



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 086 565** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 114/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4830533/04, 09.07.1990
(30) Приоритет: 10.07.1989 IT 41004A/89
(46) Дата публикации: 10.08.1997
(56) Ссылки: US, патент N 4035565, кл.С 08 F 214/16, 1978. FR, патент N 2386561, кл.С 08 F 14/22, 1978.

(71) Заявитель:
Аусимонт С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Маргерита Альбано[IT],
Джулио Бринати[IT], Винченцо
Арчелла[IT], Энцо Джаннетти[IT]
(73) Патентообладатель:
Аусимонт С.п.А. (IT)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ ФТОРИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Использование: для получения эластомерных фторированных полимеров с улучшенными характеристиками перерабатываемости. Сущность: эластомерные фторированные сополимеры, содержащие атом йода в концевом положении сополимера, получают сополимеризацией винилиденфторида (ВДФ) и по крайней мере одного сомономера, выбранного из группы, включающей тетрафторэтилен (ТФЭ), гексафторпропилен (ГФП) и перфторалкилвиниловый эфир (ПФАВЭ), в присутствии инициатора радикального типа, полимеризуемого бромсодержащего мономера и соединения йода. В качестве последнего используют йодид щелочного металла, выбранный из группы, включающей йодиды лития, натрия и калия, в количестве 0,008-0,046 ммоль йодида и 100 молей мономеров. В качестве

полимеризуемого бромсодержащего мономера используют перфторбромметил- или перфторбромэтилвиниловый простой эфир в количестве 0,097-0,277 молей на 100 молей мономеров. Полимеризуемый бромсодержащий мономер и соединение йода вводят в полимеризующую смесь порционно в течение всего времени процесса. ВДФ используют в количестве (мол.%) 46-79, ГФЭ - 21-26, ГПФ - 5-25, ПФАВЭ - в количестве, не превышающем 23% от смеси мономеров. По изобретению получают легковулканизуемые сополимеры, отличающиеся улучшенными характеристиками перерабатываемости (особенно в процессах литья под давлением), не ведущим к возникновению явлений налипания на пресс-формах и обладающих хорошей стабильностью к воздействию тепла. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 086 565 C1

RU 2 086 565 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 086 565** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 114/16**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4830533/04, 09.07.1990

(30) Priority: 10.07.1989 IT 41004A/89

(46) Date of publication: 10.08.1997

(71) Applicant:
Ausimont S.p.A. (IT)

(72) Inventor: **Margerita Al'bano[IT],
Dzhulio Brinati[IT], Vinchentso
Archella[IT], Ehtso Dzhannetti[IT]**

(73) Proprietor:
Ausimont S.p.A. (IT)

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF ELASTOMER FLUORINATED COPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: production of elastomer fluorinated copolymers. SUBSTANCE: elastomer fluorinated copolymers comprising iodine atom in tail place of copolymer are prepared by copolymerization of vinylidene chloride and at least one comonomer which is chosen of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and perfluoroalkyl vinyl ether. The process is carried out in the presence of initiator of radical type, bromine-containing monomer to be polymerize and iodine compound. Iodide of alkali metal which is chosen of lithium chloride, sodium chloride and potassium chloride is used as mentioned above iodine compound, its quantity being 0.008-0.46 moles per 100 moles of monomer. Perfluorobromomethyl- or

perfluorobromomethyl vinyl ether is used as mentioned above bromine-containing monomer, its quantity being 0.097-0.277 moles per 100 moles of monomer. Said bromine-containing monomer and iodine compound are portionwise fed into polymerized mixture, the process is carried out within the whole period of the process. Quantity of vinylidene chloride, tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene are 46-79 mol %, 21-26 mol % and 5-25 mol % respectively, quantity of perfluoroalkyl vinyl ether is not more than 23% of summary amount of monomers. Copolymers are easily affected by vulcanization, they have improves processing features and are stable at heat attack. EFFECT: improved efficiency of the method, improved processing features of desired copolymers. 2 cl, 2 tbl

RU 2 086 565 C1

RU 2 086 565 C1

Изобретение относится к способу получения эластомерных фторированных полимеров, которым приданы улучшенные характеристики перерабатываемости.

Как известно, фторированные эластомерные сополимеры, в частности, сополимеры на базе винилиденфторида (ВДФ), гексафторпропена (ГФП) и других мономеров, таких как тетрафторэтилен (ТФЭ) и фторированные простые винилэфир (ФВЭ), имеют широкий спектр применения благодаря тем свойствам, которыми они обладают в вулканизованном состоянии, в частности, такими, как стабильность в условиях воздействия тепла, атмосферы и химических агентов вообще, и солнечного света. Подобные полимеры преимущественно получают сополимеризацией вышеописанных фторированных мономеров в надлежащих соотношениях в присутствии радикальных инициаторов перекисного типа, активируемых термическим путем или с помощью окислительно-восстановительных систем.

