



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 698** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 G 18/50, 63/682, 65/22, 69/42, 73/02, 73/10, 73/16, 75/14, 77/22**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 94012929/04, 18.04.1994
(30) Приоритет: 19.04.1993 IT MI 93 A 000758
(46) Дата публикации: 20.08.1999
(56) Ссылки: EP 294829 A2, 1988. WO 87/03608 A1, 1987. SU 379591 A, 1973. Пономаренко В.А. и др. Фторсодержащие гетероциклические полимеры. - М.: Наука, 1973, с. 181-184.
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Б.Спасская, д.25, стр.3,
ООО "Союзпатент"

(71) Заявитель:
Аусимонт С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Стефано Турри (IT),
Джузеппе Гьянотти (IT), Маринелла Леви
(IT), Клаудио Тонелли (IT)
(73) Патентообладатель:
Аусимонт С.п.А. (IT)

(54) **ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:
Фторированные полимеры, обладающие термопластичными эластомерными свойствами, содержащие в макромолекуле перфторполиоксипропиленовые звенья формулы: $-(CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-$ (1), со средней молекулярной массой 500-10000, где m и n - числа такие, что отношение m/n 0,2-5, получают взаимодействием одного или нескольких конденсационных мономеров, имеющих функциональность, равную 2, и перфторполиоксипропилена, имеющего функциональность 1,97-2, формулы

$ZCF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2Z$ (II), где Z-реакционная группа, способная к поликонденсации мономерами. При этом фторированные полимеры имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере на 50% большую, чем массу соответствующих полимеров. Можно получить полимеры, содержащие перфторполиоксипропиленовые последовательности и имеющие свойства термопластичных эластомеров, обладающих высокой эластичностью при низких температурах и высокими механическими свойствами при высоких температурах. 2 с. и 7 з. п. ф-лы, 5 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 698** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 G 18/50, 63/682, 65/22,
69/42, 73/02, 73/10, 73/16, 75/14,
77/22**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94012929/04, 18.04.1994
(30) Priority: 19.04.1993 IT MI 93 A 000758
(46) Date of publication: 20.08.1999
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, d.25, str.3,
OOO "Sojuzpatent"

(71) Applicant:
Ausimont S.p.A. (IT)
(72) Inventor: Stefano Turri (IT),
Dzhuzeppe G'janotti (IT), Marinella Levi
(IT), Klaudio Tonelli (IT)
(73) Proprietor:
Ausimont S.p.A. (IT)

(54) **FLUORINATED POLYMERS AND METHOD OF PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: fluorinated polymers having thermoplastic elastomeric properties containing in macromolecule perfluoropolyoxyalkylene units of formula: $-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-$ (I) with average molecular weight of 500-10,000 wherein m and n are such that m/n ratio is 0.2-5 are prepared by reacting one or more condensation monomers having functionality of 2 with perfluoropolyoxyalkylene having

functionality of 1.97-2 of formula: $\text{ZCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{Z}$ (II), wherein Z is reactive group capable of being polycondensed with monomers. Fluorinated polymers have average molecular weight of at least by 50% greater than weight of corresponding polymers. EFFECT: polymers containing perfluoropolyoxyalkylene sequences and having properties of thermoplastic elastomers having high elasticity at low temperatures and high mechanical properties at high temperatures. 10 cl, 7 ex, 5 tbl

Изобретение относится к фторированным полимерам, содержащим последовательности перфторполиоксикалклена и имеющим термопластичные эластомерные свойства, обладающим высокой эластичностью при низких температурах и высокими механическими свойствами при высоких температурах. Такие материалы могут быть использованы в качестве герметиков или для изготовления сальников или фитингов (трубы, муфты и т.п.), эксплуатирующихся в тяжелых условиях, где присутствуют разные термические колебания и химически агрессивные вещества.

