



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101309951 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200680042926. 0

(22) 申请日 2006. 11. 16

(30) 优先权数据

60/737, 950 2005. 11. 18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/044806 2006. 11. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/061915 EN 2007. 05. 31

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S · K · 文卡塔拉曼 R · M · 阿滕

H · E · 伯奇

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 熊玉兰 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08J 3/12(2006. 01)

C08F 259/08(2006. 01)

C08L 27/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6583226 B1, 2003. 06. 24, 摘要、说明书第 4 栏第 1, 4-5 段, 第 5 栏第 7 段.

US 6462109 B1, 2002. 10. 08, 说明书第 4 栏第 7 段.

EP 0735093 A1, 1996. 10. 02, 权利要求 1-7、实施例.

EP 0481509 A2, 1992. 04. 22, 权利要求 1-4、实施例、说明书第 4 页倒数第 3 段.

EP 0606493 A1, 1994. 07. 20, 权利要求 1-4、实施例、说明书第 5 页最后一段.

审查员 姜海燕

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

含氟聚合物共混方法

(57) 摘要

将不可熔融流动的 PTFE 和可熔融模制的全氟聚合物的水性分散体混合, 然后回收得到的这些聚合物的分散的颗粒混合物, 并熔融混合得到的颗粒混合物以得到共混物, 其中 PTFE 颗粒成分分散相而全氟聚合物构成连续相, 该熔融混合产生了有利的熔融粘度, 而且即使在较高的约 30wt% 的 PTFE 含量情况下, 该共混物也具有良好物理性能。

1. 熔融制造全氟聚合物的方法,包括形成不可熔融流动的聚四氟乙烯与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物,熔融共混所述混合物以形成所述不可熔融流动的聚四氟乙烯颗粒在所述可熔融制造的全氟聚合物连续相中的分散体,并将得到的熔融共混物模制成物品。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述物品是用于随后模制成最终物品的丸粒。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述不可熔融流动的聚四氟乙烯占所述不可熔融流动的聚四氟乙烯与所述可熔融制造的全氟聚合物总重量的至少 0.1wt%。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述不可熔融流动的聚四氟乙烯占所述不可熔融流动的聚四氟乙烯与所述可熔融制造的全氟聚合物总重量的 4-40wt%。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述不可熔融流动的聚四氟乙烯与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物是通过将包括不可熔融流动的聚四氟乙烯的亚微米尺寸颗粒的水性分散体与包括可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的水性分散体混合在一起,并从得到的所述水性分散体的混合物中分离得到的所述亚微米尺寸颗粒混合物而形成的。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述不可熔融流动的聚四氟乙烯的亚微米尺寸颗粒是核/壳颗粒,所述聚四氟乙烯存在于所述核中,并且至少一部分所述全氟聚合物存在于所述壳中。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述分离是通过将所述混合在一起的水性分散体共凝结并干燥得到的亚微米尺寸颗粒混合物进行的。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述不可熔融流动的聚四氟乙烯与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物的特征在于,当剪切速率从 10s^{-1} 增加到 100s^{-1} 时,通过毛细管流变仪方法测量,其熔融粘度的降低与在同样的剪切速率下可熔融制造的全氟聚合物自身的熔融粘度的降低相比大至少 10%。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中当所述不可熔融流动的聚四氟乙烯的颗粒占所述不可熔融流动的聚四氟乙烯与所述可熔融制造的全氟聚合物的颗粒总重量的至少 4wt% 时,得到所述熔融粘度的降低。

10. 熔融制造全氟聚合物的方法,包括形成不可熔融流动的聚四氟乙烯与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物,熔融共混所述混合物,并将得到的熔融共混物模制成物品,所述不可熔融流动的聚四氟乙烯与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物的特征在于,当组成为所述聚四氟乙烯占所述聚四氟乙烯和全氟聚合物总重量的至少 4wt% 且剪切速率从 10s^{-1} 增加到 100s^{-1} 时,断裂伸长率为至少 75% 和/或粘度降低至少 10%,两者都相对于全氟聚合物自身的伸长率和粘度降低而言。

11. 由如权利要求 10 所述的方法得到的模制物品。

含氟聚合物共混方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及聚四氟乙烯与可熔融制造的全氟聚合物的共混。

[0004] 2. 相关技术说明

[0005] US2004/0242783 A1 公开了一种通常被称为 FEP 的四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物与聚四氟乙烯 (PTFE) 的共混物, 在电线的熔融拉伸挤出涂覆过程中, PTFE 对降低锥形断裂给予了改善的挤出性能。FEP 组分被单独地选择用于提供模制品的良好抗裂性, 并且 PTFE 具有足够高的分子量以使得模制品具有较好的抗裂性。共混物中 PTFE 的含量被公开为每 100 重量份的共聚物中含 0.03-2 重量份。当 PTFE 的量超过 2 重量份时, 会带来两种不利的结果: 共混物的熔融粘度显著增加以及模制品容易发脆 [0027]。FEP 与 PTFE 通过熔融捏合共混在一起。在捏合之前, 共聚物和 PTFE 可以预混以改善 PTFE 的分散程度 [0042]。在实施例 1 中, PTFE 的粉末和共聚物相互混合, 然后在双螺旋挤出机中捏合以制备模制粒, 然后后者被通过一台单螺旋挤出机熔融挤出作为电线的涂层。PTFE 粉末的平均粒径为 450 微米。共聚物的粒径在实施例 1 中没有公开, 但是公开了是通过水性乳液聚合来制备共聚物。共聚物通过凝聚从乳液聚合中回收, 可以提供具有与 PTFE 粉末相近似的平均粒径的干燥粉末颗粒。