Отраслями промышленности, которые производят и используют фторэластомерные полимеры, предъявляется требование быстрой и экономичной вулканизации подобных продуктов. В частности, требуется, чтобы были высокие скорости вулканизации, происходило быстрое увеличение значения крутящего момента в условиях ОДР вулканизационного испытания, обеспечивалось легкое отделение вулканизованных изделий от форм, показатели усадки вулканизатов были низкими и, наконец, величины вязкости вулканизационных смесей должны быть достаточно низкими, чтобы подобные смеси можно было легко использовать в процессах литья под давлением.

В данной области техники предпринималось несколько попыток получить удовлетворительные фторэластомеры исходя из таких соображений. Из патента США N 4035565 известны фторированные сополимеры, которые содержат до 3 мол. звеньев, полученных на основе бромтрифторэтилена или 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутена-1, и основаны на мономерных звеньях на базе сочетаний тетрафторэтилена с олефинами C_2-C_4 и при необходимости винилиденфторидом или на базе сочетаний тетрафторэтилена с перфторалкил-перфторвинилэфирами, или перфторалкил-перфторвинилэфиров с фторированными олефинами.

Подобные сополимеры характеризуются превосходной термостабильностью, но отличаются недостатком плохой перерабатываемости из-за прилипания и того, что на поверхностях вулканизационных пресс-форм остается прилипший материал.

Патент Франции N 2386561 являющийся прототипом изобретения, описывает легковулканизуемые фторированные сополимеры, состоящие из мономерных звеньев на основе винилиденфторида и при необходимости из одного или нескольких фторолефинов, содержащих как минимум атом йода на полимерную цепь, причем атом йода располагается в концевом положении цепи и имеет своим происхождением йодированные агенты передачи цепи $(R1)_x$, и содержащих, кроме того, в

полимерной цепи, фторуглеродные остатки R, происходящие от указанных агентов передачи цепи.

Подобные сополимеры получают (со)полимеризацией соответствующих фторированных мономеров в присутствии вышеупомянутых йодированных агентов передачи цепи и источника свободных радикалов, таких как световое излучение, перекиси и т.п.

Получаемые таким путем продукты быстро вулканизируются, не дают явлений прилипания к пресс-формам во время вулканизации, но отличаются низкой термостабильностью.

Таким образом, одна из целей изобретения заключается в создании легковулканизуемых эластомерных фторированных сополимеров, отличающихся улучшенными характеристиками перерабатываемости (особенно в процессах литья под давлением), не ведущими к возникновению явлений налипания на пресс-формах во время процессов литья как в прессе, так и под давлением, и одновременно обладающих хорошей стабильностью к воздействию тепла.

Предлагается способ получения эластомерных фторированных сополимеров, содержащих атом йода в концевом положении сополимера путем сополимеризации винилиденфторида и по крайней мере одного сомономера, выбранного из группы, включающей тетрафторэтилен, гексафторпропилен и перфторалкилвиниловый эфир, в присутствии инициатора радикального типа, полимеризуемого бромсодержащего мономера и соединения йода, который отличается тем, что в качестве соединения йода используют йодид щелочного металла, выбранного из группы, включающей йодиды лития, натрия и калия, в количестве 0,008-0,46 молей йодида на 100 молей мономеров, а в качестве полимеризуемого бромсодержащего мономера - перфторбромметил или перфторбромэтилвиниловый простой эфир в количестве 0,097-0,277 молей на 100 молей мономеров, причем полимеризуемый бромсодержащий мономер и соединение йода вводят в полимеризующуюся смесь порционно в течение всего времени процесса, причем винилиденфторид используют в количестве 46-79 мол. гексафторэтилен в количестве 22-26 мол. гексафторпропилен в количестве 5-25 мас. а перфторалкилвиниловый эфир в количестве, не превышающем 23 мол. от смеси мономеров.

Среди бромированных мономерных звеньев, присутствующих в сополимерах, можно отметить звенья, имеющие своим происхождением полимеризуемые бромированные соединения, такие как соединения общей формулы $CF_2-Br-Rf-O-CF=CF_2$, где Rf перфторированный алкилен, содержащий от 1 до 9 атомов углерода, или бромированные олефины, такие как бромтрифторэтилен, 4-бром-3,3,4,4-тетрафторбутен-1, и в общем олефины, в которых как минимум атом водорода замещен атомом брома и при необходимости один или большее число оставшихся атомов водорода замещены другим атомом галогена, предпочтительно

фтором. Несколько олефинов этого типа могут быть получены известными методами, например, как это описано в работе Tarrant Tunden, J.Ord.Chem. 34, 864 (1969) и Fainberg Miller, JACS 79, 4170 (1957). Другие бромированные олефины, которые пригодны для осуществления сополимеризации и образования бромированных мономерных звеньев, содержащихся в продуктах согласно изобретению, представляют собой винибромид, 1-бром-2,2-дифторэтилен, перфтораллилбромид, 4-бром-1,1,2-трифторбутен, 4-бром-1,1,3,3,4,4-гексафторбутен, 4-бром-30хлор-1,1,3,4,4-пентафторбутен, 6-бром, 5,5,6,6-тетрафторгексен, 4-бром-перфторбутен-1 и 3,3-дифтораллилбромид.

