



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15. XII. 1962 (P 100 322)

Pierwszeństwo: 20. XII. 1961 Włochy

Opublikowano: 20. VII. 1966

Kl. 39 ~~39~~ 64.15/06

MKP C 08 f 15/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Dario Sanesi, Gian Carlo Bernardi, Gianfranco Diotalevi

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



Sposób wytwarzania kopolimerów o dużej zawartości fluoru

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych polimerów zawierających fluor.

Polimery i kopolimery o wysokiej zawartości fluoru tworzą klasę produktów stosowanych w różnych dziedzinach, ze względu na wyjątkową ich trwałość chemiczną i fizyczną. Najbardziej znanymi przedstawicielami tej klasy są na przykład polimery czterofluoroetyleny, polimery chlorotrójfluoroetyleny oraz kopolimery czterofluoroetyleny z sześciofluoropropylenem. Te termoplastyczne polimery są bardzo odporne na działanie ciepła i obojętne wobec najbardziej agresywnych substancji chemicznych. Z drugiej strony mają bardzo wysoką temperaturę topnienia, a wskutek tego do kształtowania ich niezbędne są bardzo wysokie temperatury nawet powyżej 300°C, które powodują kłopotliwe zjawiska zmian i rozpadu polimerów. Ponadto nierozpuszczalność nadchlorowcowanych polimerów w zwykle stosowanych rozpuszczalnikach organicznych w temperaturze pokojowej czyni trudnym stosowanie ich do powlekania i impregnacji.

Znane polimery fluoroolefin poza tym są twardymi krystalicznymi żywicami nie wykazującymi żadnych fizycznych właściwości powszechnie przypisywanych elastomerom.

Wskutek tego prowadzono próby dla otrzymania nie tylko termoplastycznych polimerów o dużej zawartości fluoru i dobrych właściwościach kształtowania i rozpuszczalności, lecz również polimerów fluoroolefin o właściwościach elastomerów które

2

poza właściwościami fizycznymi elastomeru wykazywałyby również chemiczną i fizyczną trwałość charakterystyczną dla polimerów fluoroolefin.

W ostatnich latach opisano różne polimery zawierające fluor i posiadające właściwości elastomerów.

Większość z nich pochodzi z kopolimeryzowania różnych monomerów winylowych, zawierających lub nie zawierających fluoru, ze sprzężonymi dwuclefinami, takimi jak butadien, izopren itd., w których jeden lub kilka atomów wodoru jest podstawionych odpowiednią liczbą atomów fluoru. Jednakże te polimery, wskutek dużej ilości wiązań nienasyconych występujących w makrocząsteczkach, nie mają dobrej odporności chemicznej i termicznej.

Z tego punktu widzenia elastomery otrzymane przez kopolimeryzację fluorku winylidenu i chlorotrójfluoroetyleny opisane np. w Rubber Age. vol. 76, str. 543—550, 1955 r. są uważane za bardziej interesujące. Elastomery te mają dobrą odporność chemiczną, lecz ich trwałość termiczna jest ograniczona do temperatur poniżej 200°C.

Lepszą trwałość termiczną wykazują kopolimery fluorku winylidenu z sześciofluoropropylenem opisane np. w Ind. Eng. Chem. vol. 49 str. 1687—1690, 1957 r. Po odpowiednio prowadzonej wulkanizacji produkty te mają dobre właściwości plastyczne i utrzymują je nawet po dłuższym ogrzewaniu do temperatur powyżej 200°C.

Z tego powodu uważano, że tylko przez kopolimeryzowanie fluorku winylidenu z inną olefiną, w której wszystkie atomy wodoru są zastąpione atomami chlorowca, jest możliwe otrzymywanie polimerów mających nie tylko zadowalające właściwości plastyczne lecz również pożądaną obojętność chemiczną i trwałość termiczną. Jednakże wulkanizowanie tych kopolimerów w celu utworzenia wiązań poprzecznych jest szczególnie trudne. Wulkanizowanie należało prowadzić w temperaturze około 200°C w ciągu czasu dłuższego od 16–20 godzin (Ind. Eng. Chem. wyżej cytowany).

Stwierdzono nieoczekiwanie, że ażeby otrzymać termoplastyczne i elastyczne produkty o godnych uwagi właściwościach chemicznych, termicznych i fizycznych nie jest konieczne kopolimeryzowanie fluorku winylidenu z całkowicie chlorowaną olefiną. Okazało się, że fluorek winylidenu kopolimeryzowany z 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylem daje termoplastyczne i elastyczne kopolimery o wysokiej trwałości termicznej, bardzo dobrych właściwościach fizycznych i mechanicznych i odporne chemicznie.