[0006] 发明概述

[0007] 已经发现更大比例的 PTFE 不仅能够与 FEP 共混而且与可熔融制造 (melt-fabricable) 的全氟聚合物共混而不会因共混导致失去其熔融制造性能并且不会导致由制得的共混物模制而成的物品变脆。对于共混物的更大比例的 PTFE 的唯一限制是 PTFE 在熔融共混物中是分散相, 而可熔融制造的全氟聚合物是连续相。

[0008] 本发明描述了熔融制造全氟聚合物的方法, 包括形成不可熔融流动 (non-melt flowable) 的聚四氟乙烯 (PTFE) 与可熔融制造 (melt-fabricable) 的全氟聚合物两者的亚微米尺寸颗粒的混合物, 熔融共混所述的混合物以形成所述不可熔融流动的 PTFE 在所述可熔融制造的全氟聚合物连续相中的分散体, 将得到的熔融共混物模制成物品。优选地, 不可熔融流动的 PTFE 组分含量, 占不可熔融流动的 PTFE 和可熔融制造的全氟聚合物的总重量, 至少约 0.1wt%, 优选至少约 0.5wt%, 以获取来自 PTFE 组分的显著优点。当不可熔融流动的 PTFE 组分含量高达前述总重量的约 75% 时, 会具有良好的物理特性。在此公开的用于本发明的该组分组成及其他组分组成均可用于聚合物颗粒的混合物以及熔融的共混物, 其中可熔融制造的全氟聚合物是连续相从而不再是颗粒的形式。可以认为构成混合物的组分组成与熔融共混物的组分组成以及由此制得的模制品的组分组成相同。

[0009] 在一个优选的实施方式中, 亚微米尺寸颗粒的混合物通过以下步骤形成: 将含有 PTFE 的亚微米尺寸颗粒的水性分散体与含有可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的水性分散体混合在一起, 从得到的所述水性分散体的混合物中将得到的所述亚微米颗粒的混合物分离出来, 即从结合后的分散体的水性介质中分离出来。该分离步骤通常通过共凝聚混合后的水性分散体并干燥得到的亚微米尺寸颗粒混合物进行。亚微米尺寸颗粒混合

物在分离步骤后被保留下来。如果混合后的分散体的共凝聚被用作分离步骤,则得到的凝聚物含有两种聚合物的颗粒,即两种聚合物的颗粒聚结在一起。通过干燥,凝聚物成为粉末,其通常被称为次级颗粒,并且通过熔融混合,将不可熔融流动的 PTFE 的初级颗粒分散到由可熔融制造的全氟聚合物在该熔融混合过程中形成的连续相中。US2004/0242783 A1 的实施例 1 中的 PTFE 具有的 450 微米的平均粒径是典型的次级颗粒尺寸。在熔融混合过程中,PTFE 颗粒保持其颗粒属性,而全氟聚合物颗粒熔融并且流动到一起并丧失其颗粒属性以形成熔融共混物的连续相。熔融混合组合物的熔融制造性能确认了可熔融制造的全氟聚合物作为连续相。由该组合物模制的物品是透明或半透明的,而非由 PTFE 模制的物品那样不透明。

[0010] 本发明的熔融制造方法优选将两种聚合物的初级分散聚合的颗粒混合作为开始。作为对照,US2004/0242783 A1,将每一种聚合物的次级颗粒混合在一起。在本发明中不需要象 '783 中需要在一台双螺旋挤出机中进行捏合。熔融共混可以在一台单螺旋挤出机中进行,该挤出机被用于挤出或是在注射模制中用于聚合物熔融。这些步骤之间不同之处的意义在于能够将更大量的 PTFE 与全氟聚合物结合成熔融共混物以得到具有出乎意料的优点的结果。即使在相对于不可熔融流动的 PTFE 和可熔融制造的全氟聚合物的总重量,PTFE 的含量至少为约 4wt% 时,这也是可以实现的。

[0011] 在熔融性能方面,按照本发明制得的熔融共混物是触变的,即随着剪切力的增大,共混物的粘度降低(变得更易于流动)。基于此,优选的不可熔融流动的 PTFE 与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物特征在于随着剪切速率从约 10S^{-1} 增加到约 100S^{-1} ,其熔融粘度降低,与可熔融制造的全氟聚合物自身在相同剪切速率下的熔融粘度的降低相比,至少约大 10%,正如下文中所述的通过毛细管流变计测量的那样。

[0012] 在物理性能方面,按照本发明熔融制造的物品脆性的去除优选通过这样来显示:不可熔融流动的 PTFE 与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物的特征在于其断裂伸长率至少约 200%,优选至少 250%,正如下文中进一步描述的按照 ASTM D638-03 的拉伸测试测量的那样。更加优选地,断裂伸长率至少为可熔融制造的全氟聚合物自身的 75%,更优选至少为 85%。经过同样的 ASTM 测试,混合物的拉伸强度优选为可熔融制造的全氟聚合物自身的至少约 75%,更优选至少为约 85%。如实施例所示,比 2 重量份的 PTFE/100 重量份的 FEP 含更大量的 PTFE 组分的混合物展现出的断裂伸长率和/或拉伸强度至少与全氟聚合物自身一样高。

[0013] 与 US2004/0242783 A1 的预期相比,这些流变性和伸长率归因于组成中含有至少约 4% 的 PTFE 组分,基于上述的总重量,对于更低的含量也一样,例如低至 0.5% 的 PTFE。组成组分中 PTFE 的最大含量取决于特定种类的可熔融制造的全氟聚合物,并且高达,基于总重量,至少约为 15wt% 的 PTFE 组分,更优选高达至少约为 25wt%,而且最优选高达至少约为 30wt% 的 PTFE 组分。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明始于产生两种组分的混合物:不可熔融流动的 PTFE 的亚微米尺寸颗粒与可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒。

[0016] 关于不可熔融流动的 PTFE 组分,PTFE 的不可熔融流动性特征还在于高的熔融蠕变粘度(melt creep viscosity),有时也称为比熔融粘度,参照美国专利 US3,819,594 中