Среди мономерных перфторалкилвинилэфирных звеньев предпочтительными являются получаемые на основе перфторалкилвинилэфиров общей формулы $CF_2=CF-O-R_f$, где R_f перфторалкильный радикал, содержащий 1-5 атомов углерода, предпочтительно 1-3 атома углерода.

Фторэластомерные сополимеры согласно изобретению приводят при том же качественном и количественном составе к вулканизационным смесям, характеризующимся улучшенной перерабатываемостью в расплавленном состоянии по сравнению с соответствующими бром-модифицированными сополимерами согласно патенту США N 4-35565, обеспечивают отделяемость от вулканизационных пресс-форм, по крайней мере равной этому показателю для одного из полимеров, модифицированных концевым йодом, как это описано в патенте Франции N 2386561, и обладают в то же самое время более высокими характеристиками термостабильности, чем продукты согласно указанному патенту Франции.

Фторэластомерные соединения согласно изобретению, кроме того, существенно свободны от присутствия гелей (содержание гелей ниже 1 мас.).

Далее указанные сополимеры в общем проявляют значения модуля упругости после вулканизации в стандартных условиях и при том же вулканизационном составе, которые выше, чем сополимеров бромированных лишь в цепи или у лишь йодированных соединений, имеющих более чем один концевой атом йода.

Сополимеризацию проводят в водной эмульсии, смесь мономеров выбрана из группы, включающей винилиденфторид, тетрафторэтилен, гексафторпропен и перфторалкил-перфторвинилэфиры, с помощью радикальных инициаторов и в присутствии одного или большего числа соединений, способных давать ионы I^- или Br^- в полимеризационной среде и в условиях полимеризации. Среди соединений, проявляющих такие характеристики и поэтому пригодных в способе согласно изобретению, следует отметить, в частности, йодистоводородную (HI) и бромистоводородную (HBr) кислоты, йодиды и бромиды металлов групп I и II A и B Периодической системы, таких как Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Zn, Cd,

а также переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt или принадлежащих к группам III и IV Периодической системы, таких как Al, Ga, Sn, Pb.

Предпочтительно используются йодиды щелочных или щелочноземельных металлов. Количество таких соединений, способных давать ионы I^- или Br^- для использования в процессе согласно изобретению, предпочтительно больше, чем количество, которое соответствует количеству йода или брома, которые связаны в концевом положении полимерной цепи в целевом полимере.

На практике приходится работать с количествами таких соединений, которые на 30 мас. превышают количество, соответствующее количеству йода или брома, присутствующему в концевом положении в полученном полимере.

Помимо вышеупомянутых фторированных мономеров в полимеризации могут присутствовать полимеризуемые бромированные мономеры и/или олефиновые мономеры, в частности, этилен и/или пропилен и/или бутен-1, и/или изобутилен.

Олефиновые мономеры могут присутствовать в количествах до 40 мол. в пересчете на суммарное число молей фторированных мономеров, присутствующих в полимеризации. В качестве бромированных мономеров возможно использование указанных выше.

Способ согласно изобретению позволяет получить фторэластомеры, содержащие в концевом положении полимерной цепи атомы йода или брома в количестве, не превышающем один атом на полимерную цепь, и предпочтительно в количестве от 0,1 до 0,9 атомов на полимерную цепь.

В подобных фторэластомерах второй конец полимерной цепи может иметь концевую группу, получаемую в результате разложения инициатора полимеризации или в результате его возможной реакции с полимеризационной средой. Например, при использовании персульфата в качестве инициатора полимеризации такая концевая группа может состоять из $-OH$ или $-COOH$.

Альтернативно другая концевая группа может иметь своим происхождением соответственный и известный агент передачи цепи, введенный в реакционную среду для регулирования молекулярной массы полимера, такой как этилацетат, хлороформ и т.п.

