(19) **RU** (11) **2 131 888** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 F 14/26, 214/26**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **95118173/04, 24.01.1994**

(30) Приоритет: **23.03.1993 US 08/036073**

(46) Дата публикации: **20.06.1999**

(56) Ссылки: **US 4663407 A, 1987. SU 841585 A, 1981. Паншин Ю.А. и др. Фторопласты. - Л.: Химия, 1978, с.19 - 27, 80 - 90. US 4524197 A, 1985. US 4743658 A, 1988.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **23.10.95**

(86) Заявка PCT:
US 94/00833 (24.01.94)

(87) Публикация PCT:
WO 94/21697 (29.09.94)

(98) Адрес для переписки:
103051, Москва, Цветной б-р 25, строение 3 Степто энд Джонсон Интернэшнл, Безруковой О.И.

(71) Заявитель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг Компани (US)

(72) Изобретатель: **Грутерт Вернер М. (US)**

(73) Патентообладатель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг Компани (US)

(54) ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Фторсодержащие полимеры получают радикальной полимеризацией водной эмульсии или суспензии полимеризующей смеси, содержащей по меньшей мере один фторсодержащий этиленовоненасыщенный мономер, инициатор и окислитель. При этом в качестве инициатора используют сульфинат, содержащий фторалифатический радикал и окислитель, способный окислить указанный сульфинат в сульфонильный радикал. Способ может использоваться для быстрого получения легко обрабатываемых фторсодержащих полимеров, обладающих улучшенными характеристиками. 3 с. и 3 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

(19) **RU** (11) **2 131 888** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 F 14/26, 214/26**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **95118173/04, 24.01.1994**

(30) Priority: **23.03.1993 US 08/036073**

(46) Date of publication: **20.06.1999**

(85) Commencement of national phase: **23.10.95**

(86) PCT application:
US 94/00833 (24.01.94)

(87) PCT publication:
WO 94/21697 (29.09.94)

(98) Mail address:
**103051, Moskva, Tsvetnoj b-r 25, stroenie 3
Stepto ehnd Dzhonson Internehshnl,
Bezrukovoj O.I.**

(71) Applicant:
Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring Kompani (US)

(72) Inventor: **Grutert Verner M. (US)**

(73) Proprietor:
Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring Kompani (US)

(54) FLUORINE-CONTAINING POLYMERS AND METHOD OF PREPARING THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: fluorine-containing polymers are prepared by radical polymerization of aqueous emulsion or suspension of polymerizing mixture comprising at least one fluorine- containing ethylenically unsaturated monomer, initiator and oxidizing agent. Initiator is sulfinate containing fluoroaliphatic radical and oxidizing agent capable of oxidizing said sulfinate to sulfonyl radical. Method is used for rapid preparation of easily processible fluorine-containing polymers. EFFECT: improved characteristics of fluorine-containing polymers. 7 cl, 11 ex, 2 tbl

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

Изобретение относится к фторсодержащим полимерам, их получению и использованию. Вместе с тем, данное изобретение относится к методам свободнорадикальной полимеризации этиленовоненасыщенных мономеров, а также к полученным в результате полимерам и изделиям из них.

Фторсодержащие полимеры или фторполимеры представляют собой важный класс полимеров, который включает, например, фторэластомеры и фторопластики. К этому классу относятся полимеры, характеризующиеся высокой термической стабильностью и применимостью при высоких температурах, а также чрезвычайной прочностью и гибкостью при очень низких температурах. Большинство из этих полимеров практически нерастворимо в самых разных органических растворителях, они химически инертны. Некоторые из этих полимеров обладают чрезвычайно малыми диэлектрическими потерями и высокой диэлектрической прочностью. Большинство из них обладает уникальными свойствами - они не склеиваются и имеют низкий коэффициент трения. См. , например, F.W. Billemeyer. Справочник по полимерам, 3-е издание, стр. 398-403, из-во John Wiley & Sons, Нью-Йорк, 1984 г.

Фторэластомеры, особенно такие сополимеры винилинденфторида с другими этиленовоненасыщенными галогенированными мономерами, такими как гексафторпропилен, особенно широко применяются в виде уплотнений, прокладок и облицовок для работы в условиях высоких температур, см., например, R.A. Brullo "Фторэластомеры для автотракторной промышленности", журнал "Automotive Elastomer & Design", июнь 1985 г., "Фторэластомеры - будущее автотракторных уплотнений", журнал "Materials Engineering" октябрь 1988 г. и Kirk-Othmer "Фторэластомеры" в "Энциклопедии химических технологий", том 8, стр. 500-515 (3 издание, John Wiley & Sons, 1979 г.).

Такие фторопласты, как полихлортрифторэтилен, политетрафторэтилен и сополимеры тетрафторэтилена, гексафторэтилена и поли(винилиденфторида), находят применение в электротехнических и механических изделиях, а также в химической промышленности. Фторопласты полезно использовать, например, при изготовлении проводов, электрических компонентов, уплотнений, цельных и облицованных труб, а также пироэлектрических детекторов.

Полихлортрифторэтилен совместим с жидким кислородом и сохраняет прочность при криогенных температурах. См., например, Kirk-Othmer "Фторорганические соединения" в "Энциклопедии химических технологий", том 11, стр. 20, 21, 32, 33, 40, 41, 48, 50, 52, 62, 70, 71 (John Wiley & Sons, 1980).

Фторсодержащие полимеры могут быть получены путем свободнорадикальной инициированной полимеризации из одного или более фторсодержащих этиленовоненасыщенных мономеров. Обычно свободные радикалы образуются в результате расщепления инициатора свободнорадикальной полимеризации. Это расщепление инициатора свободнорадикальной полимеризации может быть вызвано действием света, тепла, излучения большой энергии или окислительно-восстановительными реакциями. Если свободные радикалы образуются в присутствии полимеризующихся этиленовоненасыщенных мономеров, происходит цепная реакция с образованием полимера. Полимер может быть получен путем полимеризации мономеров в сухом виде насыпью, в виде раствора, эмульсии или суспензии. Предпочтительно получать фторэластомеры и фторопласты путем полимеризации водных эмульсий или суспензий, поскольку при этом происходит быстрая и практически полная конверсия мономеров, упрощается отвод тепла полимеризации и легко отделяется полимер. Обычно в эмульсионной или суспензионной полимеризации участвуют полимеризующиеся мономеры в водной среде в присутствии неорганических инициаторов свободнорадикальной полимеризации, поверхностно-активного вещества или суспендирующего агента.

