerów elastomerycznych fluorku winylidenu i pięciofluoropropylenu są metody, oparte na stosowaniu wielofunkcyjnych organicznych zasad takich jak alifatyczne i niealifatyczne wieloamidy. Przykłady wymienionych środków wulkanizujących obejmują sześciometylenodwuaminę, karbaminian sześciometylenodwuaminy, dwuetylenotrójaminy, trójetylenocztroaminy, cykloalkilodwuaminę i tym podobne.

Jako czynniki wywołujące wulkanizację można korzystnie stosować organiczne nadtlenniki takie jak nadtlenek benzoilu, lub promieniowanie jonizujące, elektrony o wysokiej energii, promienie beta lub gamma.

Do kopolimerów wytworzonych sposobem według wynalazku poza środkami wulkanizującymi, można przed wulkanizacją dodawać lub mieszać z nimi w znany sposób, również inne substancje działające jako przyspieszacze wulkanizacji, akceptory kwasów, wypełniacze, plastyfikatory, środki smarujące i wzmacniające.

Odpowiedni proces wulkanizacji dla kopolimerów zawierających od 30 do 60% wagowych pięciofluoropropylenu, polega na mieszanii w zwykłym mieszalniku walcowym w temperaturze pokojowej, 100 części kopolimeru z 10-20 częściami tlenku magnezu 20-40 częściami sproszkowanego węgla i 1-3 części jednej z dwuamin wymienionych powyżej.

Utworzoną mieszkankę wulkanizuje się przez prasowanie w formie w temperaturze 120-220°C, zwłaszcza 140-160°C i następnie wygrzewa się w temperaturze 200°C przez okres 4-24 godzin. Po wulkanizacji z kopolimerów otrzymanych sposobem według wynalazku otrzymuje się elastomery, które prócz bardzo dobrych właściwości mechanicznych, mają bardzo wysoką trwałość termiczną, odporność na działanie bardzo agresywnych związków chemicznych i są nierozpuszczalne wykazując jedynie bardzo słaby efekt spęczniania w rozpuszczalnikach takich jak ketony, estry, węglowodory i tym podobne.

Kopolimery według wynalazku nadają się zwłaszcza do wytwarzania błon, płyt, taśm, włókien i przedmiotów o różnych kształtach i wielkości. Można je również stosować jako powłoki ochronne na powierzchniach różnych przedmiotów lub do celów impregnacji.

Jako wulkanizowane elastomery, kopolimery według wynalazku są szczególnie przydatne do wytwarzania uszczelek, węży, zbiorników i innych wyrobów wymagających szczególnej odporności na temperaturę, mechaniczne naprężenia, działanie ciekłych rozpuszczalników i agresywnych chemikaliów.

Sposób według wynalazku wyjaśniono bliżej w następujących przykładach, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Do autoklawu ze stali nierdzewnej o pojemności 120 ml wprowadza się kolejno: 0,300 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0,076 g KH_2PO_4 , 0,017 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,004 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 150 mg mieszaniny produktów o wzorze $\text{H}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n\text{COONH}_4$, w którym n jest w granicach od 4 do 7, i 50 g wolnej od powietrza H_2O .

Podczas wprowadzania tych substancji, autoklaw utrzymuje się w temperaturze -78°C na łaźni z suchego lodu i acetonu, wodę dodaje się stopniowo po wprowadzeniu każdej soli w taki sposób, że różne sole są oddzielone od siebie warstwą zamrożonej wody. Autoklaw zamyka się i wytwarza w nim wysoką próżnię. Następnie do autoklawu destyluje się 1,98 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropanu i 18,4 g fluorku winylidenu. Zamknięty

autoklaw umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 70°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 16 godzin mieszając okresowo.

Po 16 godzinach reakcji odprowadza się nieprereagowane monomery; polimeryzacja praktycznie zachodzi ilościowo.

Autoklaw otwiera się i odprowadza kopolimer w postaci mlecznej zawiesiny. Kopolimer koaguluje się przez dodanie 10 ml stężonego HCl, po czym dokładnie przemycza wodą destylowaną i suszy pod próżnią 15 mm Hg w temperaturze 100°C. Wyszuszony kopolimer waży 20,0 g. Badany na gorąco w mikroskopie polaryzacyjnym, wykazuje topliwosć kryształów w granicach 124 — 135°C.