Из патента США 3810874 известны фторированные полимеры, такие как полиуретаны, полисилоксаны, полиэферы, поликарбонаты, полиэферы-полимочевины, полиамиды, полиимиды, содержащие последовательности

перфторполиоксикалклена общей формулы I

$$-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-$$

где $m/n = 0,2 - 5$, соединенные друг с другом нефторированными мономерными единицами. Такие полимеры получают из перфторполиоксикалклена общей формулы (I), которому придана функциональность на обоих концах соответствующей реакционной группой (например, $-OH$, $-NH_2$, $-CN$ и т.д.), способной обеспечить реакции поликонденсации с типичными органическими реагентами, используемыми в реакциях поликонденсации, такими как полиизоцианаты, поликислоты, фосген, ангидриды, диацеталгоиды и т.д.

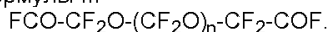
Другие фторированные полимеры, имеющие полиацетальную структуру, полученные поликонденсацией перфторполиоксикалклендиолов с формальдегидом, описаны в итальянской заявке N 1990/M192A на имя заявителя.

Как показано в указанном выше патенте США 3810874, который приводится здесь для ссылки, обладающие функциональностью перфторполиоксикалклены получают из соответствующих перфторполиоксикалкленов, имеющих концевые $-COF$ - группы.

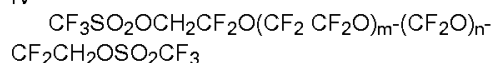
Например, диолы общей формулы II

$$HO-CH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2OH$$

получаются восстановлением гидридами лития и алюминия диацетфторидов общей формулы III

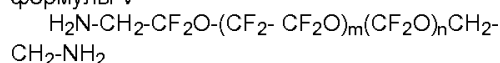


Гидроксильные группы диолов общей формулы (II) могут быть, в свою очередь, преобразованы в другие функциональные группы, такие как сульфо-, amino- нитрильные группы и т.д. реакциями, хорошо известными в науке. Например, из диолов общей формулы (II) сульфозиферы общей формулы IV



могут быть получены реакцией с CF_3SO_2F .

В свою очередь, сульфозиферы общей формулы (IV) могут быть использованы для получения соответствующих диаминов общей формулы V



реакцией с безводным жидким аммиаком.

Как известно, перфторполиоксикалклены,

имеющие концевые $-COF$ - группы, а поэтому все другие производные перфторполиоксикалкленов с функциональными группами, фактически являются перфторполиоксикалкленовыми смесями, в которых бифункциональные продукты смешиваются с монофункциональными продуктами, в которых концевой остаток является функциональной группой, в то время как другой концевой остаток является перфторалкил-группой, имеющей 1 или 2 углеродных атома, или также с небольшими количествами не обладающих функциональностью продуктов, в которых оба концевых остатка являются остатками перфторалкильного типа.

Этот факт является неизбежным следствием способа получения таких продуктов, который, как хорошо известно, состоит в фотоокислении тетрафторэтилена при ультрафиолетовом облучении, как описано, например, в заявке Великобритании 1217871 и патенте США 3715378, и последующем восстановлении перекисных мостиков, как описано, например, в патенте США 3847978. Таким способом получают цепи перфтороксикалкленовых единиц $-CF_2CF_2O-$ и CF_2O- , имеющих концевые группы $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-COF$, $-CF_2COF$, кроме того, меньшие количества $-CF_2H$ -групп.

Также получают смеси продуктов, имеющих перфторполиоксикалкленовую структуру, в которой макромолекулы, оканчивающиеся двумя концевыми функциональными группами ($-COF$ и/или $-CF_2COF$), не превышают 94-98 мольных %, что соответствует средней функциональности смеси 1,88-1,96.

Фторированные полимеры, получаемые согласно указанным выше аналогам поликонденсацией из перфторполиоксикалкленов с функциональностью не выше 1,96, несмотря на то, что имеют низкую температуру стеклования T_g (T_g), обычно в интервале от -120 до $-100^\circ C$, и поэтому по крайней мере потенциально хорошие эластичные свойства при низких температурах, имеют неудовлетворительные механические характеристики при комнатной температуре и, главным образом, при повышенных температурах. Этот факт сильно ограничивает рейтинговую температуру таких продуктов.