Низкомолекулярные полимеры могут быть получены путем полимеризации мономеров в присутствии реагента цепной передачи. Реагенты цепной передачи реагируют с растущей полимерной цепью. В результате этой реакции рост цепи прекращается и реагент цепной передачи превращается в свободный радикал. Этот новообразованный свободный радикал обычно может вступать в реакцию непосредственно с мономером, инициируя тем самым полимеризацию новой полимерной цепи. К числу обычных реагентов цепной передачи относятся такие реагенты, как четыреххлористый углерод, ацетон, диэтиловый эфир малоновой кислоты и додецилмеркаптан. На регулирование степени полимеризации большое влияние оказывают изменения растворителей и мономеров.

При полимеризации фторсодержащих этиленовоненасыщенных мономеров в виде водной эмульсии или суспензии обычные реагенты цепной передачи, как правило, могут прекратить рост полимерной цепи, но при этом не сразу вступают в реакцию с мономером, инициируя новую полимеризацию. В результате полимеризация обычно идет медленно и большинство полимерных цепей имеют ионные концевые группы в результате инициирования полимеризации катализатором ионного типа, т.е. сульфатным ион-радикалом.

Обычно наличие ионных или полярных концевых групп нежелательно, поскольку они неблагоприятно влияют на реологию. В патенте США N 4524197 (Khan) указано, что наличие кислых концевых групп неблагоприятно влияет на технологические характеристики фторэластомеров, поскольку эти группы повышают вязкость полимера и препятствуют отверждению, особенно в случаях, когда отверждение связано с использованием солей четвертичного фосфония.

Ионные или полярные концевые группы могут также снизить термическую стабильность некоторых фторсодержащих полимеров. В патенте США N 4743658 (Imbalzano и др.) указано, что перфторированные каучуки с определенными

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

концевыми группами (особенно -COF, $-CONH_2$ и $-CF_2CH_2OH$) могут быть химически активными и термически неустойчивыми. В такие концевые группы может входить HF, образующийся при окислении, гидролизе и/или термической деструкции таких концевых групп.

Полимеры с неионными концевыми группами могут быть получены с использованием неионных свободнорадикальных инициаторов полимеризации, например, азобисизобутиронитрила или перекиси бензоила. Однако большинство неионных свободнорадикальных инициаторов полимеризации нерастворимо в воде, а следовательно, непригодно для эмульсионной или суспензионной полимеризации. Применение водонерастворимых инициаторов потребует использования органических совместных растворителей и/или зародышевых решеток, полученных с помощью водорастворимых инициаторов.

Chang-Ming Hu, Feng-Ling Quing и Wei-Yuan Huang, J. Org. Chem., 1991, 55, 2801-2804 сообщили, что перфторалкилсульфинаты растворяются в таких органических растворителях, как диметилформамид, хорошо реагируют в присутствии окислителя с аллил- и пропаргилгалогенидами и дают с хорошими выходами, соответственно, 3-(перфторалкил) проп-1-ены или аллены. Как полагают, механизм этой реакции - радикальная реакция присоединения-отщепления.

Поскольку сульфинаты являются хорошо известными донорами электронов, то подходящий акцептор электронов (окислитель) должен инициировать перенос электронов от R_fSO_2Na с образованием радикалов R_fSO_2, а в последующем и радикалов R_f. См., например, статью Chang-Ming Hu и др. В статье Hu описаны следующие окислители: O_2, $Ce(SO_4)_2$ и персульфат аммония. Как указано, при использовании диметилформамида в качестве растворителя предпочтительным окислителем является персульфат аммония.

Хотя и является общепризнанным, что фторполимеры с перфторированными концевыми группами обладают более высокой термической стойкостью и лучшими реологическими свойствами по сравнению с фторполимерами с ионными концевыми группами, единственным известным способом получения таких перфторированных концевых групп является использование в качестве инициаторов фторированных перекисей, см. , например, патенты США N 4654444 и 4663407 (Ока и др.) или непосредственное фторирование готового полимера, см., например, европейская патентная заявка EP 911077501.1 (Ihara и др.), а также приведенные в этой заявке ссылки.

Однако перфторперекиси чрезвычайно неустойчивы, с ними необходимо работать при низких температурах в виде растворов в таких галогенированных растворителях, как фреон 113. Помимо того что работа с такого рода веществами довольно опасна, во время полимеризации необходимо также использовать органические совместные растворители (обычно фреон 113). В связи с вероятным истощением озонового слоя пользоваться фреоном 113 нежелательно. Кроме того, ввиду термической нестабильности таких перфторперекисей полимеризацию следует вести при температурах ниже комнатной. А это означает расходы на охлаждающее оборудование.

Проведение прямого фторирования готового полимера в целях получения перфторированных концевых групп представляет собой обременительный процесс. Необходимо, чтобы чрезвычайно химически активный газообразный фтор в течение нескольких часов контактировал при повышенной температуре с измельченным в порошок фторполимером. Кроме того, если основная цепь была перфторирована, прямое фторирование может привести также к фторированию нежелательных цепей. Степень фторирования сильно зависит от размеров частиц полимера, температуры, содержания фтора в рабочем газе и времени контакта. Регулировать воспроизведение этих параметров достаточно трудно. Следовательно, трудно также получить равномерную степень фторирования, особенно в производственных условиях.

Коротко говоря, с одной стороны, настоящее изобретение представляет собой способ получения фторсодержащих полимеров, предусматривающий полимеризацию (в условиях свободнорадикальной полимеризации) водной эмульсии или суспензии полимеризующейся смеси, включающей сульфинат, содержащий фторалифатический радикал, и окислитель, способный окислить указанный сульфинат до сульфонил-радикала. Предпочтительно указанный окислитель должен быть водорастворимым. Предпочтительно указанная полимеризующаяся смесь состоит из фторсодержащих этиленовоненасыщенных мономеров.

С другой стороны, настоящее изобретение представляет собой фторсодержащий полимер, состоящий из фторалифатической группы, например фторалкил- или фторалкиленовой группы, полученной из фторалифатического радикала, содержащего сульфинат. Главная полимерная цепь может содержать гетероатомы, например атомы азота.

Предложенный в данном изобретении способ может использоваться для быстрого получения легко обрабатываемых фторсодержащих полимеров.

Предпочтительными окислителями являются персульфаты, например персульфат аммония. При использовании фторалифатического радикала, содержащего сульфинаты, в сочетании с персульфатом аммония были получены с высокими выходами фторсодержащие полимеры с перфторированными концевыми группами.