Sposób według wynalazku dotyczy wytwarzania kopolimerów o dużej zawartości fluoru przez poddawanie reakcji mieszaniny składającej się z 95–5 części wagowych fluorku winylidenu i 5–95 części wagowych 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu, w roztworze, w emulsji lub w zawiesinie w obecności wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji, w temperaturze od –20 do 200°C, korzystnie 20–100°C, pod ciśnieniem w granicach od samorodnego do 300 atm.

Produkty te, łatwo wytwarzane w konwencjonalnym urządzeniu, mają również tę zaletę, że można je wulkanizować łatwiej, szybciej i w wyższym stopniu niż podobne produkty otrzymywane z nadchlorowcowanych olefin.

Nowe termoplastyczne kopolimery, otrzymane sposobem według wynalazku, zawierają więcej niż 60% wagowych fluoru, i można je łatwo kształtować konwencjonalnymi metodami w temperaturach niższych od tych, w których ulegają rozkładowi lub odbarwieniu. Kopolimery te rozpuszczają się w różnych rozpuszczalnikach organicznych w temperaturze pokojowej. Mają one właściwości elastomerów. Można je stosować do wytwarzania ochronnej warstwy lub powłoki na powierzchniach narażonych na działanie odczynników chemicznych lub cieczy korodujących.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku, ulegają łatwo wulkanizacji dając elastomery o dobrych właściwościach fizycznych i mechanicznych oraz odporne chemicznie. Są one zdolne do zachowania elastyczności nawet w temperaturach niższych od 0°C i odporne na rozkład, nawet gdy są narażone na wysokie temperatury.

Korzystnymi inicjatorami w kopolimeryzacji fluorku winylidenu z 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylem są powszechnie znane inicjatory typu rodnikowego. Są nimi np. organiczne związki nadtlenowe, nieorganiczne związki nadtlenowe, niektóre alifatyczne pochodne azowe itd. Na ogół inicjator stosuje się w ilości 0,001–5 części wago-

wych na 100 części wagowych mieszaniny monomerów, korzystnie w ilości 0,01–2% wagowych.

Dobór inicjatora oraz temperatury reakcji zależą od pozostałych warunków prowadzenia kopolimeryzacji.

Kopolimeryzację można prowadzić w sposób ciągły lub okresowy w środowisku wodnym lub niewodnym, w zawiesinie, w emulsji lub w roztworze. W ostatnim przypadku można stosować jako rozpuszczalniki węglowodory alifatyczne, cykloalifatyczne aromatyczne lub rozpuszczalniki zawierające tlen, takie jak alkohole, etery, estry lub ketony. Jednakże korzystnie jest stosować rozpuszczalniki chlorowcowane lub nadchlorowcowane, takie jak chloropodstawione niższe węglowodory, fluorotrójchlorometan, dwuchloroceterofluoroetan, nadfluorocyklobutan, nadfluorodwumetylocyklobutan, nadfluorocykloheksan, nadfluoropropylpiran itd. Można również stosować mieszaninę monomerów jako ciekłe środowisko reakcyjne, pod warunkiem, że jest co najmniej w części w stanie ciekłym w warunkach reakcji.

We wszystkich tych przypadkach jako inicjator stosuje się korzystnie organiczny nadtlenek lub wodoronadtlenek zawierający ewentualnie chlorowiec, taki jak np. nadtlenki dwualkylu lub dwuacylu, nadtlenki kwasów, estrów lub ketonów. Typowymi przykładami takich inicjatorów są: nadtlenek benzoylu, nadtlenek p-chlorobenzoylu, nadtlenek 2, 4-dwuchlorobenzoylu, nadtlenek acetylu, nadtlenek lauroilu, nadtlenek III-rzęd. butylu, nadtlenki i wodoronadtlenki cykloheksanonu, nadtlenek trójchloroacetylu, nadtlenek trójfluoroacetylu, nadtlenek nadfluoropropionylu, nadtlenek kwasu siedmiofluoromasłowego itd.

Można również stosować jako inicjatory niektóre związki azowe, takie jak dwunitryl kwasu azodwuzomasłowego, dwunitryl kwasu azodwupropionowego itd.