的比熔融粘度测量步骤,其包括在 30 分钟的已知拉伸张力下测量 PTFE 的熔融片的伸长率,如同美国专利 US6,841,594 中进一步描述和测量的那样。在该测试中,在熔融蠕变粘度测量开始前,熔融片在载荷下保持 30 分钟,然后在载荷下的后一个 30 分钟内开始测量。PTFE 优选具有的熔融蠕变粘度在 380°C 下至少约 $1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选至少约 $1 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$,最优选至少约 $1 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。这一温度远高于 PTFE 的分别为 343°C 和 327°C 的第一和第二熔融温度。PTFE 核的不可熔融流动性与可熔融制造的全氟聚合物壳的熔融流动性之间的差别可以通过 ASTM D1238-94a 的熔体流动速率 (MFR) 测试程序一目了然。在该测试程序中,MFR 是全氟聚合物在特定载荷和特定温度(通常为 372°C)下,在 10 分钟内流过规定孔板的克数的流率。由于本发明中使用的 PTFE 通常不具有熔融流动性,并且当采用 ASTM D1238-94a 的程序进行测量时,其 MFR 为零,因此不采用此种 ASTM 程序测量 PTFE 的熔融特性。存在于核/壳聚合物的核中的 PTFE 的高熔融蠕变粘度还意味着 PTFE 是可灼烧的,即将一个不通过模具支撑(自支撑的)的 PTFE 的模制品加热到 PTFE 的熔点以上,从而使 PTFE 颗粒聚结在一起而不会造成模制品流动失去其形状。本发明使用的 PTFE 的特征通常还在于其标准比重 (SSG),即用规定方法制备的 PTFE 样品在空气中的重量与等体积的 23°C 的水的比重的比值,正如在美国专利 4,036,802 和 ASTM D4894-94 中进一步描述的那样。SSG 值越低,PTFE 的分子量越高。ASTM D-4894-94 中公开的样品制备程序包括压缩模制待测试样品,从模具中移出压缩模制的待测试样品,在空气中烧结样品,即在 380°C 下自由放置。PTFE 的不可熔融流动性使得烧结得以完成而不会造成待测试样品失去其压缩模制的形状和尺寸。

[0017] PTFE 可以是颗粒状或细粉状,分别通过悬浮或水性分散聚合制得。PTFE 可以是四氟乙烯的均聚物或是与少量共聚单体的共聚物,共聚单体是例如六氟丙烯或全氟(烷基乙烯基醚),其中的烷基基团含有 1-5 个碳原子,其改善 TFE 的烧结性能以获得与 TFE 均聚物相比更加改善的性能,例如降低的透过性和更长的柔韧寿命。这种类型的 PTFE 有时被称为改性的 PTFE。美国专利 US3,142,665、3,819,594 和 6,870,020 中已经公开了改性 PTFE 的多种实例。为简化起见并且由于改性 PTFE 展现了与 PTFE 均聚物同样的不可熔融流动性,高熔融蠕变粘度,这种类型的 PTFE 被包含在此处使用的聚四氟乙烯或 PTFE 的术语中。

[0018] 本发明中使用的不可熔融流动的 PTFE 需要与低分子量的 PTFE 加以区分,由于后者的低分子量使其具有熔融流动性但不具有熔融制造性。这种可熔融流动的 PTFE,可通过 ASTM D1238-94a 测量其 MFR,它是通过在抑制形成非常长的聚合物链的条件下直接聚合得到或通过辐照降解不可熔融流动性的 PTFE 得到的。这样的可熔融流动的 PTFE 通常被称为 PTFE 微粉 (micropowder)。它不被认为是可熔融制造的,因其熔融体模制的物品具有极脆的特性从而是无用的。由于其分子量低(相对于不可熔融流动的 PTFE),其不具备强度。由 PTFE 微粉挤出成形的长丝是如此脆弱以致于在弯曲时会断裂。

[0019] 关于本发明使用的混合物中的全氟聚合物组分,正如全氟聚合物的前缀“全”所指的那样,与构成聚合物的碳原子键合的一价原子全部是氟原子。其它的原子可以存在于聚合物的末端基团上,即聚合物链的末端基团。全氟聚合物是一种全氟塑性体而非全氟弹性体。本发明使用的全氟聚合物的熔体流动速率 (MFR) 可以非常广泛,其取决于不可熔融流动 PTFE 组分的含量、对各熔融组分的混合物将采用的熔融制造技术、及熔融制造物品所需的性能。由此,可熔融制造的氟聚合物的 MFR,可以在约 0.1-500g/10min 的范围内,但是通

常优选在约 0.5-100g/10min, 并且更优选在 0.5-50g/10min, 按照 ASTM D-1238-94a 和美国专利 US4, 952, 630 中公开的详细条件, 在树脂的标准温度 (参见 ASTM D2116-91a 和 ASTM D3307-93 的可用于大多数普通的可熔融制造氟聚合物的实例, 两者均指定 372°C 作为在塑性计 (Plastometer ®) 中的树脂熔融温度) 下测得的。按照 ASTM D1238-94a 的表 2, 在测量时间内从塑性计 (Plastometer ®) 中挤出的聚合物的量以 g/10min 为单位被报告。全氟聚合物的 MFR 越高, 聚合物在进行 NFPA-255 燃烧测试时产生烟雾的趋势就越大, 就越不能通过测试。全氟聚合物组分可以具有高的 MFR, 例如大于 20g/10min, 而非未能通过 NFPA-255 燃烧测试的由本发明使用的聚合物混合物模制的物品, 由于 PTFE 组分作为分散颗粒存在于可熔融制造的全氟聚合物连续相中使得模制的物品不会流动, 从而不会滴落导致产生烟雾。