Заявитель сейчас неожиданно установил, что можно получить полимеры, содержащие перфтороксикалкленовые последовательности (чередования) и имеющие свойства термопластичных эластомеров, обладающих высокой эластичностью при низких температурах и высокими механическими свойствами при высоких температурах, поликонденсацией соответствующих конденсационных мономеров перфторполиоксикалклена общей формулы (I), которому придана функциональность соответствующими реакционными группами и который имеет функциональность, по крайней мере равную 1,97, предпочтительно по крайней мере равную 1,99. Такие полимеры отличаются средней молекулярной массой, которая по крайней мере на 50%, предпочтительно по

крайней мере на 100% выше средней молекулярной массы соответствующих полимеров, получаемых из перфторполиоксикалкенов общей формулы (I), имеющих функциональность не выше 1,96.

Предметом настоящего изобретения являются поэтому фторированные полимеры, имеющие свойства термопластичных эластомеров, содержащих в макромолекуле последовательности перфторполиоксикалкена общей формулы I

$$-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2$$

где m и n - числа, такие что отношение m:n составляет от 0,2 до 5, соединенные друг с другом органическими группами, получаемыми от одного или более конденсационных мономеров, имеющих функциональность, равную 2; причем указанные полимеры имеют среднюю молекулярную массу, которая по крайней мере на 50%, предпочтительно по крайней мере на 100% выше, чем средняя молекулярная масса соответствующих полимеров, получаемых поликонденсацией перфторполиоксикалкенов общей формулы (I), имеющих функциональность не более 1,96.

Перфторполиоксикалкеновые звенья общей формулы (I) имеют обычно среднюю молекулярную массу от 500 до 10000, предпочтительно от 1000 до 4000.

Фторированные полимеры, предмет настоящего изобретения, получают реакцией между одним или более конденсационных мономеров, имеющих функциональность, равную 2, и перфторполиоксикалкеном общей формулы VI

$$Z-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-Z$$

с m и n, имеющими вышеуказанные значения, тогда как Z-реакционная группа, способная обеспечить реакцию поликонденсации с указанными мономерами, причем указанный перфторполиоксикалкени имеет функциональность, по крайней мере равную 1,97, предпочтительно по крайней мере равную 1,99.

Под перфторполиоксикалкенами общей формулы (VI), имеющими функциональность, по крайней мере, равную 1,97, подразумеваются смеси бифункциональных перфторполиоксикалкенов с соответствующими монофункциональными и/или нейтральными продуктами, в которых содержание бифункциональных продуктов составляет выше 98,5 мольных %.

Перфторполиоксикалкены такой функциональности могут быть получены способом обогащения или разделения посредством хроматографии на колонках смесей перфторполиоксикалкеновых смесей, имеющих гидроксил- и/или аминокислотную функциональность не выше 1,96, как полученную непосредственно из способа синтеза. Такой способ обогащения или выделения описан в итальянской заявке N 2774/M191A на имя заявителя, которая приводится здесь для сравнения.

Он является способом, в котором перфторполиоксикалкени с функциональными группами вымывается с помощью неполярного фторированного растворителя (например, Delifrene L.S., т.е. 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан) через колонку, содержащую в качестве

неподвижной фазы соединение (например, Al_2O_3 или силикагель), имеющее участки и/или активные группы, способные к установлению связей или полярного взаимодействия, или водородных связей с гидроксил- и/или концевой аминогруппой перфторполиоксикалкена. Такая неподвижная фаза предварительно обрабатывается смесью, состоящей из фторированного неполярного растворителя и из полярного растворителя (например, кетона или спирта) и имеющей элюотропную прочность ϵ не менее 0,2 по отношению к двуокиси кремния. Когда выполняется первая промывка, во время которой получается отделение нейтральной и монофункциональной составляющей от бифункциональной, последняя остается в колонке, перфторполиоксикалкени с функциональностью около 2 вымывается смесью неполярный растворитель/полярный растворитель, использованной ранее, при объемном соотношении от 9:1 до 1:1. Неподвижная фаза затем восстанавливается промывкой неполярным фторированным растворителем. Только одного прохождения через колонку обычно достаточно для получения продукта, пригодного для целей настоящего изобретения. При необходимости можно увеличить функциональность получаемого таким образом продукта дополнительным пропуском через колонку.