Сульфинаты относятся к категории устойчивых солей. Они могут храниться при комнатной температуре в течение нескольких месяцев без какого-либо существенного снижения активности. Поскольку сульфинаты и персульфаты хорошо растворимы в воде, они легко вступают в реакцию друг с другом в водной фазе эмульсии или суспензии. Образующийся в результате этой реакции перфторалкил-радикал является гидрофобным, а следовательно, легко

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

разрушается или абсорбируется на мицеллах или полимерных частицах, инициируя быструю полимеризацию.

Большинство концевых групп полимеров, полученных в соответствии с настоящим изобретением, являются фторалифатическими, т.е. C_nF_{2n+1}, а если использовались водородсодержащие мономеры, то водородными, т.е. CF_2H и CH_3. В готовом полимере было обнаружено весьма малое число концевых групп CH_2OH либо такие группы были вообще не обнаружены. Под "концевыми группами" здесь понимаются группы по концам полимерной цепи или по концам длинных и коротких ветвей.

Класс фторалифатических сульфинатов, пригодных для использования в данном изобретении, может быть описан следующей общей формулой

$R_fSO_2M_{1/x}$ I

или

$R_f[SO_2M_{1/x}]_n$, II

где R_f одновалентный фторалифатический радикал, имеющий, например, от 1 до 20 атомов углерода (предпочтительно от 4 до 10 атомов углерода);

R_f многовалентный (предпочтительно двухвалентный) фторалифатический радикал, имеющий, например, от 1 до 20 атомов углерода (предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода);

M представляет собой атом водорода или катион с валентностью x (от 1 до 2, предпочтительно 1);

n равно от 1 до 4 (предпочтительно 1 или 2).

Одновалентный фторалифатический радикал R_f является фторированной, устойчивой, инертной, неполярной, насыщенной составляющей. Он может быть линейным, разветвленным, а при достаточно больших размерах циклическим или сочетающим указанные выше характеристики, как, например, алкилциклоалифатические радикалы. Как правило R_f будет иметь от 1 до 20 атомов углерода (предпочтительно от 4 до 10) и будет содержать от 40 до 83% по весу фтора (предпочтительно от 50 до 78% по весу). К предпочтительным соединениям относятся те, у которых группа R_f полностью или частично фторирована, как в случае, когда R_f это перфторалкил, C_nF_{2n+1}, где n равен от 1 до 20, предпочтительно от 3 до 12.

Многовалентный (предпочтительно двухвалентный) фторалифатический радикал R_f является фторированной, устойчивой, инертной, неполярной, насыщенной составляющей. Он может быть линейным, разветвленным, а при достаточно больших размерах циклическим или сочетающим указанные выше характеристики, как, например, алкилциклоалифатические бирадикалы. Как правило R_f будет иметь от 1 до 20 атомов углерода (предпочтительно от 2 до 10). К предпочтительным соединениям относятся те, у которых группа R_f представляет собой перфторалкилен, C_nF_{2n}, где n равно от 1 до 20, предпочтительно от 4 до 12, или перфторциклоалкил, C_nF_{2n+1}, где n равно от 5 до 20.

Применительно как к R_f, так и к R_f скелетная цепь углеродных атомов может прерываться гетероатомами двухвалентного кислорода, шестивалентной серы или трехвалентного азота, каждый из которых связан только с атомами углерода. Однако при наличии таких гетероатомов предпочтительно, чтобы такая скелетная цепь не содержала более одного указанного гетероатома на каждые два атома углерода. В некоторых случаях могут встречаться и атомы водорода, иода, брома и хлора с углеродными связями. Однако предпочтительно, чтобы их было не больше одного на каждые два атома углерода в цепи. Если R_f или R_f представляют собой или содержат циклическую структуру, то предпочтительно чтобы такая структура содержала в кольце 6 атомов, один или два из которых могут быть гетероатомами, т.е. кислородом и/или азотом. Примерами радикалов R_f могут служить фторированные алкилы, т.е. C_4F_{9-}, C_6F_{13-}, C_8F_{17-}, алкоксиалкилы, т. е. $C_3F_7OCF_{2-}$. Примерами R_f являются фторированные алкилены, т.е. $-C_4F_{8-}$, $-C_8F_{16-}$. Если F_f обозначен как конкретный радикал, например, C_8F_{17-}, то следует понимать, что этот радикал представляет собой среднюю структуру смеси, т. е. от C_6F_{13-} до $C_{10}F_{21-}$, причем смесь может также включать и разветвленные структуры.

Примерами фторалифатических сульфинатных соединений, полезных в практике данного изобретения, являются:

CF_3SO_2Na

$C_4F_9SO_2H$

$C_8F_{17}SO_2Na$

$CF_3C(Cl)_2CF_2SO_2K$

$Cl(CF_2)_8OC_2F_4SO_2Na$

$Cl(CF_2)_8)_xCF_2SO_2Na$,

где x равен 0, 1, 3, 4, 7, 9

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2Na$

$NaO_2SC_6F_{12}SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4X$,

где X это бром или иод

$NaO_2S[C_4F_8O]_nC_3F_6SO_2Na$

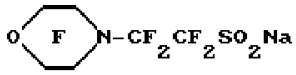
$NaO_2SCF_2O(CF_2CF_2O)_mCF_2SO_2Na$,

где m и n равны от 1 до 20

$N(C_2F_4SO_2Na)_3$

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2F$





$NaO_2SC_3F_6O(C_4F_8O)_n\ C_4F_8O)_nC_3F_6SO_2Na$,

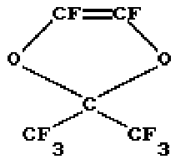
где n равно от 4 до 8.

К подходящим фторсодержащим этиленовоненасыщенным мономером, используемым в способе, предусмотренном в данном изобретении, относятся ненасыщенные по концам моноолефины, используемые обычно для получения фторсодержащих полимеров, например винилденфторид, гексафторпропилен, хлортрифторэтилен, 2-хлорпентафторпропилен, перфторалкильные эфиры, т.е.