[0020] 可用于本发明使用的聚合物混合物的全氟聚合物的例子包括四氟乙烯 (TFE) 和一种或多种可聚合的全氟共聚单体的共聚物, 例如具有 3-8 个碳原子的全氟烯烃, 例如六氟丙烯 (HFP), 和 / 或全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE), 后者中的线性或分支的烷基基团含有 1-5 个碳原子。优选的 PAVE 单体包括全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE), 全氟 (乙基乙烯基醚) (PEVE), 全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE), 和全氟 (丁基乙烯基醚) (PBVE)。共聚物可以利用多种 PAVE 单体制得, 例如 TFE/全氟 (甲基乙烯基醚)/全氟 (丙基乙烯基醚) 共聚物, 有时也被生产者称为 MFA。优选的全氟聚合物是 TFE/HFP 共聚物, 其中 HFP 的含量约为 5-17wt%, 更优选是 TFE/HFP/PAVE 例如 PEVE 或 PPVE, 其中的 HFP 含量约为 5-17wt%, PAVE 含量, 优选 PEVE, 约为 0.2-4wt%, 其余部分是 TFE, 以共聚物的总重量为 100% 计。无论是否存在第三种共聚单体, TFE/HFP 共聚物通常都被称作 FEP。通常被称作 PFA 的 TFE/PAVE 共聚物, 含有至少约 2wt% 的 PAVE, 包括当 PAVE 是 PPVE 或 PEVE 时, 并且通常含有约 2-15wt% 的 PAVE。当 PAVE 包括 PMVE 时, 其组成是约 0.5-13wt% 的全氟 (甲基乙烯基醚) 和约 0.5-3wt% 的 PPVE, 其余部分由 TFE 构成总重量的 100%, 如上文所述, 可以被称为 MFA。相对于 PTFE 的高熔融蠕变粘度, 这些共聚物的低熔融粘度为全氟聚合物的熔融制造性提供了熔融流动性, 而且全氟聚合物组成的自身提供了由全氟聚合物熔融制造物品的实用性所要求的强度。以熔融粘度和 MFR 为特征的可熔融制造的全氟聚合物与以熔融蠕变粘度和 SSG 为特征的不可熔融流动的 PTFE 之间在熔融流动性上的差异是较大的, 正如可熔融制造的全氟聚合物既不能通过熔融蠕变粘度也不能通过 SSG 来表征那样。在熔融蠕变粘度测试中, 在 380°C 及载荷下加热的起初 30 分钟内, 熔融的全氟聚合物的片熔融, 流动, 并断裂, 因此在第二个 30 分钟的加热过程中, 没有片能够保留下来用于熔融蠕变测定。在 SSG 测试中, 在 380°C 的加热过程 (用于烧结不可熔融流动的 PTFE) 中, 样品熔融并流动, 破坏了用于 SSG 测定的样品的完整性。当然, 本发明中使用的 PTFE 的不可熔融流动性使得对这些 PTFE 来说无论是熔融蠕变粘度还是 SSG 的测定均得以完成。

[0021] 按照美国专利 US4, 380, 618 中公开的用于其中特定的氟单体 (HFP 和 PPVE) 的步骤, 通过对由全氟聚合物颗粒制得的压缩模制膜进行红外分析可以测得全氟聚合物组分中全氟烯烃或 PAVE 共聚单体的组成。用于其它氟单体的分析步骤在关于含有这些其它氟单体的聚合物的文献中已经被公开。例如, 美国专利 US5, 677, 404 中公开了对 PEVE 的红外分析。

[0022] 本发明中使用的不可熔融流动的 PTFE 与可熔融制造的全氟聚合物组分 (亚微米

尺寸颗粒)的结合得到的聚合物混合物也是可熔融制造的。促进熔融制造性的熔融流动性的特征之一是本发明中使用的聚合物混合物具有的熔融粘度优选不超过约 $5 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选不超过约 $1 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$,最优选不超过约 $5 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$,上述数值均在 100s^{-1} 的剪切速率下和约 350°C – 400°C 的熔融温度范围内的条件下测得。在此公开的熔融粘度的数值的测量,除非另有说明,都是通过将划分剪切应力施加于聚合物熔融体,如同 Woodhead Publishing(1996)出版的 F.N.Cogswell, Polymer Melt Rheology, A Guide for Industrial Practice 中第 31 页公开的将剪切速率施加于聚合物熔融体那样。从实用方面考虑,通过与用于测量剪切速率和剪切应力的流变仪配套的计算机读数可以简单地获取等同的熔融粘度。可熔融制造的全氟聚合物自身的熔融粘度就是通过上述的用于聚合物混合物的熔融粘度得到的。全氟聚合物组分自身的熔融粘度也以上述的熔融粘度为特征。