В табл. 1 даны некоторые примеры реакционных - Z-групп, которые могут реагировать с поликонденсационными мономерами с получением фторированных полимеров, объект настоящего изобретения. Такие реакции поликонденсации выполняются в соответствии с известной технологией, широко описанной в литературе для подобных нефторированных полимеров.

В табл. 1 также указывается возможная схема синтеза перфторполиоксикалкенов с функциональностью в соответствии с известными в науке способами (см., например, Сандлер и Капо "Organic Functional Group Preparation" Academic Press Inc., Нью-Йорк, Н.Й., 1968). Основным веществом для получения таких продуктов, как показано ранее, является диацетилфторид общей формулы III

$$FCO-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-COF$$

которое в табл. 1 обозначено буквой "А".

Далее приводятся некоторые рабочие примеры настоящего изобретения, которые имеют только иллюстративную цель, но не ограничивают самого изобретения.

Пример 1

В 100 мл трехгорлую колбу, оборудованную механической мешалкой и капельной воронкой, было введено в атмосфере азота 100 мл безводного этилацетата и 17,68 г /0,14 эквивалентов/ 4,4'-метиленилфенилдиизоцианата /МДИ/. Реактор был нагрет до 80°C, и в него было добавлено по каплям 100 г /0,07 эквивалентов/ перфторполиоксикалкена с концевой гидроксигруппой общей формулы

$$H(OCH_2CH_2)_{1,5}OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2O(CH_2CH_2O)_{1,5}H,$$

имеющего m/n = 1, среднюю молекулярную массу $M_n = 2825$, среднюю эквивалентную массу $E_n = 1414$,

функциональность $f = 1,995$, полученного в соответствии со способом хроматографического обогащения, описанным в итальянской заявке N 2774/M191A, из соответствующего продукта, имеющего $f = 1,95$. Добавление по каплям длилось 2 ч. Реакция была проведена при постоянной температуре 80°C и непрерывном перемешивании в течение 30 мин. Затем растворитель был отогнан, и реакционная смесь была охлаждена до 70°C и полностью дегазирована. Затем было добавлено 3,03 г /0,067 эквивалентов/ бутандиола /БДО/. Реакционная смесь была энергично перемешана в течение 45 с. Полученная таким образом смола была вылита в форму и выдержана при 220°C в течение 1,5 мин и затем при 130°C в течение 7 ч для осуществления полной полимеризации. Полимер был отделен от формы и выдержан при комнатной температуре в течение недели до проведения механических испытаний, полученные результаты которых приведены в табл. 2.

Пример 2 (сравнительный)

Пример 1 был повторен в тех же условиях с использованием 100 г /0,067 эквивалентов/ перфторполиоксипалилена с концевой гидроксигруппой, имеющего такую же структуру, как в примере 1, но с $M_n = 2796$, $E_n = 1497$ и $f = 1,868$; 16,7 г /0,134 эквивалентов/ МДИ/, 2,86 г /0,060 эквивалентов/ БДО.

Результаты механических испытаний полимерных образцов, полученных так же, как в примере 1, приведены в табл. 2.

Пример 3 (сравнительный)

Пример 1 был повторен в тех же условиях с использованием 108,9 г /0,075 эквивалентов/ перфторполиоксипалилена с концевой гидроксигруппой, имеющего такую же структуру, как в примере 1, но с $M_n = 2800$, $E_n = 1440$ и $f = 1,953$; 18,88 г /0,15 эквивалентов/ МДИ; 3,22 г /0,072 эквивалентов/ БДО. Результаты механических испытаний полимерных образцов, полученных так же, как в примере 1, приведены в табл. 2.

При сравнении данных, полученных для продуктов из примеров 1-3, видно значительное улучшение механических свойств при нагреве /например, при 135°C было получено увеличение по крайней мере на 50% разрывной прочности/. При комнатной температуре разница является менее заметной, т.к. известно, что полиуретаны вызывают сильное молекулярное взаимодействие, которое дает эффект улучшения механических свойств также для низших молекулярных масс. Однако такой эффект является значительным только при низких температурах: при увеличении температуры взаимодействие является менее сильным и превалирует явление физического "переплетения" макромолекул.