Kopolimer może być kształtowany pod ciśnieniem w temperaturze około 150°C na przezroczyste, elastyczne płyty wykazujące charakterystykę produktów termoplastycznych.

Lepkość zredukowana mierzona w dwumetyloformamidzie w 110°C wynosi 0,91 (100 ml/g).

Próby rozciągania przeprowadzone na próbkach, których rodzaj opisano w ASTM D 412 D, lecz o długości 15 mm, przy szybkości rozciągania 50 mm/minutę, dały następujące wyniki:

maksymalna wytrzymałość na rozciąganie 310 kG/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 370%

Analiza elementarna wykazuje 36,48% wagiowych zawartości węgla, co odpowiada 5% molowych merów pochodzących z 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropenu w kopolimerze. Kopolimer jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak na przykład dwumetyloformamid, w temperaturze pokojowej. Przez odparowanie tych rozpuszczalników otrzymuje się z łatwością przezroczyste i elastyczne błony.

Przykład II. Do autoklawu opisanego w przykładzie I, w taki sam sposób wprowadza się 0,034 g (NH₄)₂S₂O₈, 0,008 g Na₂S₂O₅, 0,300 g Na₂HPO₄ · 12H₂O, 0,074 g KH₂PO₄, 0,150 g nadfluorokaprylanu amonu i 50 g wolnej od powietrza H₂O.

Do zamkniętego autoklawu przez destylację pod próżnią wprowadza się 11,88 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i 13,44 g fluorku winylidenu, tak aby powstała mieszanina monomerów, zawierająca 30% molowych pięciofluoropropylenu i 70% molowych fluorku winylidenu.

Następnie autoklaw umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 70°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 16 godzin podczas mieszania. Polimeryzacja zachodzi praktycznie ilościowo.

Po zakończeniu reakcji odprowadza się z autoklawu mleczną zawiesinę kopolimeru, który wytrąca się przez dodanie 10 ml HCl. Kopolimer ten przemycza się dokładnie wodą destylowaną, suszy w temperaturze 100°C pod próżnią 15 mm Hg i kalandruje; kopolimer waży 24,20 g i ma wygląd typowy dla niezwulkanizowanego kauczuku.

Kopolimer składający się z 65,2% wagowych fluorku i 32,75% węgla, zawiera przeciętnie 29,4% molowych merów pochodzących z 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu. W dwumetyloketonie w 30°C wykazuje on lepkość zredukowaną 2,64 (100 ml/g). 100 części tego kopolimeru miesza się w tempera-

turze pokojowej w znanej mieszarce walcowej z MgO (15 części) sadzą termiczną (20 części) i dwucynamyldenossześcio-metylenodwuaminą (3 części).

Otrzymaną mieszaninę formuje się w arkusze o grubości 1 mm, przez prasowanie w temperaturze 150°C w czasie 30 minut pod naciskiem około 50 kG/cm².

Arkusze te umieszcza się w piecu o temperaturze 230°C na przeciąg 4 godzin i otrzymuje się próbki opisane w przykładzie I.

Próby rozciągania próbek przeprowadzane w 25°C z szybkością rozciągania 50 mm/min dały następujące wyniki:

maksymalna wytrzymałość 174 kG/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 307%
moduł przy 100% 29 kG/cm²
moduł przy 200% 77 kG/cm²

trwałe odkształcenie 10% w 10 minut po zerwaniu

Próbki tego samego wulkanizowanego produktu o grubości 1 mm otrzymane jak opisano powyżej, zanurzone w różnych rozpuszczalnikach lub chemicznych środkach w temperaturze 25°C w ciągu 192 godzin. Próbki wysuszono i zważono, następnie suszono w piecu pod próżnią i zważono ponownie. Otrzymane wyniki są podane w tablicy 1.