[0023] 如上所述,全氟聚合物组分的熔融制造性的特征在于其 MFR。尽管与全氟聚合物自身的 MFR 相比,不可熔融流动的 PTFE 组分的存在会降低聚合物熔融共混体整体的 MFR,甚至使得无法通过 ASTM D 1238-94a 来测量 MFR,但聚合物共混体在熔融状态下经受足够的剪切力时表现出的触变性,能够使得到的熔融的共混体通过挤出和注射模制的常规熔融制造技术被熔融制造成物品。如上所述,聚合物共混物的熔融粘度反映了触变效果,因其测定是在比 MFR 测定中高得多的剪切速率下进行的。触变效果扩展至聚合物混合物组成的整个范围。至少约 0.5wt% 的 PTFE 组分才能使触变效果变得明显。PTFE 组分的最大量优选高到使 PTFE 在聚合物混合物熔融混合(共混)时不再是分散相,例如在挤出或在注射模制时。在剪切速率从约 10s^{-1} 增加至约 100s^{-1} 时,优选粘度的降低比全氟聚合物自身粘度的降低至少大出约 100%,更优选至少大出约 500%。这些剪切速率用术语“约”表示,是由于用来测量的流变仪操作上的局限所致。流变仪包括变速活塞用来提供通过流变仪孔板的熔融聚合物的体积流率(Q),和各种孔板尺寸,根据选择的尺寸提供如下等式中的半径 r:剪切速率($\dot{\gamma}$) = $4Q/\pi r^3$ 。对于特定的流变仪,可能难于调节活塞速度和孔板尺寸来得到 10s^{-1} 和 100s^{-1} 的精确剪切速率。实施例中使用的剪切速率是 11.9s^{-1} 和 101s^{-1} 。通常,流变仪可以操作的剪切速率是 $10 \text{s}^{-1} \pm 3 \text{s}^{-1}$ 和 $100 \text{s}^{-1} \pm 5 \text{s}^{-1}$ 。以绝对值表示,在上文中特定的剪切速率下本发明中使用的聚合物混合物的熔融粘度降低至少约为 $200 \text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选至少约为 $400 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0024] 本发明披露的触变性的优点在于在高于 100s^{-1} 的剪切速率下使得聚合物混合物能够以比可熔融制造的全氟聚合物自身更快的速率通过熔融拉伸(melt-draw down)来挤出成形。可选择地,熔融拉伸挤出成形的熔融锥体具有的拉伸率(DDR)比通常的 80 到 100 : 1 的 DDR 更低,以改善挤出物的壁厚的同心度,应用的实例例如 FEP 绝缘通信电缆的夹套,尤其是用于建筑物的室内的这些电缆。DDR 是环形模头开口的截面积与挤出物尺寸和形状的最终截面积的比值,正如上面所述的室内电缆夹套那样。

[0025] 在上述组成范围内,可以在物理性能上作多种改进。优选地,不可熔融流动的 PTFE 含量为约 4–40wt%,基于不可熔融流动的 PTFE 和可熔融制造的全氟聚合物的总重,更优选的,PTFE 的含量为约 4–30%。随着 PTFE 的重量含量(基于这些聚合物组分的总重量)从 2wt% 开始增加,伸长率和拉伸强度增加,意味着全氟聚合物连续相被分散的 PTFE 颗粒所增强。该增强作用随 PTFE 组分含量的增大而增加,例如高达至少约 15wt% 的 PTFE,更优选高达约 25%,最优选高达约 30wt% 的 PTFE,4wt% 的 PTFE 组分是优选的最小含量,上述全部

的百分比都是基于 PTFE 和全氟聚合物组分的总重量。可选择地,无论是全氟聚合物组分还是其 MFR 都可以通过选择来优化熔融流动以利于熔融制造的高产率或是复杂模具形状的生产,同时仍能够为特定的用途保持足够的物理性能。例如,对于含有高达至少约 30wt% 的 PTFE 组分 E 的组合物来说,聚合物混合物断裂伸长率优选至少为 200%,基于 PTFE 和全氟聚合物组分的总重量。正如实施例之一所示的那样,对于其中 PTFE 组分含量高达约 75wt% 的组合物来说,存在至少 200% 的伸长率。

[0026] 本发明的工艺的特征也在于:通过将熔融聚合物颗粒的混合物熔融共混来得到新的性能。因此,全氟聚合物的熔融制造工艺包括制备不可熔融流动的聚四氟乙烯和可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物,将上述混合物熔融共混,并将得到的熔融共混物模制成物品,所述不可熔融流动的聚四氟乙烯和可熔融制造的全氟聚合物的亚微米尺寸颗粒的混合物特征在于其伸长率至少为全氟聚合物自身伸长率的 75% 和 / 或其粘度降低比全氟聚合物自身至少高出 10%,当剪切力从约 10s^{-1} 增加至 100s^{-1} 并且所述的聚四氟乙烯占所述聚四氟乙烯和所述全氟聚合物总重量的至少 4wt% 时。优选的最小的触变效果(粘度降低)也用于本实施方式和组合物中,其中 PTFE 组分占至少 15wt%,优选至少 25wt%,更优选至少 30wt%,基于 PTFE 和全氟聚合物组分的总重量。

[0027] 本发明的另一种实施方式是通过本发明在此公开的方法得到的模制品。

[0028] 本发明中使用的 PTFE 和全氟聚合物均优选通过水分散聚合制备并且各水分散聚合都可以采用传统的、已知的方法进行。

[0029] 在本发明的一种实施方式中,PTFE 组分作为通过水性分散制备的核 / 壳聚合物被制备,其中 PTFE 是核而壳是可熔融制造的全氟聚合物。如果不是全部的话,则至少一部分的可熔融制造聚合物被作为核 / 壳聚合物的壳用于聚合物混合物。其余部分为用于熔融共混的 PTFE / 全氟聚合物混合物所需要的全氟聚合物的量,该全氟聚合物可以是被分别供给的可熔融制造的全氟聚合物。可选择地,亚微米尺寸的 PTFE 颗粒可以被分别供应至聚合物混合物以增加其 PTFE 含量。得到的熔融共混物使得来自核 / 壳聚合物的壳的可熔融制造的全氟聚合物与分别供应的可熔融制造的全氟聚合物熔融共混在一起不可区分,成为用来分散 PTFE 颗粒的连续相。单独供应的可熔融制造的全氟聚合物与核 / 壳聚合物的壳中的全氟聚合物应当是相容的。相容的含义是指可熔融制造的全氟聚合物在熔融混合和冷却形成如上所述的连续相后成为不可区分的。优选构成壳的全氟聚合物的单体和分别供应的全氟聚合物是相同的或同系列的。构成壳的全氟聚合物和分别供应的全氟聚合物被认为是相同的,尽管相同的全氟单体在浓度上和 / 或在 MFR 上存在微小的差别,正如在制备壳聚合物的聚合工艺过程与制备全氟聚合物自身的聚合工艺过程相比存在微小差别那样。这使得通过熔融共混形成共混物的连续相中的构成壳的全氟聚合物与分别供应的全氟聚合物变得不可区分。最常用的可熔融制造的全氟聚合物, FEP 和 PFA 是彼此不相容的,其中的一个证据是冷却的熔融共混物的放大的冷冻(即非熔融的)断面在偏振光下显示了存在的每种全氟聚合物的区域。