Пример 4

В 100 мл двугорлую колбу, оборудованную механической мешалкой и холодильником, соединенным с вакуумным насосом, было введено 15 г перфторполиоксипалилена с концевой гидроксигруппой, имеющего среднюю молекулярную массу $M_n = 1160$ и $f = 1,995$; 2,75 г диметилтерефталата /DMT/; 5 мкл изопропилата титана $Ti(i-Pr)_4$, в качестве катализатора.

Перфторполиоксипалилен с концевой гидроксигруппой с $f = 1,995$ имел такую же структуру, как описано в примере 1, и был получен тем же способом из продукта, имеющего $f = 1,95$. Система затем была подвергнута циклам удаления и последующей продувке азотом так, чтобы удалить следы кислорода и влаги, присутствующие в реакционной системе. Температура затем была поднята до 150°C и выдерживалась при этом значении в течение 2 ч. Когда отгонка метанола, образовавшегося в процессе реакции, была закончена, давление в реакторе было снижено до 15 мм рт.ст., и реактор был выдержан при 150°C в течение 1 дополнительного часа. Температура затем была поднята до 180°C и выдержана при этом значении 1 ч, и затем при 220°C в течение 1 ч /давление = 0,1 мм рт.ст./, пока не была получена вязкая масса. После охлаждения при комнатной температуре полимер был выгружен из реактора. Он представляет собой каучукоподобный и липкий твердый продукт.

Затем была определена характеристическая вязкость полимера, растворенного в дилифрене (Delifrene ZS) LS : трифторэтаноле при объемном отношении 9:1 (Delifrene LS = 1,1,2-трихлортрифторэтан) методом ASTM D2857-70/. Результаты представлены в табл. 3.

Определение динамической вязкости было выполнено непосредственно на расплаве полимера при температуре 30°C , используя реометр Rheometrics RMS 800 с параллельно-пластинчатой конструкцией при изменении частоты колебания ν от 10^{-2} до 10^2 рад/с. Вязкость образца была получена как частотно-зависимая для $\nu > 10^{-1}$ рад/с, тогда как для более низких значений поведение было ньютоновским с значением динамической вязкости η_d , равным около 150000 П. В табл. 3 также представлено значение модуля накопления G' /при $\nu = 10$ рад/с/, который является мерой эластичного компонента полимера.

Пример 5 /сравнительный/

Пример 4 был повторен в тех же условиях с использованием 15 г перфторполиоксипалилена с концевой гидроксигруппой, имеющего такую же структуру, как в примере 4, но с $M_n = 1220$ и $f = 1,95$. Полученный полимер представлял собой вязкую жидкость.

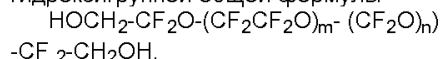
Измерения характеристической и динамической вязкости были выполнены аналогично измерениям в примере 4. Результаты представлены в табл. 3.

В процессе динамических измерений образец показал ньютоновское поведение во всем диапазоне исследованных частот с значением 1000 П.

Сравнивая значения η_d из примеров 4 и 5 в области ньютоновского поведения /например, $\nu = 10^{-1}$ рад/с/ и применяя хорошо известное отношение $\eta = kM_v^{3,4}$, где M_v - вискозиметрическая средняя молекулярная масса, получали отношение $M_v/\text{пр. 4} : M_v/\text{пр. 5} = 4,36$. Поэтому молекулярная масса полимера согласно изобретению в 4 раза больше, чем молекулярная масса соответствующего полимера-аналога.