Tablica 1

Rozpuszczalnik lub czynnik chemiczny	Zmiany w ciężarze w %	Zmiany w ciężarze po suszeniu %
aceton	+ 159,6	- 4,75
octan etylu	+ 191,4	- 4,35
n-heptan	0,00	- 0,09
benzen	+ 14,2	- 1,43
kwas siarkowy 98 %	+ 3,2	- 2,30
kwas azotowy 65 %	+ 12,8	- 5,56
wodny NaOH 10 %	+ 0,2	- 0,03

Przykład III. Do autoklawu opisanego w przykładzie I, wprowadzono w taki sam sposób 0,008 g (NH₄)₂S₂O₈, 0,076 g KH₂O₄, 0,300 g Na₂HPO₄, 12H₂O, 50 g wolnej od powietrza H₂O i 0,300 g środka dyspergującego o wzorze H(C₂F₄)_nCOONH₄.

Do zamkniętego autoklawu, oziębionego do temperatury -78°C destylowano pod próżnią 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i 9,6 fluorku winylidenu tak, aby utworzyć mieszaninę monomerów zawierającą 50% molowych pięciofluoropropylenu.

Autoklaw pozostawia się przez 16 godzin w temperaturze 70°C podczas okresowego mieszania. Następnie po usunięciu z autoklawu gazów reszkowych odprowadza się jasną zawiesinę, z której przez dodanie 10 ml stężonego HCl, wytrąca się kopolimer:

Kopolimer suszy się w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 15 mm Hg i następnie kalandruje. Waży on 22,58 g i zawiera 31,51% węgla, co odpowiada średniej zawartości 40,6% molowych me-

rów pochodzących z 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu.

Kopolimer w metyloetyloketonie w temperaturze 30°C wykazuje lepkość zredukowaną 1,71 (100 ml/g).

Kopolimer wulkanizuje się sposobem opisanym w przykładzie II. Charakterystyka dynamometryczna, oznaczona jak opisano w wymienionym przykładzie wykazuje:

maksymalna wytrzymałość na rozciąganie	158,5 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 100%	32,5 kG/cm ²
moduł przy 200%	72 kG/cm ²
trwałe odkształcenie	10 minut po zerwaniu

Przykład IV. Do autoklawu z kwasoodpornej stali o pojemności 200 ml, w sposób opisany w przykładzie I wprowadza się: 0,035 g (NH₄)₂S₂O₈, 0,008 g Na₂S₂O₅, 0,380 g KH₂PO₄ i 100 g wolnej od powietrza wody. 55,5 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i 11,5 g fluorku winylidenu destyluje się pod próżnią do oziębionego autoklawu, który następnie umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 70°C przez 16 godzin, mieszając okresowo.

Następnie usuwa się gazy resztkowe i odprowadza z autoklawu mleczną zawiesinę kopolimeru w wodzie. Dodatek 10 ml powoduje koagulację kopolimeru, który przemywa się wodą, suszy w 100°C przy 15 mm Hg i kalandruje.

Kopolimer otrzymany tym sposobem waży 23,5 g i wykazuje zawartość węgla 30,95%, co odpowiada 46,2% molowym merów pochodzących z 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu. Lepkość zredukowana kopolimeru mierzona w roztworze metyloetyloketonu w temperaturze 30°C wynosi 0,85 (100 ml/g).

Część kopolimeru miesza się w znanej mieszarce walcowej w temperaturze pokojowej z MgO (15 części na 100 części kopolimeru) sadzą termiczną (20 części) i dwucynamylidenosześcimetylenodwumaminą (1 część).

Otrzymaną mieszaninę kształtuje się w arkusze o grubości około 1 mm, przez prasowanie w temperaturze 150°C przez 30 minut. Arkusze te przez 4 godziny przebywają w suszarce powietrznej w temperaturze 230°C po czym przeprowadza się próby opisane w przykładzie II. Wyniki są następujące:

największa wytrzymałość na rozciąganie	167 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	500 %
moduł przy 100%	26 kG/cm ²
moduł przy 200%	56,5 kG/cm ²
trwałe odkształcenie	10%, 10 minut po zerwaniu

Przykład V. Do autoklawu opisanego w przykładzie I wprowadza się 0,017 g (NH₄)₂S₂O₈, 0,004 g Na₂S₂O₅, 0,076 g KH₂PO₄, 0,300 g Na₂HPO₄ · 12H₂O, 50 g wolnej od powietrza wody i 0,300 g środka dyspergującego o wzorze H(C₂F₄)_nCOONH₄ jak w przykładzie I.