Według korzystnej postaci wynalazku polimeryzację prowadzi się w obecności fazy wodnej.

W tym przypadku korzystnymi inicjatorami są rozpuszczalne w wodzie związki nadtlenowe takie jak sole nieorganicznych nadkwasów. Typowymi ich przedstawicielami są nadsiarczany, nadsfosforany, nadborany i nadwęglany sodu, potasu, amonu i baru, nadtlenek wodoru, nadtlenek baru itd. Można również stosować rozpuszczalne w wodzie organiczne związki nadtlenkowe takie jak wodoronadtlenek kumenu, dwuizopropylbenzenu, trójizopropylbenzenu, III-rzęd. butylu itd.

Gdy kopolimeryzację fluorku winylidenu z 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylem prowadzi się w obecności pary wodnej, korzystnie stosuje się temperaturę 20–110°C, przy ciśnieniu 5–200 atm a nawet wyższym.

Do związków nadtlenkowych, które działają w fazie wodnej jako inicjatory, korzystnie jest dodawać inne substancje działające jako aktywatory i przyspieszacze polimeryzacji.

Jako aktywatory można stosować rozpuszczalne w wodzie substancje redukujące, takie jak kwaśny siarczan, pirosiarczyn lub tiosiarczan sodowy itd., korzystnie w ilości 0,001–1% wagowego w stosunku do mieszaniny monomerów.

Jako przyspieszacze polimeryzacji można stosować rozpuszczalne w wodzie sole metali na różnym stopniu wartościowości, takie jak siarczany, fosforany, chlorki żelaza, miedzi, srebra, tytanu itd. Związki te stosuje się korzystnie w ilości 0,001—1 części na 100 części mieszaniny monomerów.

Korzystnie jest również dodawać do wodnego układu polimeryzacyjnego odpowiedni czynnik buforujący, na przykład mataboran sodowy lub Na_2HPO_4 w celu utrzymania odpowiedniej wartości pH podczas całego procesu polimeryzacji.

Kopolimer pięćfluoropropylenu z fluorkiem winylidenu otrzymany sposobem według wynalazku ma na ogół bardzo wysoki ciężar cząsteczkowy, zwykle wyższy od 20.000. Jeżeli pożądane są kopolimery o niższym stopniu polimeryzacji stosuje się odpowiedni czynnik przenoszący łańcuch, taki jak merkaptan laurylowy, chloroform, czterochlorek węgla itd. w ilości na ogół nie wyższej od 10% wagowych w stosunku do mieszaniny monomerów. Ilość czynnika modyfikującego zależy odżądanego zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego kopolimeru.

Kopolimery z fluorku winylidenu 1, 1, 3, 3, 3-pięćfluoropropylem otrzymane przez reakcję w obecności fazy wodnej w większości przypadków są w postaci zdyspergowanej i tworzą lateks, który można łatwo koagulować np. przez dodanie soli lub kwasów lub przez mieszanie, ogrzewanie lub oziębianie.

Jeżeli żądany jest produkt w postaci bardzo trwałego jednorodnego lateksu, można dodać przed reakcją czynnik dyspergujący do wodnego roztworu. Jako czynnik dyspergujący można korzystnie stosować sól kwasu tłuszczowego o 12—20 atomach węgla, korzystnie w ilości 0,01—2 części na 100 części wody. Przykładami tych substancji są stearynian sodowy, oleinian sodowy i palmitynian potasowy. Jednakże można również stosować alkaliczne lub amonowe sole nadfluorokwasów, omega wodoronadfluorokwasów lub chlorofluorokwasów zawierających więcej niż 6 atomów C w cząsteczce, takich jak nadfluorokaprynian amonowy.

Korzystny sposób kopolimeryzacji według wynalazku polega na tym, że do ciśnieniowego reaktora, z materiału odpornego na działanie chemiczne reagentów, zaopatrzonego w mieszadło i utrzymywane go w temperaturze reakcji wprowadza się w sposób ciągły mieszaninę fluorku winylidenu z 1, 1, 3, 3, 3-pięćfluoropropylem o składzie żądanym dla kopolimeru, tak aby utrzymać stałe ciśnienie w reaktorze podczas reakcji. Również w sposób ciągły do reaktora wprowadza się wodny roztwór zawierający inicjator, aktywator i przyspieszacz polimeryzacji oraz wszystkie składniki potrzebne do dobrego przebiegu reakcji, zaś odpowiednią ilość wodnej zawiesiny utworzonego kopolimeru usuwa się również metodą ciągłą.