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

$CF_3OCF=CF_2$ или $CF_3CF_2OCF=CF_2$, тетрафторэтилен, 1-гидропентафторпропилен, 2-гидропентафторпропилен, дихлордифторэтилен, трифторэтилен, 1,1-дихлорфторэтилен, винилфторид и их смеси. Могут также использоваться такие перфтор-1,3-диоксолы, как



Мономеры перфтор-1,3-диоксол и их сополимеры описаны, например, в патенте США N 4558141 (Squire). Полезны также некоторые фторсодержаище диолефины, например перфтордиаллиловый эфир и перфтор-1,3-бутадиен. Указанный фторсодержащий мономер или фтормономер может быть также сополимеризован с не содержащим фтора, ненасыщенным по концам моноолефиновым сомономером, т.е. этиленом или пропиленом. Предпочтительно, чтобы в указанной полимеризующейся смеси фторсодержащий мономер составлял не менее 5% по весу и не более 50% во весу. В целях получения отверждаемых в присутствии перекиси полимеров, т.е. фторэластомеров, указанный фторсодержащий мономер может быть также сополимеризован с иод- или бромсодержащими сомономерами. К числу подходящих создающих центры отверждения мономеров относятся ненасыщенные по концам моноолефины с 2-4 атомами углерода, например бромдифторэтилен, бромтрифторэтилен, иодтрифторэтилен и 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутилен-1. Предпочтительно, чтобы все или практически все сомономеры, используемые в составе полимеризующейся смеси, были этиленовоненасыщенными мономерами.

Патентуемый способ может включать использование перфторсульфинатов и в других обычных методах свободнорадикальной полимеризации. К таким обычным методам полимеризации относятся свободнорадикальная полимеризация исключительно самих мономеров или их растворов, эмульсий либо дисперсий в органическом растворителе или воде. Более предпочтительной является полимеризация в водной эмульсии или суспензии, поскольку при этом происходит быстрая и практически полная конверсия мономеров, облегчается отвод тепла полимеризации, обеспечивается легкое отделение полимера. Обычно эмульсионная или суспензионная полимеризация предусматривает полимеризацию мономеров в водной среде в присутствии неорганического свободнорадикального инициатора полимеризации и поверхностно-активного вещества или суспендирующего агента.

В одном из вариантов реализации данного изобретения используется фторированный сульфинат в качестве восстановителя и водорастворимый окислитель, способный превратить сульфинат в сульфонильный радикал. Предпочтительными окислителями являются перфосфаты, пербораты и перкарбонаты натрия, калия и аммония. Наиболее предпочтительными окислителями являются персульфаты натрия, калия и аммония. Как полагают, полученный таким образом сульфонильный радикал отщепляет SO_2, образуя фторированный радикал, который инициирует полимеризацию этиленовоненасыщенных мономеров.

В дополнение к сульфинатам могут использоваться и другие восстановители, например сульфиты натрия, калия или аммония, бисульфит, метабисульфит, гипосульфит, тиосульфит, фосфит, натриевые или калиевые формальдегидсульфоксилат или гипофосфит. В качестве катализаторов могут также присутствовать соли железа, меди и серебра.

Водные эмульсии можно готовить при обычных равновесных условиях, когда, например, мономеры, вода, поверхностно-активные вещества, буферы и катализаторы непрерывно подаются в реактор смешения в условиях оптимальных температуры и давления, а полученная эмульсия или суспензия постоянно удаляются из реактора. Как вариант может использоваться технология периодической или полупериодической полимеризации. В этом случае ингредиенты подаются в реактор смешения и выдерживаются там при заданной температуре в течение определенного времени или ингредиенты загружаются в реактор, после чего в реактор подается мономер для поддержания постоянного давления до тех пор, пока не образуется желаемое количество полимера.

Количество используемого фторалифатического сульфината может меняться в зависимости, например, от желаемого молекулярного веса полимера. Предпочтительное количество фторалифатического сульфината составляет от 0,01 до 50 мольных процентов, а наиболее предпочтительно от 0,05 до 10 мольных процентов от общего количества мономеров.

В зависимости от того, желательно ли использовать сульфинат в качестве инициатора, в качестве мономера или и того и другого одновременно, можно использовать сочетание моносульфинатов, дисульфинатов и трисульфинатов. Если используются такие многовалентные сульфинаты, как представленные в формуле II, то сульфинат является мономером и фторированная составляющая включается в основную цепь полимера. При использовании моносульфинатов фторированная составляющая входит в полимер в качестве концевой группы.

Компаундирование и отверждение таких полимеров, полученных в соответствии с настоящим изобретением, как фторэластомерные смолы, производится обычными методами. Часто такие полимеры отверждают такими нуклеофилами, как диамины или полигидроксильные соединения. Например, фторэластомеры по данному изобретению могут быть сшиты с помощью таких ароматических полигидроксильных соединений, как бифенолы, которые примешиваются к полимеру наряду с таким ускорителем отверждения, как соль четвертичного фосфония, и такими акцепторами кислоты, как окись магния и гидроокись кальция. К особенно полезным полигидроксильным соединениям относятся

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

4,4'-тридифенол, изопропилиден-бис (4-гидроксибензол) и гексафторизопропилиден-бис (4-гидроксибензол) ("bisphenol AF"), описанный, например, в патенте США N 4233421 (Worm). Такие способы сшивания описаны, например, в патентах США N 4287320 (Kolb), 4882390 (Grootaert и др.), 5086123 (Guenthner и др.) и канадской патентной заявке 2056692 (Kruger и др.).

Определенные полимеры можно отверждать в присутствии перекисей. Для того чтобы полимеры сделать отверждаемыми в присутствии перекисей, необходим мономер, служащий центром отверждения и восприимчивый к воздействию свободных радикалов. Например, полимеры, содержащие элементы сополимеров, полученных из иод- или бромсодержащих мономеров, часто отверждаются в присутствии перекисей. Такие мономеры, служащие центрами отверждения, описаны, например, в патентах США N 4035565 (Apotheker и др.), 4450263 (West), 4564662 (Albin) и канадской патентной заявке N 2056692 (Kruger и др.).

В соответствии с данным изобретением полимеры могут быть также смешаны с технологическими реагентами, обычно используемыми для облегчения формования или экструзии данной рецептуры. К числу таких реагентов относятся карнаубский воск или дихлордифенилсульфоны и другие такие органические окиси серы, как описанные в патенте США N 4287320 (Kolb).

Для улучшения формовочных характеристик и других свойств к полимерам по данному изобретению могут быть добавлены наполнители. В случае применения наполнителей их можно добавлять в количестве 100 частей на 100 частей по весу полимера, предпочтительно от 15 до 50 частей на 100 частей по весу полимера. Примерами используемых наполнителей могут служить термостойкая сажа или наполнители с относительно низкими упрочняющими характеристиками, например, глины или бариты.