[0030] 在制备核 / 壳聚合物时,不可熔融流动的 PTFE 核可以通过聚合反应制备,该反应与用于形成壳的可熔融制造的全氟聚合物的聚合反应分别进行,并且该核被用作全氟单体聚合反应的种子以使得在核上形成可熔融制造的全氟聚合物壳。在另一种实施方式中,核是就地生成的,然后再通过聚合反应在核上形成壳。在该实施方式中,不可熔融流动的 PTFE

核通过 TFE 的聚合生成。然后停止向反应器中送入 TFE。使得聚合反应自行完成,然后转换到共聚反应来形成壳聚合物,这取决于使用的共聚系统。例如,保留在反应器中的 TFE 无论是被 PTFE 聚合反应消耗掉还是随废气排出都是允许的,在任一种情况下,用于壳聚合物的共聚系统随后建立。可选择地,当反应器中的 TFE 浓度保持恒定时,壳聚合物的共聚系统被建立。然后形成壳的共聚反应开始。共聚单体随着向反应器中添加的 TFE 加入将取决于共聚单体。当共聚单体是 HFP 时,在共聚反应的开始通常就加入全部的量。当共聚单体是 PAVE 时,也可以在共聚反应的开始加入或是随供给到共聚反应的 TFE 一起加入反应器。这些添加技巧在仅仅制备全氟聚合物自身时可以使用。当共聚单体的初始进料被送入反应器时,水性介质的搅拌和引发剂的加入可以停止,以避免核 / 壳聚合反应中的 PTFE 核过早地聚结。通过完成形成壳体的共聚反应来得到所需的相对量壳聚合物和核 / 壳聚合物的特定尺寸。

[0031] 如果是用于向聚合物混合物提供全部或部分可熔融制造的全氟聚合物,核 / 壳聚合物优选首先通过原位成核,随后通过共聚反应形成壳。这样可以通过壳和核之间的化学键合来提供壳和核之间更好的整合,此处的壳共聚物可用作与其它可熔融制造的全氟共聚物(来自其它核 / 壳聚合物或来自单独供应的可熔融制造的全氟聚合物)的相容剂,使得共混的基质得以形成,并且使 PTFE 核颗粒变得分散而不会导致损害物理性能的基质内的分离。

[0032] 形成不可熔融流动的 PTFE 核的聚合反应,无论是通过悬浮种子聚合还是通过水性分散聚合抑或是通过原位聚合,都是用于形成不可熔融流动的 PTFE 的传统的聚合反应。形成壳的聚合反应也是传统的水性分散聚合反应。

[0033] 在两种聚合反应和 PTFE 及全氟聚合物组分各自的聚合反应,全部的水性分散聚合反应中可使用的引发剂的例子包括过硫酸铵,过硫酸钾,双(全氟烷羧酸)过氧化物,偶氮化合物,高锰酸盐体系,和二琥珀酸过氧化物。水性分散聚合反应使用的分散剂的例子包括全氟辛酸铵和全氟烷基乙烷磺酸盐,例如铵盐。

[0034] 本领域中已知的典型的水性分散聚合方法包括在带搅拌的压力釜中预装入水性介质,除氧,压缩 TFE 至预定水平,如果需要可以添加改性共聚单体,搅拌,将系统升温至所需温度,例如 60-100°C,引入引发剂,按照预定成分添加更多的 TFE,并调节温度和压力。引发剂可以以固定的或者变化的速率添加,可以贯彻该批次生产的始终,也可以仅限于该批次生产的部分阶段。配方和操作参数随设备而改变,通常选择使得聚合过程的温度维持近似恒定。在全氟单体聚合过程中使用同样的常规步骤来制备可熔融制造的全氟聚合物,不同的是聚合温度和 TFE 及其它全氟单体的添加顺序将取决于另外的全氟单体的一致性。制备可熔融制造的全氟聚合物的常规程序的例子见美国专利 US5,677,404(FEP) 和 US5,932,673(PFA)。

[0035] 核 / 壳聚合物或者 PTFE 或者全氟聚合物自身的颗粒尺寸足够小(亚微米尺寸)以使得聚合物颗粒在水性聚合介质中保持分散直到聚合反应结束,之后分散的聚合物颗粒能够趋于凝聚,通过例如比聚合过程中的搅拌进一步增强或加入电解质这些常规手段来实现。可选择地,凝聚可以通过冷冻 / 融化方法来实现,如美国专利 US5,708,131(Morgan) 公开的那样。凝聚优选是多种聚合物水性分散体混合物的共凝聚,所述聚合物是用于形成本发明的工艺中的混合聚合物起始材料,下文中将对其进一步说明。

[0036] 典型地, 视为聚合的聚合物颗粒的平均尺寸 (直径), 在实施例中之称为 RDPS (原始分散颗粒尺寸), 低于 1 微米 (亚微米尺寸), 是通过 ASTM D4464 的激光散射法测定的。优选的聚合物颗粒的平均尺寸是低于约 0.5 微米, 更优选低于 0.3 微米, 并且更优选低于约 0.25 微米, 并且最优选低于约 0.2 微米。如果使用的话, 这些颗粒尺寸可以用于 PTFE 和全氟聚合物颗粒以及核 / 壳聚合物颗粒, 以形成本发明的方法中初始的聚合物混合物。核 / 壳聚合物的亚微米尺寸确定了核和壳都是亚微米尺寸。聚合物颗粒的平均尺寸越小, 聚合物颗粒的水性分散体就越稳定, 使得聚合反应在停止并开始凝聚前能够达到更高的聚合物固体含量。由于 PTFE 的不可熔融流动性, 来自聚合物混合物并混合在熔融共混物内的 PTFE 组分的粒径被认为是熔融共混物中及由该熔融共混物熔融制造的物品中的 PTFE 的颗粒尺寸。核 / 壳聚合物提供了以 PTFE 作核并且以可熔融制造的全氟聚合物作壳的亚微米尺寸的颗粒。一个单独的核 / 壳聚合物颗粒就是这些聚合物组分的迷你 (mini) 混合物。多个核 / 壳聚合物颗粒的集合就形成了亚微米尺寸颗粒的混合物, 也就是 PTFE 和可熔融制造的全氟聚合物组分的混合物。