Реакция сополимеризации может быть проведена с помощью известных методов, например, описанных в Kirk Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, v.8, p. 500 и далее, 1979 г. Методы полимеризации включают полимеризацию в массе или полимеризацию в растворе органических растворителей, или в эмульсии или суспензии в воде. Пригодными радикальными инициаторами полимеризации являются, к примеру, органические перекиси, такие как персульфаты аммония ил калия, окислительно-восстановительные системы, такие как персульфат-бисульфит и ферроперсульфат, органические перекиси, такие как перекись бензоила, дикумилперекись, бис (4-трет. бутил-циклогексил) пероксидкарбонат, ди-трет. бутил-перекись,

диизопропилпероксидкарбонат;
 диэтилгексилпероксидкарбонат,
 ацетилциклогексилсульфонил перекись,
 трет.бутил-пероксицивалат,
 2,4-дихлор-бензол перекись, изобутил
 перекись, октаноил перекись, фторированные
 перекиси и перангидриды.

Предпочтительно ведение процесса в
 водной эмульсии. В процессе согласно
 изобретению возможно использование
 любого типа (фторированного) эмульгатора;
 примером являются мыла на основе
 фторированных карбоновых кислот.

Реакция полимеризации может быть
 проведена при температурах в диапазоне от
 25 до 150°C при давлениях до 10 МПа

Среди эластомерных фторированных
 сополимеров, образующих объект согласно
 изобретению, можно отметить с
 иллюстративными целями сополимеры,
 состоящие из комбинации следующих
 мономерных звеньев в мол.

I) винилиденфторид (ВДФ) 35-80
 гексафторпропен (ГФП) 10-35
 тетрафторэтилен (ТФЭ) 0-30
 перфторалкилфениловый эфир (ФВЭ) (где
 алкил может иметь 103 атома углерода) 0-25

II) ВДФ 35-80
 ФВЭ 10-35
 ТФЭ 0-30

III) ТФЭ 53-80
 ФВЭ 20-47

IV) ТФЭ 30-65
 гидрированный олефин, содержащий 2-4
 атома углерода 20-55

ВДФ 0-40
 Примеры.

Метод полимеризации и характеристика
 сополимеров.

Используется 5-л реактор, оборудованный
 мешалкой, в котором создается вакуум. В
 реактор загружают 3500 г H₂O, при
 необходимости ионогенное ПАВ, такое как
 перфтороктаноат аммония, и буфер
 кислотности, состоящий из метабисульфита
 калия в количестве, обеспечивающем
 поддержание pH-значения в диапазоне 2-6, и,
 наконец, всего или части заданного
 количества соединения, способного давать
 ионы I⁻ или Br⁻.

Давление в реакторе создается введением
 мономерной смеси с последующим
 доведением реактора до температуры
 полимеризации и добавлением радикального
 инициатора, представляющего собой водный
 раствор (NH₄)₂S₂O₈, имеющего концентрацию
 150 г персульфата на 1 л H₂O.

Во время полимеризации добавления
 инициатора и/или соединения - генератора
 ионов йода или брома производились или
 нет.

После завершения реакции, что
 соответствует требуемой конверсии в
 полимер, эмульсию выгружают, ее
 коагулируют известными методами,
 например, добавлением Al₂(SO₄)₃ или
 кислот, полимер отделяют, промывают водой
 и сушат в воздушно-циркуляционной печи до
 получения влагоудержания в полимере ниже
 1%

Полученный таким путем полимер
 смешивают в открытом валковом смесителе с
 обычными вулканизационными
 ингредиентами в процентах, указанных ниже:

Полимер 100
 Luperso 101X 3
 Триаллилизотиоцианурат 4
 PbO 3

5 Сажа (MT Black) 30
 Luperso 101XL торговая марка
 органического пероксида.

После смешивания выполняют следующие
 измерения:

10 Вязкость по Муни 1+10 при 121 °C (ASTM
 1646/82)

Вязкость по Муни, подвулканизация при
 135°C (ASTM 1646/82)

15 ОДР (реометр с колеблющимся диском)
 (ASTMD 2084/81) проводится при 180 °C, а
 с ±3.

Затем смесь вулканизуют в прессе при 170
 °C в течение 10 мин согласно стандарту
 ASTM D 412/80.

20 На вулканизате выполняются следующие
 измерения механических характеристик:
 модуль упругости (M100); прочность на
 разрыв (T.S.); относительное удлинение при
 разрушении (E.B.)(EI); твердость по Шору
 (Hard.); измерение тех же механических
 характеристик после последующей обработки
 вулканизата при 250°C при подъеме
 температуры в течение 8 ч и выдержки в
 течение 24 ч при 250°C (ASTMD 412/80);
 определение отделяемости от пресс-формы в
 соответствии с указанными ниже
 показателями в баллах.