Produkt kopolimeryzacji zawiera w łańcuchu monomeryczne jednostki pochodzące z 1, 1, 3, 3, 3-pięćfluoropropylenu, w ilości 5—70% wagowych, resztę stanowią monomeryczne jednostki pochodzące z fluorku winylidenu. Lepkość wewnętrzna otrzymanych produktów oznaczona w roztworze

metyletyloketonu w temperaturze 30°C wynosi 0,2—5 (100 ml/g).

Kopolimery, które zawierają 5—15% wagowych jednostek pięćfluoropropylenowych, są termoplastyczne, podczas gdy kopolimery, które zawierają jednostki pięćfluoropropylenu w ilości 20—70% wagowych, mają właściwości elastomerów.

Skład kopolimerów najbardziej zależy od składu mieszaniny monomerów wprowadzanej do reaktora. Ponieważ pięćfluoropropylen jest mniej aktywny od fluorku winylidenu w kopolimeryzacji, stosunek 1, 1, 3, 3, 3-pięćfluoropropylenu i fluorku winylidenu w postaci monomerów w reaktorze musi być wyższy od żądanego stosunku tych jednostek monomerycznych w kopolimerze. Jeżeli na przykład kopolimeryzację prowadzi się w mieszaninie monomerów zawierającej 5—20% objętościowych 1, 1, 3, 3, 3-pięćfluoropropylenu a resztę stanowi fluorek winylidenu, ze stopniem przemiany na przykład 50—70%, otrzymuje się kopolimery zawierające 5—25% wagowych pięćfluoropropylenu. Produkty te są jeszcze częściowo krystaliczne w temperaturze pokojowej, mają w pewnym stopniu właściwości elastomerów i zachowują sprężystość w szerokim zakresie temperatur, nie stając się łamliwymi. Kopolimery o tych granicach składu można łatwo poddawać przeróbce przez stopienie. Rozpuszczają się one łatwo w temperaturze pokojowej w różnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak estry i ketony. Przez odparowywanie tych roztworów można otrzymywać przezroczyste, twarde, sprężyste błony o żądanym grubości.

Jeżeli kopolimeryzację prowadzi się z mieszaninami monomerów, zawierającymi więcej niż 20% objętościowych 1, 1, 3, 3, 3-pięćfluoropropylenu, otrzymuje się kopolimery o wyglądzie niewulkanizowanych kauczków, zawierające w przybliżeniu 25—70% wagowych połączonego pięćfluoropropylenu. Produkty te są na ogół bezpostaciowe i rozpuszczalne w niektórych rozpuszczalnikach, takich jak estry i ketony. Odznaczają się one niskim współczynnikiem skręcania i zachowują sprężystość w szerokim zakresie temperatur.

Oczywiste jest, że przez zmianę składu mieszaniny monomerów wprowadzanej do reaktora można otrzymywać kopolimery zawierające dwie różne monomeryczne jednostki połączone w łańcuchy w stosunkach, które mogą się zmieniać w bardzo szerokich granicach, otrzymując w ten sposób produkty o różnych właściwościach fizycznych. Podczas gdy homopolimer fluorku winylidenu jest wysoko krystaliczną żywicą, praktycznie nieelastyczną, wprowadzanie zwiększających się ilości jednostek pięćfluoropropylenu do łańcuchów niszczy stopniowo symetrię łańcucha, a przez to krystaliczność, powodując coraz wyraźniejsze własności elastomeryczne.

Kopolimery o właściwościach elastomerycznych otrzymane sposobem według wynalazku można poddawać wulkanizacji w celu wytworzenia elastomerów o dobrych właściwościach fizycznych i chemicznych. Wulkanizacja prawdopodobnie powoduje sieciowanie między różnymi makrocząsteczkami

kopolimeru zwiększając znacznie wytrzymałość mechaniczną i elastyczność. W przypadku kopolimerów wytworzonych według wynalazku zestawianie odpowiednich mieszanin i wulkanizowanie prowadzi się znanymi metodami i stosuje się konwencjonalne urządzenia.

Szczególnie skuteczne w wulkanizacji kopolimerów fluorku winylidenu z pięciofluoropropylem są metody oparte na stosowaniu wielofunkcyjnych zasad organicznych, takich jak np. alifatyczne wieloaminy itd. Przykładami tych środków wulkanizujących są sześciometylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina, cykloalkilodwuamina itd.