Используемые в данном изобретении сульфинатные соединения позволяют получить полимеры с неполярными, неионными концевыми группами. Как правило эти неионные концевые группы улучшают такие характеристики, как термическая стойкость и реологические свойства. У полимеров с неионными концевыми группами при одинаковых скоростях сдвига меньшая кажущаяся вязкость в процессе переработки (при литье под давлением) по сравнению с полимерами с ионными концевыми группами. Полученные полимеры могут быть эластомерами или пластмассами. Полимерам может быть придана форма полезных изделий, включая кольца О-образного сечения, шланги топливных систем, уплотнения валов и изоляцию проводов.

Если в соответствии с данным изобретением используются дисульфинаты, то образуются бирадикалы, входящие затем в основную цепь полимера. Этот способ можно использовать для получения разнообразных новых полимеров с новыми микроструктурами, которых нельзя было получить другими способами.

По данному изобретению полимеры могут быть смешаны с другими полимерами, например с полимерами, обладающими более высоким или низким молекулярным весом, чтобы получить смесь с бимодальным молекулярным весом. Например, для улучшения обрабатываемости низкомолекулярные полимеры, полученные по данному изобретению, могут быть смешаны с обычными фторсодержащими полимерами.

Примеры

Характеристики отверждения и реологические свойства неотвержденных составов были получены с использованием методики D 2084-75 ASTM (Американского общества испытания материалов) без предварительного нагрева; частота осциллятора составляла 100 циклов/мин, длина дуги 3, температура 177°C. Были определены минимальный крутящий момент (M_L); наивысший крутящий момент (M_H) в заданный период времени, в течение которого не было отмечено выполаживания или максимум крутящего момента; время на возрастание крутящего момента на 0,2 Нм сверх M_L (t_s2) и время на достижение M_L + 0,9 M_H - 0,9 M_L(tc'(90)). Результаты приведены в таблице 2.

Смешанные полимерные составы отверждались под давлением в течение 10 мин при температуре 177°C, а затем выдерживались в течение 16 ч при 230°C. Затем производился замер физических характеристик. Измерения напряжения растяжения при разрыве, относительного удлинения при разрыве, напряжения при удлинении 100% производились по методике D-412-80 ASTM (Американского общества испытания материалов) на образце, вырезанном с помощью штампа D ASTM из листа отвержденного полимера толщиной 1,8 мм. Твердость (по Шору А-2) измеряли при комнатной температуре на отвержденных образцах. Замеры проводили по методике D-2240-81 ASTM с использованием склероскопа "A-2" фирмы "Shore Instrument and Mfg. Co". Усадку при сжатии определяли по методике D-395-78 ASTM, способ В на отвержденных (10 мин отверждения под давлением при температуре 177°C с последующей выдержкой в течение 16 ч при температуре 230°C) кольцах О-образного сечения после сжатия на 25% в течение 70 ч при температуре 200°C. Результаты усадки при сжатии приведены в виде процентов усадки.

В приведенных ниже примерах описано получение перфторалкилсульфинатов и их использование в качестве инициаторов свободнорадикальной полимеризации фторсодержащих мономеров в целях получения являющихся предметом изобретения фторполимеров, содержащих перфторалкилированные концевые группы или перфторалкилированные сегменты цепи.

Получение сульфинатов

Фторсодержащие сульфинаты $C_8F_{17}SO_2Na$ и $(CF_2)_6(SO_2Na)_2$("FS-1" и "FS-2") были получены с помощью деидосульфинирования соответствующих иодидов ($C_8F_{17}I$ и $I(CF_2)_6I$) с $Na_2S_2O_4$ по общей методике, описанной Hu и др. в J. Org. Chem., том 56, N 8, 1991 г., стр. 2803.

Фторсодержащий сульфинат

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

$C_4F_9SO_2H$("FS-3") был получен путем восстановления соответствующего сульфонилфторида $C_4F_9SO_2F$ с помощью Na_2SO_3. Чистота этих фторсодержащих сульфинатов, определенная по ^{19}F ЯМР, составляла порядка 90%. (В FS-1 было порядка 9% $HCF_2C_7F_{14}SO_2Na$).

Фторсодержащий сульфинат N,N-бис(2-сульфинотетрафторэтил) перфторпиперазин ("FS-4") был получен путем восстановления N,N'-бис[2-(фторсульфонил)этил] пиперазина (температура плавления 73 °C) с помощью $NaBH_4$ в растворе тетрагидрофурана. Твердый продукт реакции, полученный выпариванием тетрагидрофурана, был растворен в 10-% ном водном растворе серной кислоты, а продукт сульфиновой кислоты (FS-4) был извлечен экстракцией с помощью простого диэтилового эфира. Анализ ^{19}F ЯМР сульфиновой кислоты (температура плавления 115 °C) показал чистоту 97%

N,N'-бис[2-(фторсульфонил)этил]пиперазин был получен путем добавления к пиперазину двух молей винилсульфонилфторида с последующим электрохимическим фторированием полученного продукта присоединения.

Получение полимеров

Несколько фторполимеров было получено с использованием описанных выше моно- и дисульфинатов. Полимеризация водных эмульсий, содержащих эти сульфинаты, проводилась со следующими мономерами: винилиденфторид (VF_2, $CH_2=CF_2$), гексафторпропилен (HFP, $CF_3CF=CF_2$), тетрафторэтилен (TFE, $CF_2=CF_2$), бромдифторэтилен (BDFE, $CF_2=CHBr$) - монометр центр отверждения, и хлортрифторэтилен (CTFE).

Пример 1

В 4-литровый реактор высокого давления из нержавеющей стали было загружено 2,8 л деионизированной воды, 12 г K_2HPO_4, 4 г $(NH_4)_2S_2O_8$ и 9 г FS-1 ($C_8F_{17}SO_2Na$). С помощью вакуумного насоса была произведена откачка газа, а затем с помощью азота давление было поднято до 0,17 МПа (25 фунт/кв.дюйм). Откачка и повышение давления были последовательно повторены четыре раза. Затем реактор и его содержимое были нагреты до 71°C, а давление повышено до 0,90 МПа (130 фунт/кв.дюйм) путем закачки смеси VF_2 (61,7% по весу) и HFP (38,3% по весу). Содержимое реактора перемешивалось (650 об/мин), а давление поддерживалось на уровне 0,90 МПа путем закачки смеси мономеров по мере расходования мономеров в реакции полимеризации. Через три часа, в течение которых было израсходовано 860 г смеси мономеров, реактор был охлажден до комнатной температуры.