30 Смесь вулканизуют в прессе при 170°C в
 течение 10 мин, и изделие извлекают из
 пресс-формы при температуре 170°C.
 Оценивают степень загрязнения
 пресс-формы, имеющей 7 круглых полостей
 (диаметр 40 мм, высота 3 мм), повторение
 формования всех испытуемых смесей, пока
 не появятся явные различия на донных
 поверхностях круглых полостей, выглядящих
 в виде затемнений, т.е. более темных
 замутненных пятен. Для каждой смеси
 выполняется 80 формований и шкала
 оценивания является следующей:

40 10. Если затемнения появляются после 80
 формований

9. Если затемнения появляются после 70
 формований

45 8. Если затемнения появляются после 62
 формований

7. Если затемнения появляются после 55
 формований

6. Если затемнения появляются после 49
 формований

50 5. Если затемнения появляются после 42
 формований

4. Если затемнения появляются после 35
 формований

3. Если затемнения появляются после 28
 формований

55 2. Если затемнения появляются после 21
 формования

1. Если затемнения появляются после 14
 формований

60 0. Если затемнения появляются после 7
 формований.

Термостабильность на вулканизованном
 опытно образце после обработки при 275°C
 в течение 70 мин (ASTMD 573/81 (E 145)).

Остаточная деформация при сжатии при
 200°C в течение 70 ч после последующей
 обработки при 250°C путем повышения в

течение 8 ч и постоянной выдержки в течение 24 ч (ASTMD 1414/78).

Пример 1. Состав (в мол.) поступающей мономерной смеси:

ГФП 25

ТФЭ 25

ВДФ 50

и, кроме того, К1 4,2 г

инициатор 6,9 г

Во время полимеризации, которая длилась 129 мин, в реактор подавали 0,78 г инициатора каждые 10 мин и с К1 в количестве 0,42 г для каждых 10% конверсии мономеров, а также в количестве 1,7 г для каждых 5% конверсии мономеров. Температура полимеризации и давление равны 85°C и 1,7 МПа соответственно.

Получено 1500 г полимера, имеющего следующий состав (по данным ЯМР, в мол.):

ГПФ 21,4

ВДФ 53,8

ТФЭ 23,9

остальное до 100 состоит из бромированных мономерных звеньев и содержит 0,69 мас. брома (определено по флуоресценции) в пересчете на массу полимера. Полимер имеет характеристическую вязкость 0,42 дл/г.

Этот сополимер имеет атомы йода только в концевом положении с одного конца полимерных цепей, в количестве 0,47 атомов на полимерную цепь, и это соответствует 0,14 мас. йода в пересчете на полимер. В сополимере практически не содержатся гели. Вышеуказанные характеристики от вулканизационной смеси и вулканизата приведены в табл.1.

Пример 2. Повторена методика примера 1, но без подачи бромированного мономера и при дополнительном использовании 5,4 г К1. В сополимере содержание йода в концевом положении равно 0,18 мас. что соответствует 0,52 атома йода на полимерную цепь. Гель не содержится. Характеристики вулканизационной смеси и вулканизата приведены в табл.1.

Пример 3. Состав подаваемых фторированных мономеров, в мол.

ВДФ 55

перфторметил-виниловый

эфир (ПМВЭ) 23

ТФЭ 22

Прочие условия полимеризации аналогичны рассмотренным в примере 1, за исключением давления, которое равно 1,9 МПа, и суммарного количества К1, которое равно 3,6 г, и подается порциями по 0,36 г каждые 10% конверсии мономера. Результирующий полимер имеет следующий состав в мол.

ВДФ 58,6

ПМВЭ 17,8

ТФЭ 23,76

при содержании брома в полимерной цепи, равном 0,6 мас. и содержании йода в концевом положении, равном 0,11 мас. что соответствует 0,65 атома йода на полимерную цепь. Содержание геля равно 0% Характеристики вулканизационной смеси приведены в табл.1.

Пример 4. Повторена методика примера 3 с использованием следующего состава подаваемых фторированных мономеров:

ВДФ 46

ГФП 5

ТФВ 26

ПМВЭ 23

Результирующий полимер имеет следующий состав в мол.

ВДФ 48,4

ГФП 4,5

ТФЭ 27,4

ПМВЭ 19,1

при содержании брома в цепи, равном 0,6 мас. и содержании йода в концевом положении, равном 0,1 мас. что соответствует 0,6 атома йода на полимерную цепь. Характеристическая вязкость равна 0,54 дл/г. Содержание геля 0% Характеристики смесей и вулканизата приведены в табл.1.

Пример 5. Повторена методика примера 1, но с тем исключением, что давление равно 2,2 МПа, а количество инициатора составляет 2,8 г в начале и 0,31 г на каждый 10% конверсии мономеров, с использованием следующего состава подаваемых фторированных мономеров, в мол.

ВДФ 79

ГФП 21

Полученный полимер имеет следующий состав в мол.