Jako czynniki wulkanizujące można również stosować organiczne związki nadtlencowe (takie jak nadtlenek benzoulu) promieniowanie jonizujące, elektrony o wysokiej energii, promienie beta lub gamma.

Przed wulkanizowaniem do kopolimerów oprócz środka wulkanizującego można wprowadzić różne inne substancje, takie jak przyspieszacze wulkanizacji, akceptory kwasu, wypełniacze, plastyfikatory, środki nadające poślizg, czynniki wzmacniające, według znanych metod stosowanych przy wytwarzaniu elastomerów.

Proces wulkanizowania kopolimerów zawierających np. 40–60% wagowych pięciofluoropropylenu prowadzi się korzystnie przez zmieszanie w konwencjonalnym mieszalniku walcowym w temperaturze pokojowej 100 części kopolimeru z 10–20 częściami tlenku magnezu 20–40 częściami sadzy i 0,1–3 częściami jednej z wyżej wymienionych dwuamin. Następnie mieszaninę sprasowuje się pod ciśnieniem 10–10.000 kG/cm² w formie, w temperaturze 120–220°C, korzystnie w 140–160°C, po czym wulkanizuje w temperaturze 200°C w ciągu 4–24 godzin.

Po wulkanizacji otrzymuje się z kopolimerów elastomery, które prócz bardzo dobrych właściwości mechanicznych mają bardzo wysoką trwałość termiczną i wysoką odporność na działanie bardzo agresywnych chemikaliów i są nierozpuszczalne (je-dynie minimalnie pęcznieją) w rozpuszczalnikach takich jak ketony, estry, węglowodory itd.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku są szczególnie odpowiednie do wytwarzania błon, płyt, taśm, włókien i przedmiotów różnego kształtu i rozmiarów. Również są bardzo odpowiednie do stosowania w postaci powłok ochronnych na różnych materiałach lub do impregnacji.

W postaci wulkanizowanych elastomerów kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku są szczególnie odpowiednie jako materiał do uszczelnienia, rur, przegubów, zasobników itd., od których wymagana jest odporność na działanie ciepła, na działanie rozpuszczalników lub czynników chemicznych oraz wytrzymałość mechaniczna.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. 25 ml odtlenionej wody zawierającej 0,14 g rozpuszczonego nadsiarczanu amonu wprowadza się do autoklawu na 100 ml z nierdzewnej stali. Autoklaw oziębia się do temperatury –78°C i wprowadza roztwór 0,034 g pirosiarczynu

sodowego w 25 ml wody, po czym autoklaw zamyka i odpowietrza. Następnie wprowadza się 9,9 g 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu i 13,9 g fluorku winylidenu; otrzymuje się mieszaninę monomerów zawierającą około 75% objętościowych fluorku winylidenu.

Następnie autoklaw zanurza się w termostatycznej kąpeli o temperaturze 70°C i wstrząsając utrzymuje w niej w ciągu 16 godzin. Po zakończonej reakcji odpuszcza się nieprzereagowane gazy.

Utworzony lateks koaguluje się przez dodanie kwasu solnego, kopolimer odsącza, przemycia wodą i suszy w próżni w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymuje się 13,9 g kopolimeru w postaci białego proszku. Analiza wykazuje, że produkt zawiera 60,5% wagowych fluorku i 36,5% węgla co odpowiada przeciętnej zawartości 9% wagowych merów pięciofluoropropylenu. Lepkość wewnętrzna oznaczona w cykloheksanonie w temperaturze 30°C wynosi 1,31 (100 ml/g).

Kopolimer jest częściowo krystaliczny w badaniu promieniami X, ta krystaliczność jest wyrażniejsza w włóknie rozciągany. Produkt rozpuszcza się np. w ketonach i estrach, z 5%-owego roztworu acetonu przez odparowanie cienkiej warstwy, otrzymuje się ciągle, twarde, sprężyste i przezroczyste błony.

Kopolimer można łatwo kształtować w temperaturach wyższych od 140°C w przezroczyste, sprężyste błony o dużej elastyczności, które łatwo jest rozciągać.

Błony o grubości 0,5 mm zanurzone w 70%-owym kwasie azotowym w temperaturze 25°C na przeciąg 15 dni nie wykazują zmiany ciężaru ani właściwości fizycznych.