Do oziębionego autoklawu wprowadza się przez destylację próżniową 7,92 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i 15,36 g fluorku winylidenu tak, aby wytworzyć mieszaninę monomerów zawierającą 20% pięciofluoropropylenu.

Autoklaw podczas okresowego mieszania utrzymuje się w łaźni olejowej w temperaturze 70°C w ciągu 16 godzin. Po zakończeniu kopolimeryzacji jest praktycznie ilościowa i z autoklawu odprowadza się jasną wodną zawiesinę kopolimeru. Kopolimer koaguluje się przez dodanie HCl, przemywa wodą, suszy w temperaturze 100°C przy 15 mm Hg i kalandruje. Kopolimer wykazuje lepkość zredukowaną 1,5 (100 ml/g) w metyloetyloketonie w temperaturze 30°C. Analiza stwierdza zawartość węgla 34,09% odpowiadającą 19,5% molowych merów pochodzących z 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu. Kopolimer wulkanizuje się jak w przykładzie II. Wykazuje on następujące właściwości dynamometryczne:

maksymalna wytrzymałość na rozciąganie	174 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	220%
moduł przy 100%	51 kG/cm ²
moduł przy 200%	153 kG/cm ²
trwałe odkształcenie	10 minut po zerwaniu 6,7.

Przykład VI. Do autoklawu opisanego w przykładzie I wprowadza się w ten sam sposób 0,017 g (NH₄)₂S₂O₈, 0,004 g Na₂S₂O₅ i 50 g wolnej od powietrza wody.

Następnie do autoklawu destyluje się pod próżnią 29,4 g równocząsteczkowej mieszaniny 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i fluorku winylidenu i utrzymuje podczas mieszania przez 16 godzin w łaźni olejowej w temperaturze 50°C. Gazy resztkowe usuwa się i z autoklawu odprowadza mleczną zawiesinę kopolimeru w wodzie.

Kopolimer koaguluje się przez dodanie HCl, przemywa wodą, suszy i kalandruje; waży on 18,19 g i wykazuje zawartość węgla 31,5%, która odpowiada 41% molowym zawartości merów pochodzących z 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu.

Lepkość zredukowana kopolimeru, mierzona w metyloetyloketonie w temperaturze 30°C wynosi 2,88 (100 ml/g).

Część kopolimeru poddaje się wulkanizacji w sposób opisany w przykładzie II. Właściwości dynamometryczne oznaczone jak w przykładzie II są następujące:

największa wytrzymałość na rozciąganie	190 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	358%
moduł przy 100%	30 kG/cm ²
moduł przy 200%	73 kG/cm ²
trwałe odkształcenie	10 minut po zerwaniu 6,7.

Przykład VII. Do autoklawu opisanego w przykładzie I, oziębionego do temperatury -78°C przez zanurzenie do suchego lodu z acetonem wprowadza się 3 g bezwodnika nadfluoromasłowego i 0,15 g 35% H₂O₂.

Autoklaw zamyka się i wprowadza do niego przez destylację próżniową 15,4 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i 17,92 g fluorku winylidenu.

Autoklaw podczas mieszania utrzymuje się w kąpieli olejowej przez 16 godzin w temperaturze 50°C.

Na zakończenie gazy resztkowe usuwa się i otrzymuje 1,1 g kopolimeru o wyglądzie niezwulkanizowanego kauczuku.

Przykład VIII. Do autoklawu opisanego w przykładzie I wprowadza się 0,100 g nitrilu kwasu alfa-alfa-azodwuzomastowego.

Autoklaw zamyka się, ewakuuje pod wysoką próżnią i oziębia do temperatury -78°C a następnie wprowadza się pod próżnią 30 g nadfluorocyklobutanu, 15,4 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropenu i 17,9 g fluorku winylidenu.