ВДФ 78,1

ГФП 21,7

при содержании брома в цепи, равном 0,6 мас. и содержании йода в концевом положении, равном 0,12 мас. что соответствует 0,65 атома йода на цепь. Характеристическая вязкость равна 0,7 дл/г. Содержание геля 0% Характеристики вулканизационных смесей и вулканизата приведены в табл.1.

Сравнительный пример. Использовали снабженный перемешивающим устройством 5-л реактор, в котором создавали вакуум.

В реактор загрузили 3500 г воды, и в нем генерировали давление введением следующей смеси мономеров (мол.):

ВДФ 23

ГФП 64,5

ТФЭ 12,5

Давление в реакторе составило 2,2 МПа. При температуре реактора 85°C добавили 4,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (в виде водного раствора), 2,1 г которого добавили в начале реакции, в то время как оставшиеся 2,1 г разделили на порции по 0,233 г каждая и каждую из них добавляли на каждый 10% превращения мономеров.

Далее добавили: 26,9 г перфторбромэтилвинилового простого эфира, разделенного на 20 порций по 1,345 г каждая, добавили на каждый 5% превращения; 7,3 г CH_2I_2 , 3,65 г из которых добавили в начале реакции и оставшиеся 3,65 г добавили, когда достигли 50% превращения.

В течение полимеризации давление сохраняли постоянным за счет подачи следующей смеси мономеров, мол.

ВДФ 50

ГФП 25

ТФЭ 25

После 123 мин полимеризации получили 1450 г сополимера, показывающего по методу ядерного магнитного резонанса по ^{19}F следующий состав мономеров, мол.):

ВДФ 53

ГФП 23

ГФЭ 24

Внутренняя вязкость сополимера составила 0,45 дл/г; содержание брома

составило 0,5 мас. йода 0,28 мас. что соответствует 1,2 атомам йода/полимерную цепь. Сополимер смешали с вулканизирующими ингредиентами, как описано в заявке, и вулканизировали при тех же условиях.

Здесь приводятся характеристики сополимера и до и после вулканизации.

Из сравнения между примерами 1-3, 4, 5 заявки и вышеиллюстрированным примером оказывается, что при количествах концевых атомов йода в фторэластомере менее чем 1 на макромолекулярную цепь в соответствии с изобретением получена такая же хорошая технологичность (f), как получена с 1,2 атомами йода, в то время как деформация при сжатии (h) и механические характеристики полимера после пост-вулканизации (g) являются далеко от лучших, чем с таким высоким содержанием йода.

С другой стороны, пример 2 заявки, иллюстрирующий фторэластомер, аналогичный примеру 1, за исключением любого атома брома как пероксидного вулканизирующего участка, должен быть жестко вулканизирован, так как обладает отсутствием достаточного содержания атомов йода по сравнению с указанным патентом Франции.

Пример 6. В тот же самый реактор, как использовали в примерах заявки, загружают 3500 г воды и генерируют давление введением следующей смеси мономеров (мол.):

ВДФ 23,0

ГФП 64,5

ТФЭ 12,5

Рабочие температуры и давление составили 85°C и 2,2 МПа соответственно.

Затем в реактор добавили, на все:

5,6 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2,8 г из которых в начале полимеризации и оставшиеся в форме порций по 0,31 г каждая, на каждые 10% превращения мономеров;

26,9 г (0,097 мол.) перфторбромэтилвинилового простого эфира, разделенного на 20 порций по 1,354 г, каждая из которых вводилась в реактор на каждые 5% превращения;

1,3 г К1 (0,008 мол.), 0,765 г из которых в начале, в то время как оставшиеся ввели в форме 19 порций каждую на каждые 5% превращения.

В течение полимеризации давление сохраняли постоянным за счет подачи следующей смеси мономеров (мол.):

ВДФ 50

ГФП 25

ТФЭ 25

После 87 мин реакции получили 1520 г полимера, показывающего следующий состав (мол.):

ВДФ 52,7%

ГФП 22,3%

ГФЭ 25%

Содержание брома в полимере составило 0,48 мас. определено флюоресценцией.

Содержание йода составило 0,52 атомов йода/цепь.

Общее количество йода в полимере равно 0,058 вес. от общего веса присутствующих в нем мономерных звеньев.

Сравнительный пример 2 (использование перфторалкилодида в качестве переносчика

кинетической цепи).

В реактор на 10 л, снабженный мешалкой, загружали после откачки 6500 г деминерализованной воды и под давлением вводили мономерную смесь следующего состава, мол.