Błona taka ma wytrzymałość na rozciąganie 240 kG/cm², wydłużenie przy zerwaniu wynosi 460%.

Przykład II. Roztwór 0,8 g nadsiarczanu amonu i 0,19 g Na₂S₂O₅ w 200 ml wody wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności 340 ml.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 70°C i utrzymuje w nim nadciśnienie 65 atm. za pomocą gazowej mieszaniny, zawierającej 65% objętościowych fluorku winylidenu i 35% 1, 1, 3, 3, 3-pięciofluoropropylenu. Kopolimeryzację prowadzi się w ciągu 10 godzin wstrząsając reaktor i utrzymując ciśnienie 60–65 atm przez stałe doprowadzanie mieszaniny monomerów. Po zakończeniu kopolimeryzacji resztkowe gazy usuwa się. Z lateksu przez koagulowanie, przemycie i wysuszenie otrzymuje się 39,5 g białego produktu o wyglądzie niewulkanizowanego kauczuku. Kopolimer zawiera 63,7% wagowych fluorku i 34,0% węgla, co odpowiada przeciętnej zawartości 34% wagowych merów pięciofluoropropylenu.

Produkt jest rozpuszczalny w różnych rozpuszczalnikach organicznych takich jak np. octan etylu. Jego lepkość wewnętrzna oznaczona w cykloheksanonie w temperaturze 30°C wynosi 0,53 (100 ml/g).

Jedną część kopolimeru miesza się w zwykłym mieszalniku walcowym w temperaturze pokojowej z 0,15 częściami tlenku magnezu, 0,25 częściami

sadzy i 0,025 częściami karbaminianu sześciometylenodwuaminy. Utworzoną mieszaninę formuje się w arkusze o grubości około 1 mm przez sprasowanie w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut.

Płyty te poddaje się wulkanizowaniu przez ogrzewanie do temperatury 200°C w ciągu różnych okresów czasu. Otrzymuje się elastomery o różnych właściwościach fizycznych, podanych w tablicy I.

Tablica I

Czas wulkanizacji w temperaturze 200°C godzin	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł sprężystości przy upłynie 100% kG/cm ²	Odształcenie przy zerwaniu po 10 minutach %	Twardość (Shore A)
4	182	100	182	6	92,2
8	196	100	196	6	91,2
16	182	100	182	4	91,2
24	180	100	180	4	88,3

Różne próbki elastomerów wulkanizowane jak wyżej, poddawane ogrzewaniu w ciągu długich okresów w piecu z cyrkulacją powietrza, w temperaturach 200—300°C, nie wykazują szczególnych zmian.

Inne próbki wulkanizowanych elastomerów zanurza się w temperaturze 30°C na przeciąg 144 godzin w kwasach lub w rozpuszczalnikach. W tablicy II podane są zmiany ciężaru tak traktowanych próbek, które jednakże nie wykazują dostrzegalnych zmian właściwości fizycznych.

Tablica II

Kwas lub rozpuszczalnik	%-owe zmiany ciężaru próbki po zanurzeniu na 144 godzin w temperaturze 30°C i po wysuszeniu
aceton	+ 1,4
benzen	+ 1,2
n-heptan	— 0,3
octan etylu	— 0,6
70 %-owy kwas azotowy	+ 0,01
98 %-owy kwas siarkowy	— 0,6

Przykład III. 0,14 g nadsiarczuanu amonu w 25 ml wody i 0,034 g pirosiarczynu sodowego w 25 ml wody wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu z przykładu I.

Autoklaw jest pod próżnią i oziębiony do temperatury —78°C. Wprowadza się do niego 13,2 g 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenu i 12,8 g fluorku winylidenu, tak aby mieszanina monomerów zawierała około 67% molowych fluorku winylidenu. Następnie autoklaw zanurza się w termostatycznej kąpieli o temperaturze 70°C i wstrząsa w ciągu 16 godzin, po czym otrzymuje się w zwykły sposób 8,75 g produktu elastomerycznego.

Produkt ten jak wynika z analizy zawartości fluoru i węgla zawiera w przybliżeniu 31,5% wagowych merów pięciofluoropropylenu. Lepkość wewnętrzna kopolimeru oznaczona w cykloheksanonie w temperaturze 30°C wynosi 1,23 (100 ml/g).