Autoklaw utrzymuje się w temperaturze 80°C podczas mieszania przez 16 godzin. Następnie usuwa się gazy reszkowe i otrzymuje biały kopolimer o wyglądzie niewulkanizowanego kauczuku.

Przykład IX. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się 0,100 g nadtlenku lauroilu. Następnie autoklaw oziębia się do temperatury -78°C , opróżnia i destyluje się 30 g nadfluorocyklobutanu, 15,8 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropenu i 17,9 g fluorku winylidenu.

Autoklaw pozostawia się przez 16 godzin w temperaturze 80°C podczas okresowego mieszania. Po usunięciu gazów reszkowych otrzymuje się biały kopolimer o wyglądzie niewulkanizowanego kauczuku.

Przykład X. Do autoklawu na 200 ml wprowadza się w sposób opisany w przykładzie I 0,035 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,008 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,152 g KH_2PO_4 , 0,600 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 100 g wolnej od powietrza H_2O i 0,300 g środka dyspergującego o wzorze $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{COONH}_4$. Do autoklawu destyluje się pod próżnią 28,5 g 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropenu, 11,09 g 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropenu i 19,2 g fluorku winylidenu.

Zamknięty autoklaw utrzymuje się przez 16 godzin w temperaturze 70°C podczas okresowego mieszania. Po zakończeniu reakcji, nieprzereagowane gazy zbiera się ilościowo i poddaje analizie chromatograficznej. Jasną wodną zawiesinę terpolimeru odprowadza się z autoklawu. Terpolimer wytrąca się przez dodanie HCl , przemywa dokładnie, suszy w temperaturze 100°C przy 15 mm Hg i kalandruje.

Terpolimer otrzymany w ten sposób waży 31,01 g. Na podstawie ilości monomerów, ciężaru otrzymanego polimeru i wyników analizy gazów stwierdzono, że terpolimer zawiera 5,3% wagowych merów pochodzących od 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu, 35,5% wagowych merów pochodzących od 1, 2, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu, pozostałe 69,2% wagowych składa się z merów pochodzących z fluorku winylidenu. Na podstawie analizy stwierdzono, że terpolimer zawiera 33,31% węgla,

co odpowiada całkowitej zawartości 40,98% wagowych związanych merów pięciofluoropropylenu.

Część kopolimeru poddaje się wulkanizacji jak opisano w przykładzie IV. Jego charakterystyka dynamometryczna, mierzona jak w przykładzie II jest następująca:

największa wytrzymałość na rozciąganie

	152 kG/cm^2
wydłużenie przy zerwaniu	269%
moduł przy 100%	33 kG/cm^2
moduł przy 200%	89 kG/cm^2
trwałe odkształcenie 10 minut po zerwaniu 10%	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów zawierających fluor **znamienny tym**, że wprowadza się w reakcję 99-5 części wagowych fluorku winylidenu z 1-95 częściami wagowymi mieszaniny 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu i 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu, zawierającej 1%-100% 1,2,3,3,3-pięciofluoropropylenu, w roztworze, emulsji lub zawiesinie, w obecności wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji, w temperaturze od -30°C do 200°C , korzystnie od 0 do 150°C , pod ciśnieniem w granicach od ciśnienia atmosferycznego do 300 atm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się inicjator wolnorodnikowy wybrany z grupy zawierającej organiczne i nieorganiczne związki nadtlenkowe i z grupy alifatycznych azozwiązków.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że inicjator wolnorodnikowy stosuje się w ilości od 0,001 do 5, korzystnie od 0,01 do 2 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny monomerów.
4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako środowisko reakcji stosuje się nadmiar samej mieszaniny monomerów.
5. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako środowisko polimeryzacji stosuje się fazę wodną, a jako inicjatory związki nadtlenkowe rozpuszczalne w wodzie.
6. Sposób według zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności aktywatorów, w ilościach od 0,001%-1% wagowych w stosunku do całkowitej ilości monomerów, i (lub) przyspieszaczy w ilości 0,001-1%, i (lub) buforu.
7. Sposób według zastrz. 1-6, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności czynników przenoszących łańcuch.