винилиденфторид 25

гексафторпропилен 63

тетрафторэтилен 12

Затем в реактор были введены следующие соединения:

19,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора, из которых 9,75 г вводили в начале взаимодействия и оставшиеся 9,75 г, разделенные на девять порций по 1,083 г, вводили после каждого превращения мономеров на 10%

62,82 г перфторбромометилвинилового простого эфира (PFBVE), разделенные на 20 порций по 3,14 г каждая, добавляли в начале взаимодействия и после каждого превращения мономеров на 5%

9,5 г моноиодперфторпропана $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ в качестве переносчика кинетической цепи, разделенные на 20 порций по 0,475 г, добавляли в начале взаимодействия и после каждого превращения мономеров на 5%

Реакцию проводили при 85°C и давлении 2,2 МПа. При протекании взаимодействия давление поддерживали на указанном уровне, для чего в реактор подавали смесь мономеров следующего состава, мол.

винилиденфторид 50

гексафторпропилен 26

тетрафторэтилен 24

После проведения реакции в течение 65 мин получали 2,850 г полимера следующего состава (установленного методом ЯМР на ядрах фтор-19), мол.

винилиденфторид 52,5

гексафторпропилен 24,0

тетрафторэтилен 23,5

Пример 7. В 10-л реактор, снабженный мешалкой, загружали после откачки 6400 г деминерализованной воды и под давлением вводили мономерную смесь следующего состава, мол.

винилиденфторид 25

гексафторпропилен 63

тетрафторэтилен 12

Затем следующие соединения вводили в реактор:

16,91 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора, из которых 8,46 г вводили в начале взаимодействия и оставшиеся 8,45 г, разделенные на девять порций по 0,939 г,

вводили после каждого превращения мономеров на 10%

62,82 г (0,277 мол.)

перфторбромометилвинилового простого эфира (PFBVE) разделенные на 20 порций по 3,14 г, добавляли в начале взаимодействия и после каждого превращения мономеров на 5%

7,6 г К1 (0,046 мол.) в качестве переносчика кинетической цепи, разделенные на 20 порций по 0,34 г, добавляли в начале взаимодействия и после каждого превращения мономеров на 5%

Реакцию проводили при 85°C и давлении 2,2 МПа. При протекании взаимодействия давление поддерживали на указанном уровне, для чего в реактор подавали смесь мономеров следующего состава, мол.

винилиденфторид 50

гексафторпропилен 26
тетрафторэтилен 24

После проведения реакции в течение 175 мин получали 2950 г полимера следующего состава (установленного методом ЯМР на ядрах фтор-19), мол.

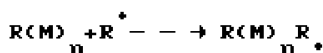
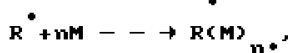
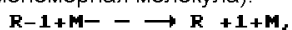
винилиденфторид 52,5
гексафторпропилен 23,7
тетрафторэтилен 23,8

Содержание брома в полимере оказалось равным 0,6 вес. от общего веса присутствующих в нем мономерных звеньев; содержание йода в полимере равно 0,13 вес. от общего веса присутствующих в нем мономерных звеньев.

Из сопоставления примеров друг с другом с очевидностью следует, что фторэластомеры, полученные согласно изобретению, характеризуются, помимо улучшенных значений остаточной деформации при сжатии, улучшенными механическими свойствами после вулканизации и поразительно хорошей отслаиваемостью от формы, как это следует из измерений степени загрязнения формы.

Улучшенная отслаиваемость может быть объяснена следующим образом. Согласно патенту FR-2386561 конечный полимер содержит на одном конце цепи атом йода, а на другом конце цепи органический фрагмент, поступивший из переносчика кинетической цепи. И, наоборот, фторэластомеры, полученные согласно изобретению, являются свободными от органических фрагментов, поступающих из йодированного переносчика кинетической цепи, где одна концевая группа представляет собой атом йода, а другая полярную группу, такую как -ОН или -COOH появляющуюся при разложении инициатора полимеризации.

Кроме того, когда органические йодиды R1_x используют в качестве переносчиков кинетической цепи, как это делается в цитированной ссылке неизбежно образуются макромолекулы с органическими фрагментами на обоих концах цепи, что обусловлено высокой реакционной способностью радикалов R, появляющихся при гомолитическом разрыве связей C-1. Сказанное с очевидностью следует из следующего механизма взаимодействия (где М мономерная молекула):



Присутствие этих нейодированных макромолекул отрицательно сказывается на способности вулканизированного полимера отслаиваться от формы. Как говорилось выше, образование таких макромолекул не может происходить при осуществлении заявленного здесь способа. Наоборот, присутствие полярных концевых групп благоприятно сказывается на механических свойствах вулканизированного фторэластомера, поскольку они, по-видимому, образуют полярные связи с неорганическими наполнителями (кремнезем, глинозем, углеродная сажа и им подобные вещества), всегда присутствующими в вулканизированных эластомерах.

Интервалы изменения количеств перфторбромометилвинилового простого эфира и йодида металла, использованных в предлагаемом способе, для ясности приводятся в табл.2, которая может быть составлена на основании рабочих примеров.