Produkt miesza się w temperaturze pokojowej w mieszalniku do kauczuku z 16 częściami MgO, 25 częściami sadzy i 2 częściami sześciometylenodwuaminy na 100 części kopolimeru. Mieszaninę

wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut, po czym ogrzewa w piecu w temperaturze 200°C w ciągu 6 godzin. Otrzymany elastomer ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie 226 kG/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 140%
moduł przy 100% 161 kG/cm²
odkształcenie przy zerwaniu po 10 minutach 6%
twardość (Shore A) 94,8

Elastomer zachowuje się pod względem odporności na ciepło, rozpuszczalniki i chemiczne oddziaływania podobnie do elastomeru z poprzedniego przykładu.

Przykład IV. 26,4 1,1,3,3,3-pentafluoropropylenu i 6,4 g fluorku winylidenu tworzących mieszaninę monomerów zawierającą około 33% molowych fluorku winylidenu, wprowadza się w reakcję jak w poprzednim przykładzie.

Po reakcji trwającej 16 godzin w temperaturze 70°C otrzymuje się 9,1 g kopolimeru o wyglądzie kauczuku i lepkości wewnętrznej 0,48 (100 ml/g) oznaczonej w cykloheksanonie w temperaturze 30°C. Analiza za pomocą spalania wykazuje zawartość fluoru 64,8% wagowych i węgla — 33,1% wagowych, co odpowiada w przybliżeniu zawartości 43% wagowych jednostek pięciofluoropropylenu połączonych w łańcuchy.

Po wulkanizacji prowadzonej w sposób opisany w przykładzie III otrzymuje się elastomer o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie 180 kG/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 120%
moduł przy 100% 135 kG/cm²
trwałe odkształcenie po zerwaniu po 10 minutach 4%
twardość Shore A) 84,6

Elastomer ten poddany działaniu niskich temperatur zachowuje dobre właściwości elastomeru nawet poniżej 0°C. W temperaturach niższych, do około —30°C nie wykazuje on łamliwości.

Przykład V. 0,14 g nadsiarczuanu amonu w 10 ml wody, 0,034 g pirosiarczynu sodowego w 10 ml wody, 0,004 g azotanu srebra w 10 ml wody i 20 ml wody zawierającej 0,65 g rozpuszczonego siarczuanu sodowego wprowadza się kolejno w at-

mosferze azotu do autoklawu z nierdzewnej stali, na 100 ml, przy oziębianiu do temperatury -78°C po każdym dodaniu.

Autoklaw jest pod próżnią i wprowadza się do niego 24,4 g równomolowej mieszaniny fluorku winylidenu z 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenem.

Kopolimeryzację prowadzi się podczas wstrząsania w temperaturze 70°C w ciągu 16 godzin. Po zakończeniu polimeryzacji usuwa się resztkowe monomery, wyosobnia produkt o wyglądzie kauczuku przez odsączenie, przemycie i wysuszenie przez kilkakrotne traktowanie w mieszalniku walcowym.

Otrzymuje się 8,35 g kopolimeru o przeciętnej zawartości 70% wagowych fluorku winylidenu.

Po wulkanizowaniu w sposób taki jak w przykładzie III otrzymuje się elastomer o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	172 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	100%
moduł przy 100%	172 kG/cm ²
trwałe odkształcenie po zerwaniu	
po 10 minutach	2%
twardość (Shore A)	82,4

Właściwości te pozostają praktycznie niezmienione po ogrzewaniu wulkanizowanego elastomeru do temperatury 200°C w ciągu 96 godzin.

Przykład VI. 0,10 g nadsiarczuanu potasowego w 70 ml odtlenionej wody wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu z poprzedniego przykładu.

Autoklaw zamyka się w temperaturze pokojowej i poddaje ciśnieniu 20 atm za pomocą moloowej mieszaniny 1,1,3,3,3-pięciofluoropropyleny i fluorku winylidenu. Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze $95-100^{\circ}\text{C}$ w ciągu 4 godzin podczas wstrząsania. Otrzymuje się 3,2 g produktu o wyglądzie kauczuku, podobnego do otrzymanego w przykładzie poprzednim.

Przykład VII. 0,03 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 30 ml odtlenionej wody i 0,10 g nadsiarczuanu amonu w 40 ml wody wprowadza się w temperaturze 0°C do autoklawu na 100 ml.