Избыток мономера стравили, а реактор осушили. Порцию белого латекса (2,5 кг) медленно добавляли к раствору 18 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 800 г воды и 25 г н-бутилового спирта. Осажденный белый резиноподобный полимер был несколько раз промыт деионизированной водой и оставлен на ночь в сушильном шкафу при температуре 100 - 120°C. Анализ полимера с помощью ^{19}F ЯМР (в растворе сполна дейтерированного ацетона, $CFCl_3$) показал резонансные сигналы при -80,5 ppm (CF_3) и от -120 до -126 ppm (CF_2), что подтверждает наличие у полимера концевой группы C_8F_{17}. Дальнейший анализ показал наличие (в относительных мольных процентах) полимерных элементов, полученных из 78,37% VF_2, 20,98% HFP и следующие концевые группы: 0,10% $C_{18}F_{17}$, 0,46% HCF_2 и 0,09% CH_3CF_2. ИК-спектр толстой пленки показал отсутствие абсорбции между 1500 и 2000 $см^{-1}$, в то время как сопоставимый сополимер VF_2/HFP (CI выше), полученный без использования фторсодержащего сульфината, имел абсорбционные пики при 1714 и 1753 $см^{-1}$, что указывает на наличие полярных (карбонильных) концевых групп.

Сопоставительный пример C1

Сопоставительный пример C1 представляет собой сополимер VF_2 и HFP (мольное процентное соотношение порядка 80/20), полученный с использованием рецептуры обычной эмульсионной полимеризации, как описано в примере 1, но без фторсодержащего сульфината.

Пример 2

Была повторена описанная в примере 1 полимеризация, но с половинным количеством инициаторов и с добавлением фторсодержащего эмульгатора. Таким образом, в 4-литровый реактор было загружено 2,8 л деионизированной воды, 12 г K_2HPO_4, 2 г $(NH_4)_2S_2O_8$ и 4,5 г FS-1 ($C_8F_{17}SO_2Na$) и 0,6 г эмульгатора $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$. По той же методике, что и в примере 1, было полимеризовано 870 г смеси мономеров. Полимеризация заняла пять часов двадцать минут. Полученные аналитические данные свидетельствуют о наличии концевых групп $C_{18}F_{17}$.

Пример 3

При этой полимеризации использовалась фторсодержащая сульфиновая кислота FS-3, $C_4F_9SO_2H$. Сначала она была превращена в натриевую соль $C_4F_9SO_2Na$ путем растворения 5 г сульфиновой кислоты в 100 мл деионизированной воды добавления сначала 0,7 г NaOH, а затем 2 г K_2HPO_4. Этот раствор был добавлен в 2,8 л деионизированной воды, содержащей 10 г K_2HPO_4, 4 г $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,6 г эмульгатора $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$. Далее раствор был загружен в реактор высокого давления и в течение 4 ч 1000 г той же, что и в примере 1, смеси мономеров было полимеризовано при давлении 0,79 МПа (115 фунт/кв.дюйм) и температуре 71°C. Часть полученного латекса (2,0 кг) была коагулирована, и белый резиноподобный полимерный продукт был отделен, промыт и высушен так, как было описано в примере 1. Вязкость полимера по вискозиметру Муни (ML 1 + 10 при 121°C) равнялась 71. Анализ полимера с помощью ^{19}F ЯМР показал резонансные сигналы при -80,9, -123,9 и -125,5 ppm, что подтверждает наличие у полимерных цепей концевых групп C_4F_9.

Пример 4

Был повторен пример 3 за исключением того, что использовалась другая смесь

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

мономеров: 950 г смеси мономеров из 8-литрового цилиндра высокого давления, содержащего смесь 59,4% по весу VF_2, 40,3% по весу HFP и 0,40% по весу BDFE (мономер центра отверждения). Полимеризация смеси мономеров шла в течение 6,5 ч при давлении 0,79 МПа (115 фунт/кв.дюйм) и температуре 71°С. Часть полученного латекса была осаждена, и белый полимерный продукт был промыт и высушен так, как описано в примере 1. Вязкость полимера по вискозиметру Муни (ML 1 + 10 при 121°С) равнялась 61. Анализ полимера с помощью ^{19}F ЯМР свидетельствует о наличии у полимера концевых групп C_4F_9. Как показала рентгеновская флуоресценция, полимер содержал 0,18% по весу брома.

Пример 5

В данном примере описано получение фторполимера из VF_2, HFP и TFE с использованием сульфината FS-1.

В 86-литровый реактор высокого давления была загружена деионизированная вода (45 кг), K_2HPO_4 (160,7 г), $C_8F_{17}SO_2Na$ (143,2 г), $(NH_4)_2S_2O_8$ (64 г) и эмульгатор $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$ (9,6 г). После четырех последовательных циклов вакуумирования и продувки азотом давление в реакторе было поднято до 0,76 МПа (110 фунт/кв. дюйм) при температуре 71°С. Подъем давления осуществлялся закачкой 384 г VF_2, 853 г HFP и 175 г TFE. Перемешивание (130 об/мин) было начато после того, как произошло падение давления. Три мономера добавляли в таком объеме, чтобы поддерживать давление постоянным. Смесь мономеров имела следующий состав: 44,9% по весу VF_2, 31,5% по весу HFP и 23,6% по весу TFE. После того как прореагировало 15,76 кг смеси мономеров, подачу мономеров прекратили и реакция продолжалась до тех пор, пока давление не снизилось до 0,43 МПа (61 фунт/кв.дюйм). После этого реактор и его содержимое охладили до комнатной температуры, а непрореагировавшие мономеры стравили. Затем реактор осушили, латексный полимерный продукт был коагулирован, и белый резиноподобный полимер был промыт и высушен, как было описано в примере 1. Вязкость полимера по вискозиметру Муни (ML 1 + 10 при 121°С) равнялось 69, а состав полимерных сегментов (по данным анализа ^{19}F ЯМР) получен из 41,8% по весу VF_2, 32,8% по весу HFP и 25,2% по весу TFE и имеет 0,23% концевых групп C_8F_{17}.

Пример 6

В данном примере описано получение фторполимера из VF_2 и HFP с использованием в качестве инициатора дисульфината.