Формула изобретения:

1. Способ получения эластомерных фторированных сополимеров, содержащих атом йода в концевом положении сополимера путем сополимеризации винилиденфторида и по крайней мере одного сомономера, выбранного из группы, включающей тетрафторэтилен, гексафторпропилен и перфторалкилвиниловый эфир, в присутствии инициатора радикального типа, полимеризуемого бромсодержащего мономера и соединения йода, отличающийся тем, что в качестве соединения йода используют йодид щелочного металла, выбранного из группы, включающей йодиды лития, натрия и калия, в количестве 0,008 0,046 моль йодида на 100 моль мономеров, а в качестве полимеризуемого бромсодержащего мономера - перфторбромметил или перфторбромэтилвиниловый простой эфир в количестве 0,097 0,277 моль на 100 моль мономеров, причем полимеризуемый бромсодержащий мономер и соединение йода вводят в полимеризующую смесь порционно в течение всего времени процесса.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что винилиденфторид используют в количестве 46 79 мол. тетрафторэтилен в количестве 22 26 мол. гексафторпропилен в количестве 5 25 мас. а перфторалкилвиниловый эфир в количестве, не превышающем 23 мол. от смеси мономеров.

Таблица 1

Примеры	Характеристики вулканизационной смеси и вулканизата												
	Вязкость по Муни)		Вязкость по* Муни,		Реометр с колеблющимся диском (ASTM D 2084/81) при 180°C, дуга ±3						Механические характеристики		
	1+10 при 210°C (ASTM 1646/82)	подвулканизация при 135°C (ASTM 1646/82)	подвулканизация при 135°C (ASTM 1646/82)	по* Муни,	t мин** минимальное значение крутящего момента (Н x М)	t макс.*** максим. значение крутящего момента (Н x М)	Ts ₂ (сек)	Ts ₅₀ (сек)	T' 90 (сек)	V макс. (Н x М/сек)	Модуль упругости М100 МПа	Предел прочности на разрыв МПа	Относительное удлинение %
1	16	12	12	0,50	8,75	60	129	252	0,125	5,5	14	220	71
2****	15	-	-	0,19	1,29	-	-	-	0,25	-	-	-	-
3	33	-	-	1,13	10,50	57	120	235	0,14	5,5	16,7	195	70
4	56	-	-	0,84	9,04	55	150	288	0,15	5	13,5	219	66
5	44	-	-	1,00	7,90	60	-	223	0,14	5,5	14,5	250	65
6	98	44	44	2,48	11,97	57	120	300	0,113	4,7	16,4	242	70
7	35	-	-	1,36	12,09	60	-	273	0,159	5,6	16,5	214	71

При-меры	Характеристики вулканизационной смеси и вулканизата											
	Механические характеристики после обработки вулканизата при 250°C при подъеме темп. в течение 8 час. при 250°C (ASTM 412/80)					Отделяе-мость от пресс-формы (баллы)		Термостабильность вулканизата после обработки при 275°C в течение 70 минут (ASTM 573/81) (E 145)				
	М 100 МПа	Предел прочности на разрыв (МПа)	Относи-тельное удлине-ние %	Твердость по Шору	Твердость по Шору	Твердость по Шору	ΔМ 100%	ΔПредела прочности при разрыве %	ΔОтносит. удлинения %	ΔТвердости %	Остаточная деформация при сжатии (ASTM 1414/178)	
1	7	19	200	73	10	-52	-47	60	-5	32		
2****	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3	7	19	186	72	10	-70	-55	80	-7	36		
4	6,2	18,2	209	71	10	-70	-78	70	-4	34		
5	6	18	230	70	10	-21	-45	5	-1	34		
6	6,8	22,4	195	72	10	-57	-48	95	-4	29		
7	7,9	24,2	200	73	-	-	-	-	-	41		

Примечания: V макс. - означает максимальный наклон кривой вулканизации

T₅₂ - время, которое необходимо для того, чтобы приложенное усилие увеличилось в 2 раза выше минимального крутящего момента;

T₅₀ - время, которое необходимо для того, чтобы приложенное усилие увеличилось в 50 раз выше минимального крутящего момента;

T' 90 - время, которое необходимо для того, чтобы кривая вулканизации достигла 90% предела сшивки;

*) минимальное значение спустя 15 минут = 11' и 54"

***) минимальный крутящий момент

****) максимальный крутящий момент

*****) вулканизация не проходит.

Таблица 2

Пример	Перфторбромометилвиниловый простой	
	эфир	ид*
1	0,123	0,025
3	0,123	0,022
4	0,123	0,022
5	0,123	0,022
6	0,097	0,008
7	0,277	0,046

* В молях на 100 молей мономеров.

RU 2086565 C1

RU 2086565 C1