[0037] 上述在水性分散体中的视为聚合的聚合物颗粒尺寸是聚合物的初级颗粒 (尺寸)。核 / 壳初级颗粒的水性分散体的凝聚和分别制备的 PTFE 颗粒的水性分散体与可熔融制造的全氟聚合物颗粒的水性分散体相互混合形成的共凝聚导致这些聚合物颗粒聚结在一起, 干燥后变成这些聚合物颗粒的细粉状混合物, 聚结的混合物具有的平均颗粒尺寸取决于凝聚方法, 但是至少约 300 微米, 正如按照美国专利 US4, 722, 122 中公开的干燥筛分分析方法测定的那样。初级颗粒的聚结体和由此得到的细粉颗粒通常被称作二级颗粒。

[0038] 优选地, 分别制备的 PTFE 和全氟聚合物组分, 或者核 / 壳聚合物和全氟聚合物组分的水性分散体, 根据需要, 被混合在一起以获得仍以水性分散体形式存在的亚微米尺寸的聚合物颗粒的混合物。当不使用核 / 壳聚合物时, 那么全部的可熔融制造的全氟聚合物分别自 PTFE 组分供应。混合的分散体的共凝聚导致形成聚结体, 其中含有相互混合的每一种聚合物组分的初级颗粒。通过筛析, 将聚结体从水性介质中分离出来, 过滤或者不过滤, 然后干燥形成细粉, 如上所述称之为次级颗粒。典型地, 本发明方法中用作初始材料的聚合物混合物将是细粉的混合物, 细粉中的每一颗粒都含有两种聚合物组分的初级颗粒。

[0039] 为方便起见, 这种细粉可被用于熔融挤出, 包括混合物的熔融共混, 以形成作为中间模制品的丸粒供进一步熔融制造使用。可选择地, 聚合物混合物的第一次暴露可以是形成最终制品的熔融制造方法的一部分, 例如挤出的电线绝缘, 电缆夹层, 或注射模制品。在任一种情况下, 熔融共混包括形成聚合物的熔融体并将该熔融体混合在一起作为熔融方法的一部分。典型地, 这种熔融共混在高于 PTFE 熔融温度的温度下进行, 并且由此高于可熔融制造的全氟聚合物的熔融温度, 无论 PTFE 的熔融温度是其第一熔融温度 (约 343°C) 或是其第二熔融温度 (约 327°C), 例如熔融温度至少为 350°C。如上所述, 熔融共混物成为 PTFE 组分在全氟聚合物组分的连续相中的分散体, 并且这种分散关系被带入由熔融共混物模制的物品中, 而且如果模制的物品是丸粒 (pellet), 那么就进入由丸粒熔融制造而成的最终物品中。

实施例

[0040] 测试程序

[0041] 实施例中报告的用于测试熔融蠕变粘度,标准比重(SSG),熔体流动速率(MFR),和聚合物颗粒平均尺寸(RDPS)的程序在此事先公开。熔融粘度的测试也在此事先公开。实施例中公开的全部的聚合物的共混物在 350℃和 101s⁻¹ 的剪切速率下的熔融粘度均低于约 5×10⁴Pa·s。

[0042] 实施例中所述的熔融共混物的触变性通过 ASTM D3835-02 中的毛细管流变方法进行测试,其中聚合物在流变仪中的熔融温度是 350℃。该方法涉及熔融聚合物在受控的速率下通过 Kayeness®毛细管流变仪的桶以获得所需的剪切速率。实施例中报告了结果作为熔融粘度变化(降低),Δη 以 Pa·s 为单位随着熔融聚合物剪切速率从 11.9s⁻¹ 增加至 101s⁻¹。以上已经讨论了使用流变仪测量熔融粘度。熔融粘度在两种剪切速率下进行测量,而且通过从 11.9s⁻¹ 下的熔融粘度中减去 101s⁻¹ 下的熔融粘度来确定粘度差异。

[0043] 以上公开的断裂伸长率和拉伸强度参数以及实施例中报告的数值是来自 PTFE 和可熔融制造的全氟聚合物组分的混合物,按照 ASTM D638-03 中的程序将该混合物制成哑铃形的测试样品,15mm 宽,38mm 长,板宽 5mm,由 60mil(1.5mm) 厚的混合物的压模薄板叠压而成。

[0044] 这些测试使用的压模对细粉在 350℃和 20,000lb(9070kg) 力作用下进行以制成 6×6in(15.2×15.2cm) 的压模。更详细地,为制备 60mil 厚的薄板,向 55mil(1.4mm) 厚的凹槽中加入过量的细粉。凹槽限定了 6×6 的样品尺寸。为避免粘到压缩模具的压盘上,凹槽和细粉填充被夹在两层铝箔之间。压盘被加热到 350℃。该夹层结构首先在约 200lb(91kg) 下压缩 5 分钟以熔融细粉并使其凝结,然后在约 10,000lb(4535kg) 下压缩 2 分钟,随后在 20,000lb(9070kg) 下压缩 2 分钟,然后撤去压力,从凹槽和铝箔片材上撤去压缩模具,在空气中骤冷,压模板处于一定重量下以避免卷曲。凝聚的核/壳聚合物和细粉的压缩模制制备出 PTFE 核 在全氟聚合物壳基质中的分散体。通过压缩模制给与测试样品以强度是必要的。如果粉末只是通过在压缩模制的加热温度下凝结,仿佛表层熔融,制得的凝聚的物品没有什么强度。