В 4-литровый реактор высокого давления из нержавеющей стали было загружено 2,8 л деионизированной воды, 12 г K_2HPO_4, 2 г $(NH_4)_2S_2O_8$. Реактор был вакуумирован, а затем продукт азотом под давлением. Этот цикл был повторен 4 раза. Затем в реактор были загружены раствор в 100 мл воды 4,2 г фторсодержащего дисульфината FS-2 $(CF_2)_6(SO_2Na)_2$ и раствор в 100 мл воды 0,6 г эмульгатора $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$. С помощью закачки смеси мономеров, содержащей 61,7% по весу VF_2 и 38,3% по весу HFP, давление в реакторе было повышено до 0,90 МПа (130 фунт/кв.дюйм) при температуре 71°С. Содержимое реактора перемешивалось, и полимеризация продолжалась в течение 6 часов, пока не полимеризовались все 360 г мономеров. Полученный полимерный латекс был коагулирован, и белый резиноподобный полимерный продукт был отделен, промыт и высушен так, как было описано в примере 1. Анализ полимера с помощью ^{19}F ЯМР показал резонансные сигналы в области от -119 до -123 ppm (стандартный $CFCl_3$), что показывает на наличие в основной цепи полимера сегментов $-CF_2(CF_2)_xCF_2-$. Если исходить из общего мольного процента сополимеризованных сегментов, то по расчетам уровень сегментов $-(CF_2)_6-$ составляет порядка 0,06 мольных процентов.

Пример 7

В данном примере описано получение фторполимера из VF_2 и HFP с использованием в качестве инициатора другого дисульфината.

Был повторен пример 6 за исключением того, что вместо сульфината FS-2 были использованы 4,9 г FS-4 после превращения в натриевую соль, $NaO_2SC_2F_4N(CF_2CF_2)_2NC_2F_4SO_2Na$, в водном растворе гидроокиси натрия. С помощью смеси мономеров, содержащей 61,7% по весу VF_2 и 38,3% по весу HFP, при температуре 71°С давление в реакторе было поднято до 0,90 МПа (130 фунтов/кв.дюйм). Содержимое реактора перемешивалось, и полимеризация продолжалась в течение 4,5 часов, пока не полимеризовались все 780 г мономеров. Полученный полимерный латекс был коагулирован, и белый резиноподобный полимерный продукт был отделен, промыт и высушен так, как было описано в примере 1. Анализ полимера с помощью ^{19}F ЯМР (в сполна дейтерированном растворе ДМФ) показал резонансные сигналы при -90,7 ppm из-за CF_2-N-CF_2-, что свидетельствует о наличии в основной цепи полимера сегмента $C_2F_4N(CF_2CF_2)_2NC_2F_4$.

Пример 8

В этом примере описано получение при комнатной температуре фторопластика - полихлортрифторэтилена - путем полимеризации хлортрифторэтилена (CTFE) в присутствии фторсодержащего сульфината.

В 4-литровый реактор высокого давления были загружены 3,44 кг деионизированной воды, 22,6 г Na_2HPO_4, 19,3 г эмульгатора $C_7F_{15}COONH_4$ и 16,0 г $C_8F_{17}SO_2Na$. После последовательных вакуумирований с помощью вакуумного насоса и подъема давления азотом после последнего вакуумирования содержимое реактора начали перемешивать (750 об/мин) и нагрели до 27 °С при давлении 0,0048 МПа (0,7 фунт/кв. дюйм). Затем в течение 3 ч при температуре 26°С добавляли 20,7 г 35-процентного по весу раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ одновременно с 1000 г CTFE. За это время давление в реакторе выросло с 0,0048 МПа (0,7 фунт/кв. дюйм) до 0,72 МПа (104 фунт/кв.дюйм). Реактор выдерживали при температуре порядка 26°С в течение 62 ч. За это время давление упало до 0,12 МПа (17 фунт/кв.дюйм). Реактор был

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

охлажден до комнатной температуры, и продукт (белая эмульсия) был слит и охлажден-коагулирован в течение ночи с образованием хлопьевидного твердого вещества. С помощью аспиратора белое вещество было отсосано на льняную ткань и семь раз промыто раствором, содержащим 77% по весу воды и 23% по весу метанола. ^{19}F ЯМР анализ подтвердил наличие в полимере концевых групп C_8F_{17}.

Пример 9

В данном примере описано получение при комнатной температуре фторполимера из VF_2 и HFP с использованием в качестве восстановителей сочетания перфторалкилсульфината (FS-1), $C_8F_{17}SO_2Na$, и сульфита калия, K_2SO_3.

В 4-литровый реактор высокого давления было загружено 2,8 л деионизированной воды, 12 г K_2HPO_4, 9 г $C_8F_{17}SO_2Na$, 0,09 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,6 г эмульгатора $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$ и 7,5 г $(NH_4)_2S_2O_8$. Давление в реакторе до 0,83 МПа (120 фунт/кв. дюйм) при 15°C было поднято смесью, содержащей 61,7% по весу VF_2 и 38,3% по весу HFP. Было начато перемешивание (500 об/мин), и в реактор добавлялся 5-процентный по весу раствор K_2SO_3. После того как было добавлено 30 г этого раствора, было отмечено падение давления, что указывало на то, что идет полимеризация. Подачу смеси мономеров регулировали таким образом, чтобы поддерживать давление порядка 0,83 МПа (120 фунт/кв. дюйм). Одновременно подавали раствор сульфита калия с производительностью 20 г/ч$^{-1}$. Через 3,5 ч было израсходовано 1,02 кг мономера и 70 г раствора сульфита калия. Избыток смеси мономеров стравили из реактора, реактор осушили и полученный латекс осадили. Белый резиноподобный полимерный продукт промыли и высушили так, как описано в примере 1. Вязкость полимера по вискозиметру Муни (ML 1 + 10 при 121°C) равнялась 53, а состав полимерных сегментов (по данным анализа ^{19}F ЯМР) получен из 61,2% по весу VF_2, 38,3% по весу HFP и имеет 0,5% концевых групп C_8F_{17}.

Этот пример показывает, что перфторированный радикал образуется даже в присутствии такого конкурирующего восстановителя, как сульфит калия. Таким образом, патентуемые перфторированные сульфинаты могут использоваться в сочетании с другими известными восстановителями.

Отверждение фторэластомеров

В следующих примерах и сопоставительных примерах производилось отверждение и испытания полимеров.