Пример 6

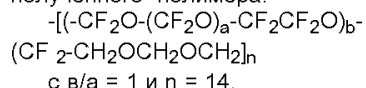
В колбе емкостью 100 мл было растворено 300 мг параформальдегида в 1,1 мл 96% серной кислоты при комнатной температуре с получением прозрачного раствора. К этому раствору было добавлено при перемешивании 10 г перфторполиоксикалклена с концевой гидроксигруппой общей формулы



имеющего $m/n = 1$, $M_n = 2000$, $f = 1,995$ и $T_g/T_g' = -113^\circ\text{C}$. Такой продукт был получен способом хроматографического обогащения, описанным в итальянской заявке N 2774/M1 91A из соответствующего продукта, имеющего $f = 1,94$.

Смесь была выдержана при перемешивании, насколько позволяла ее вязкость. Через 24 ч смесь была растворена в 1 л делифрена /Delifrene Z.S./, и серная кислота была нейтрализована добавлением 20 мл раствора NH_3 в делифрене LS /2 моля/л/. Осевший сульфат аммония был отфильтрован, и растворитель испарен до постоянной массы.

Методами ^1H - ЯМР и ^{13}C - ЯМР была определена следующая структура полученного полимера:



В табл. 4 представлены значения средней молекулярной массы M_n и M_w , полученные гельпроникающей хроматографией /ГПХ/. Для таких измерений был использован прибор Ultrastaygel-Waters с четырьмя колонками /10⁶-10⁵-10⁴-10³ Å / при 30°C с азеотропной

смесью делифрен LS : ацетон = 8:2 по объему в качестве растворителя /т. к. = 39 °C/. Калибровочная кривая была снята экспериментально с использованием стандартных узких фракций перфторполиоксикалкленов с различными молекулярными массами.

В табл. 4 и 5 также представлены значения характеристической и динамической вязкости, определенные аналогично указанному в примере 1, одновременно с значениями T_g/T_g' , полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии /ДСК/ /калориметр Mettler TA 2000 с программой подъема температуры от -170°C до +200°C, программой охлаждения от +100°C до -170°C и скоростью сканирования 10°C/мин/.

По результатам определения динамической вязкости можно отметить, что имеется сильная зависимость от частоты колебаний во всем исследуемом диапазоне /от 10⁻³ до 10⁺² рад/с, с изменением вязкости от 3,5 • 10⁶ до 10⁴ П/. Неньютоновское поведение обусловлено очень высокой молекулярной массой образца.

Пример 7 /сравнительный/

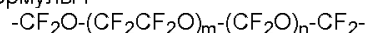
Пример 6 был повторен в тех же условиях с использованием 15 г перфторполиоксикалклена с концевой гидроксигруппой, имеющего такую же структуру, как в Примере 5, но с $M_n = 2050$ и $f = 1,95$. Данные, относящиеся к полученному полимеру, представлены в табл. 4. Динамическая вязкость η_d составляет

примерно 2,6 • 10² П, причем она является постоянной в частотном интервале от 10⁻² до 10⁺² рад/с.

В табл. 5 представлены значения G' /модуль накопления/, G'' /модуль потерь/ и коэффициента рассеяния $\text{tg } \delta = G''/G'$, определенные при разных частотах для полимеров, полученных в примерах 6 и 7. При сравнении полученных данных было установлено, что в полимере изобретения /пример 6/ рассеивающий компонент /определяемый G'' /и эластичный компонент /определяемый G' / являются эквивалентными, поэтому значение $\text{tg } \delta$ составляет примерно 1 и поддерживается практически постоянным во всем диапазоне частот. Это не наблюдается в случае полимера-аналога /пример 7/, в котором рассеивающий компонент превалирует по отношению к эластичному компоненту, и он резко возрастает при увеличении частоты. Это показывает, что полимер изобретения имеет хорошие упругие свойства, тогда как полимер-аналог показывает совершенную непригодность для ранее описанного применения.

Формула изобретения:

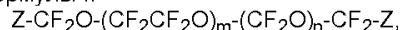
1. Фторированные полимеры, обладающие термопластичными эластомерными свойствами, содержащие в макромолекуле перфторполиоксикалкленовые звенья формулы I



со средней молекулярной массой 500 - 10000,

где m и n - числа такие, что отношение m/n составляет от 0,2 до 5,

полученные взаимодействием одного или нескольких конденсационных мономеров, имеющих функциональность, равную 2, и перфторполиоксикалклена, имеющего функциональность между 1,97 и 2, общей формулы II



где m и n определены выше;

Z - реакционная группа, способная к поликонденсации с конденсационными мономерами,

при этом фторированные полимеры имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере на 50% большую, чем масса соответствующих полимеров, полученных путем поликонденсации

перфторполиоксикалкленов, соответствующих формуле I, имеющих функциональность меньшую или равную 1,96.