Autoklaw w temperaturze 25°C poddaje się ciśnieniu 10 atm za pomocą mieszaniny równomolowej fluorku winylidenu z 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenem. Kopolimeryzację prowadzi się w ciągu nocy w temperaturze 25°C przy wstrząsaniu autoklawu. Otrzymuje się 0,7 g kopolimeru.

Przykład VIII. 0,3 g dwunitrylu kwasu azodwuzomaskowego, 4,5 g nadfluorocyklobutanu i 30 g równomolowej mieszaniny fluorku winylidenu z 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenem, wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu na 100 ml opisanego w poprzednim przykładzie.

Kopolimeryzację prowadzi się w ciągu nocy w temperaturze 85°C . Otrzymuje się 0,6 g kopolimeru.

Przykład IX. 0,15 g nadtlenu kwasu siedmiofluoromaskowego i 25 g równomolowej mieszaniny fluorku winylidenu z 1,1,3,3,3-pięciofluoropropylenem wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu. Po reakcji w temperaturze 50°C prowadzonej w ciągu nocy, otrzymuje się 2,1 g kopolimeru o wyglądzie niewulkanizowanego kauczuku.

Przykład X. Do autoklawu oziębionego do

temperatury -78°C wprowadza się kolejno w atmosferze azotu następujące substancje:

0,14 g nadsiarczuanu amonu w 5 ml wody

0,034 g pirosiarczynu sodowego rozpuszczonego

w 5 ml wody

0,6 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w 10 ml wody,

0,15 g nadfluorokaprylanu amonu w 30 ml wody.

Stosuje się próżnię w autoklawie i wprowadza za pomocą destylacji 29,4 g równomolowej mieszaniny 1,1,3,3,3-pięciofluoropropyleny z fluorkiem winylidenu.

Następnie autoklaw zanurza się w termostatycznej kąpieli olejowej, o temperaturze 100°C , w której wstrząsa się go w ciągu 15 godzin, po czym usuwa resztkowe gazy i utrzymuje bardzo trwałe kopolimer w postaci lateksu, który koaguluje się przez dodanie kwasu solnego i mieszanie.

Kopolimer odsącza się, przemycia starannie wodą, suszy najpierw w próżni, a następnie w mieszalniku.

Otrzymuje się 10 g produktu w postaci kauczukowej masy. Analiza wykazuje, że kopolimer zawiera przeciętnie 50% wagowych połączonych jednostek pięciofluoropropyleny.

Produkt miesza się w konwencjonalnym mieszalniku do kauczuku z 15 częściami MgO , 30 częściami sadzy i 1,2 częściami karbaminianu sześciometylenodwuaminy na 100 części kopolimeru.

Utworzoną mieszaninę formuje się w płyty w temperaturze 150°C i prowadzi wulkanizację w temperaturze 200°C w ciągu 24 godzin.

Otrzymany kopolimer posiada następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	170 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	100%
moduł przy 100%	170 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	
po 10 minutach	2%

Wulkanizowany produkt jest bardzo odporny na działanie wysokich temperatur i zachowuje sprężystość nie stając się łamliwym nawet w temperaturach niższych od 0°C .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów o dużej zawartości fluorku **znamienny tym**, że mieszaninę składającą się z 95—5 części wagowych fluorku winylidenu i 5—95 części wagowych 1,1,3,3,3-pięciofluoropropyleny poddaje się reakcji w roztworze, w emulsji lub w zawiesinie w obecności wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji od -20°C do 200°C , korzystnie $20-100^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem w granicach od samorodnego do 300 atm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się inicjator wybrany z grupy obejmującej organiczne i nieorganiczne związki nadtlenu i alifatyczne związki azowe.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że inicjator rodnikowy stosuje się w ilości 0,001—5 części, korzystnie 0,01—2 części wagowych na 100 części wagowych poddawanych kopolimeryzacji monomerów.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako środowisko reakcyjne stosuje się nadmiar tej samej mieszaniny monomerów.
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako środowisko reakcji stosuje się fazę wodną a rozpuszczalne w wodzie związki nadtlenowe jako inicjatory.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności aktywatorów w ilości 0,001—1% wagowego w sto-

5

10

- sunku do całej ilości i (albo) przyspieszaczy w ilości 0,001—1% i (albo) czynnika buforującego.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności czynników przenoszenia łańcucha.
 8. Sposób według zastrz. 5—7, **znamienny tym**, że kopolimeryzację prowadzi się w obecności czynnika dyspergującego w ilości 0,01—2% wagowych w stosunku do wody.