Были отверждены три из патентуемых полимеров (полимеры в примерах 1, 4 и 5), содержащих перфторалкильные концевые группы. Реология и характеристики отверждения были сопоставлены с аналогами (примеры С2, С3 и С4), когда фторполимеры были получены из тех же самых мономеров, но без присутствия фторсодержащих сульфинатов. Составы, реология отверждения и другие характеристики приведены ниже в таблицах 1 и 2.

Пример 10

Полученная в примере 5 фторэластомерная резиноподобная смесь была смешана с 30 частями сажи на 100 частей смеси, 6 частями $CA\{OH\}_2$ на 100 частей смеси, 3 частями MgO на 100 частей смеси и отверждена с использованием 3,5 миллимолей bisphenol AF на 100 г смеси и 1,27 мм/ч фосфониевого ускорителя отверждения, $[(C_4H_9)_3P+CH_2CH(OCH_3)CH_3][OC_6H_4C(CF_3)_2\text{-}C_6H_4\text{-}OH]$, полученного в результате реакции трибутил (2-метоксипропил)фосфониумхлорида и натриевой соли гексафторизопропилиден-бис (4-гидроксибензола).

Сопоставительный пример С2

Фторэластомерная резиноподобная смесь была получена так же, как в примере 5, за исключением того, что отсутствовал $C_8F_{17}SO_2Na$. Полученная резиноподобная смесь была отверждена и испытана так же, как в примере 10.

Пример 11

Фторэластомерная резиноподобная смесь из примера 4 был отверждена и испытана так же, как в примере 10, за исключением того, что вместо MgO, bisphenol AF и фосфониевого ускорителя отверждения использовали 3 части $Ca(OH)_2$ на 100 частей смеси, 2,5 части триаллилизоцианурата (TIAC) на 100 частей смеси и 2,5 части органической перекиси Luperco 101 XL фирмы Atochem.

Сопоставительный пример С3

Фторэластомерная резиноподобная смесь была получена так же, как в примере 4, за исключением того, что было использовано 0,4% по весу DBFE и не использовалось $C_4F_9SO_2Na$. Полученная резиноподобная смола была отверждена и испытана так же, как в примере 11. Как показала рентгеноскопическая флуоресценция, полимер содержал 0,25% по весу брома.

Пример 12

Фторэластомерная резиноподобная смесь из примера 1 была отверждена и испытана так же, как в примере 10.

Сопоставительный пример С4

Фторэластомерная резиноподобная смесь была получена так же, как в примере 1, исключая присутствие $C_8F_{17}SO_2Na$. Полученный полимер был отвержден и испытан так же, как в примере 10.

Приведенные в таблицах 1 и 2 (см. в конце описания) данные показывают, что патентуемые полимеры легко отверждаются в bisphenol (примеры 10 и 11) или в перекиси (пример 11) и обладают хорошими физическими свойствами. В частности, пример 10 показывает (в сравнении со сопоставительным примером С2), что отвержденные патентуемые полимеры обладают лучшими характеристиками, а именно стойкостью к усадке при сжатии, лучшим сохранением физических свойств после теплового старения по сравнению с фторэластомерами, полученными обычными способами.

Различные модификации и изменение в данном изобретении, не отклоняющиеся от предмета и духа данного изобретения, будут очевидны компетентным лицам. Данное изобретение не ограничено приведенными здесь в иллюстративных целях примерами.

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

Формула изобретения:

1. Способ получения фторсодержащих полимеров, включающий радикальную полимеризацию водной эмульсии или суспензии полимеризующейся смеси, содержащей по меньшей мере один фторсодержащий этиленовоненасыщенный мономер и инициатор, отличающийся тем, что в качестве инициатора используют сульфинат, содержащий фторалифатический радикал, и дополнительно вводят окислитель, способный окислить указанный сульфинат в сульфонильный радикал.

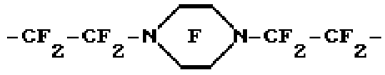
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный окислитель является водорастворимым и выбран из группы, состоящей из персульфатов натрия, калия и аммония.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанным сульфинатом является $R_f(SO_2M_{1/x})_n$, где R_f - фторалифатический радикал, M - атом водорода или катион с валентностью; x и n равно 1 или 2.

4. Фторсодержащий полимер, включающий по меньшей мере одну одно-, двух- или трехвалентную фторалифатическую часть, полученную из сульфината, содержащего фторалифатический радикал, и полученный способом по любому из пп.1 - 3.

5. Полимер по п.4, отличающийся тем, что указанная фторалифатическая часть выбрана из группы, состоящей из фторалкильных групп с формулой C_nF_{2n+1}, где n равно от 1 до 20, и фторалкильных групп с формулой C_nF_{2n}, где n равно от 1 до 20.

6. Фторсодержащий полимер, включающий двухвалентную фторалифатическую часть



или двухвалентную фторалифатическую часть

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

где m и n равны от 1 до 20,

полученную из сульфината, содержащего фторалифатический радикал, и полученный в соответствии со способом по любому из пп.1 - 3.

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1

Таблица 1

Пример	C2	10	C3	11	C4	12
Реологические характеристики, 177 °C, дуга 3 , 100 циклов/мин						
M_L, Нм	1,13	1,80	2,03	1,24	1,24	1,70
t_c2 (минуты)	2	1,9	1,2	1,4	1,1	1,2
tc' (50) (минуты)	2,8	2,8	2,3	2,5	1,6	1,8
tc' (90) (минуты)	3,1	3,1	5,1	5,5	1,8	2,0
M_H, Нм	7,91	9,15	8,70	4,75	10,4	10,4
Δ Момент (M_H-M_L)	6,78	7,35	6,67	3,51	9,16	8,70

Таблица 2

Характеристики отверждения, отверждение под давлением 10 мин. при температуре 177 °C и дальнейшее отверждение в течение 16 ч при 230 °C						
Напряжение растяжения, МПа	11.9	13.3	16.7	13.4	15,6	16,1
Относительное удлинение, %	270	285	241	336	197	213
Напряжение при удлинении 100%	4,97	4,00	4,08	2,88	5,54	5,29
Твердость (по Шору А2)	80	75	71	68	74	74
Усадка при сжатии						
Кольцо О-образного сечения, 70 ч при 200 °C	39,5	24,3	34,6	48,1	21,0	20,7
Образцы после теплового старения (70 ч при 275 °C)						
Напряжение растяжения, МПа	4,00	6,93				
Относительное удлинение, %	445	370				
Напряжение при удлинении 100%	2,00	2,03				
Твердость (по Шору А2)	80	72				

RU 2131888 C1

RU 2131888 C1