2. Фторированные полимеры по п.1, отличающиеся тем, что средняя молекулярная масса их по меньшей мере на 100% выше массы соответствующих полимеров, полученных путем поликонденсации

перфторполиоксикалкленов, соответствующих формуле I, имеющих функциональность, меньшую или равную 1,96.

3. Фторированные полимеры по п.1 или 2, отличающиеся тем, что перфторполиоксикалкленовые звенья имеют среднечисленную молекулярную массу от 1000 до 4000.

4. Фторированные полимеры по п.1, отличающиеся тем, что перфторполиоксикалклен формулы II имеет функциональность, равную по меньшей мере 1,99.

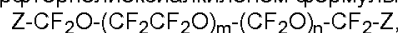
5. Фторированные полимеры по любому из предыдущих пунктов, отличающиеся тем, что представляют собой полимеры, выбранные из сложных полиэфиров, полиуретанов, простых полиэфиров, полиаминов, полимочевин, полиамидов, полиимидов, политриазинов, полисульфида, полисилоксанов.

6. Фторированные полимеры по пп.1 - 5, отличающиеся тем, что они применяются в качестве герметизирующих средств.

7. Фторированные полимеры по пп.1 - 5, отличающиеся тем, что они применяются при производстве прокладок и фитингов.

8. Способ получения фторированных полимеров по пп.1 - 5, заключающийся в том, что проводят взаимодействие одного или

нескольких конденсационных мономеров, имеющих функциональность, равную 2, с перфторполиоксипропиленом формулы II



где m и n определены выше;

5 Z является реакционной группой, способной вступать в реакцию поликонденсации с указанными мономерами, причем перфторполиоксипропилен имеет функциональность, равную по меньшей мере 1,97.

10 9. Способ по п.8, отличающийся тем, что перфторполиоксипропилен формулы II имеет функциональность, равную по меньшей мере 1,99.

15

20

25

30

35

40

45

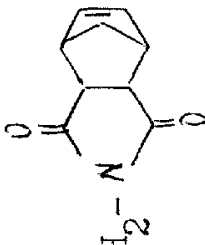
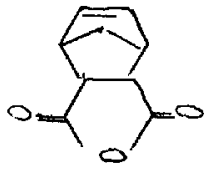
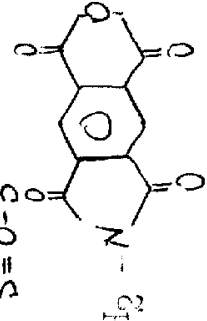
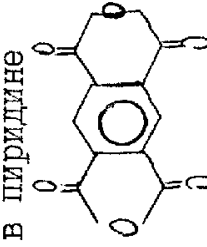
50

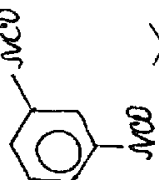
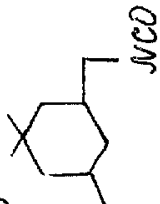
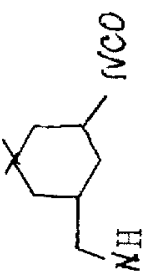
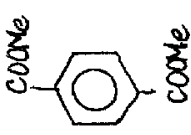
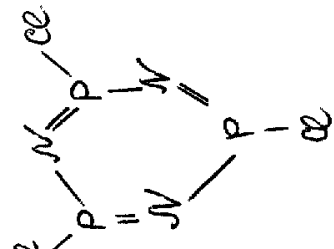
55

60

Таблица I

№		Реагенты		Полимеры	
I	2	3	4		
1.	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{A} + \text{LiAlH}_4$		полиэфир (сл.)	
2.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$\text{I.} + \text{этиленоксид}$		полиуретаны	
3.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$\text{I.} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ в триэтиламин		полиэфир (сл.)	
4.	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{I.} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ в триэтиламин		полиуретаны	
5.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$\text{I.} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ в триэтиламин		полиэфир (пр.)	
6.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$\text{I.} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ в триэтиламин		полиамиды	
7.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$\text{I.} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ в триэтиламин		полиамиды	
8.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$\text{I.} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ в триэтиламин		полиамиды	

I	2	3	4
9. $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	5. + NaCN		
10. $-\text{CH}_2-$		4. + 	ПОЛИИМИДЫ
11. $-\text{CH}_2\text{SH}$	4. + $\alpha.\text{CH}_3-\text{CO}-\text{S}^-\text{Na}^+$ в. гидролиз		
12. $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	7. + $\alpha.\text{CH}_3-\text{CO}-\text{S}^-\text{Na}^+$ в. гидролиз		
13. $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $\text{Si}=\text{O}-3$	I. м. 2. + $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ в. пиридине		
14. $-\text{CH}_2-$		4. + 	
			ПОЛИИМИДЫ

I	2	3	4
I5.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$ $\text{p} = 0-3$	I. или 2. +  I. или 2. + 	полиуретаны полимоcheвины
I6.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$ $\text{p} = 0-3$		полиуретаны полимоcheвины
I7.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$ $\text{p} = 0-3$	I. или 2. + 	полиэфир (сл.)
I8.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$ $\text{p} = 0-3$	I. или 2. + $-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOEt}$	полиэфир (сл.)
I9.	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$ $\text{p} = 0-3$	I. или 2. + 	полифосфазены

I	2	3	4
20. $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$		I. $+\text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	полиамины

Таблица 2

	Пр.1 / $\bar{f}$ = 1,995/	Пр.2 / $\bar{f}$ = 1,868/	Пр.3 / $\bar{f}$ = 1,953/
Твердость по Шору А /ASTM D-2240/	80	84	83

Механическое сопротивление / ASTM D-412/

при 23 °C

Модуль 20%	15	13,1	15,2
Модуль 100%	6,6	5,4	6,5
Модуль 200%	9,1	6,7	8,4
Предел прочности при растяжении /МПа/	17,9	8,7	16,5
Удлинение при разрыве %/	492	492	577

при 100 °C

Модуль 20%	6,3	5	6,0
Модуль 100%	2,9	1,76	2,3
Модуль 200%	3,5	2,25	3,2
Предел прочности при растяжении /МПа/	7,3	2,9	6,9
Удлинение при разрыве %/	490	395	527

при 135 °C

Модуль 20%	3,95	1,95	3,1
Модуль 100%	1,3	0,62	1,1
Модуль 200%	1,9	0,72	1,5
Предел прочности при растяжении /МПа/	4,6	0,87	3,1
Удлинение при разрыве %/	456	375	476

Таблица 3

	Пр. 4 / $\phi = 1,995$ /	Пр. 5 / $\phi = 1,950$ /
Характеристическая вязкость $[\eta]$ /дл/г/	0,40	0,14
Динамическая вязкость $\eta_d = 10^{-1}$ /пз/	150000	1000
Модуль накопления G /дина/см ² /	300000	180

Таблица 4

	Пр. 6 / $\phi = 1,995$ /	Пр. 7 / $\phi = 1,950$ /
M_n	150000	29000
M_w	500000	100000
$[\eta]$ /дл/г/	1,05	0,20
T_c/T_g / °C /	-117,0	-117,5

Таблица 5

Пр.	Частота /рад/с/	G' / дина/см ² /	G'' /дина/см ² /	$tg \delta$
6	10^2	150000	130000	0,86
	10^1	120000	110000	0,92
	10^0	100000	90000	0,90
	10^{-1}	13000	12500	0,96
	10^{-2}	10200	10000	0,98
7	10^2	1800	25000	13,88
	10^1	18	2500	138,8
	10^0	0,18	250	1388
	10^{-1}	n.d.	25	n.d.
	10^{-2}	n.d.	25	n.d.

n.d. - неопределяемо