[0045] 在 ASTM D2176 中已经公开了使用 8mil(0.21mm) 厚的压缩模制膜来测试 MIT Flex Life 的程序。除非另有说明,在此公开的 MIT Flex Life 的参数和数值是使用 0.21mm 厚的压缩模制膜得到的。

[0046] 聚合物组分的制备

[0047] 聚合物 A(FEP)

[0048] 向反应釜中充入 50 磅(22.7kg) 的去离子水和 330ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液,该反应釜是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑(37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下,反应器加热到 60℃,排气并用四氟乙烯(TFE)吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 103℃。待温度稳定在 103℃后,将 HFP 缓慢地加入反应器直到压力到达 444psig(3.1MPa)。将 92 毫升的液体 PEVE 注入反应器。然后将 TFE 加入反应器直到达到 645psig(4.52MPa) 的最终压力。向反应器中加入 40 毫升的新制备的引发剂水溶液,其中含有 1.04wt% 的过硫酸铵(APS) 和 0.94wt% 的过硫酸钾(KPS)。然后同样的引发剂溶液以 10ml/min 的速率泵送至反应器中用于聚合剩余部分。当反应器压力产生 10psig(0.07Mpa) 的压力降时表示聚合反应已经开始,之后其余的 TFE 以 24.5lb(11.1kg)/125min 的速率加入反应器直至全部的

24.51b(11.1kg) 的 TFE 都被加入开始反应后的反应器。而且,在反应过程中,液体 PEVA 以 1.0ml/min 的速率加入。从聚合反应被引发开始总的反应时间为 125min。在反应过程的最后,TFE 进料,PEVE 进料和引发剂进料都停止,反应器冷却同时保持搅拌。当反应器内容物的温度到达 90℃后,反应器缓慢排气。在排气至接近大气压后,用氮气吹扫反应器除去残余单体。经过进一步冷却后,分散体从低于 70℃的反应器中排出。分散体中的固体含量是 36.81wt%,原始分散颗粒尺寸(RDPS)是 0.167 μm。将分散体的一部分凝结得到材料供测试用。凝结后,聚合物通过过滤分离并随后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。该聚合物通过在含水量 13mol%的潮湿空气中 260℃加热 1.5 小时而稳定化。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物(FEP)具有的熔体流动速率(MFR)为 37.4g/10min,其中 HFP 含量为 10.5wt%,PEVE 含量为 1.26wt%,具有的熔点为 260℃。对于该材料,其粘度变化(降低) $\Delta \eta$ 为 101Pa·s。该 FEP 具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2971psi(20.8MPa)和 310%。这种 FEP 是一种典型的高性能 FEP。

[0049] 聚合物 B(PTFE 微粉)

[0050] 向反应器中充入 50 磅(22.7kg)的去离子水和 200ml 的 20wt%的全氟辛酸铵的水溶液,和 2.0g 的 Krytox[®] 157FSL(由 E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc 提供),该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑(37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 70rpm 下,反应器加热到 60℃,排气并用四氟乙烯(TFE)吹扫三遍。将反应器及其内部物料冷却至 25℃,并且加入乙烷得到 27inHg(91Kpa)的压力变化。将反应器及其内部物料的温度升高到 90℃。待温度稳定在 90℃后,将四氟乙烯(TFE)加入反应器直到压力到达 250psig(1.72MPa)。向反应器中加入 90 毫升的新制备的引发剂水溶液,其中含有 1.0wt%的过硫酸铵(APS)。然后同样的引发剂水溶液以 10ml/min 的速率在 70min 内泵送至反应器中。当反应器压力产生 10psig(0.07Mpa)的压力降时表示聚合反应已经开始,之后其余的 TFE 以 261b(11.8kg)/110min 的速率加入反应器直至全部的 26.01b(11.8kg) 的 TFE 都被加入开始反应后的反应器。从聚合反应被引发开始总的反应时间为 110min。在反应过程的最后,TFE 进料停止,反应器中余下的 TFE 在 35psig(0.24MPa)的压力下反应完全。当反应器的压力到达 35psig 后,反应器缓慢排气。在排气至大气压后,冷却反应器的内容物,分散体从低于 70℃的反应器中排出。分散体中的固体含量是 36.32wt%,原始分散体颗粒尺寸(RDPS)是 0.110 μm。将分散体的一部分凝结得到材料供测试用。凝结后,聚合物通过过滤分离并在 150℃的对流空气烘箱中干燥。按照 ASTM D1238-94a 的程序测得这种材料的熔体流动速率(MFR)为 2.15g/10min,除了其中挤出孔板的直径是 0.031 英寸(0.79mm),而非通常使用的 0.082 英寸(2.09mm)。这种 PTFE 所展示的 MFR 意味着这种 PTFE 是可熔融流动的。

[0051] 聚合物 C(不可熔融流动的 PTFE)

[0052] 向反应器中充入 19.5kg 的去离子水,600g 的石蜡,60ml 的 20wt%的全氟辛酸铵分散剂(C-8)的水溶液,10ml 的 2wt%的草酸溶液,和 1g 的琥珀酸,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑(37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下,反应器加热到 65℃,排气并用四氟乙烯(TFE)吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 80℃。待温度稳定在 80℃后,将 TFE 缓慢地加入反应器直到压力到达 2.75MPa。然后以 80ml/min 的速率向反应器中加入 245ml 的新制备的引发剂水溶液,其

中含有 0.015wt% 的高锰酸钾和 0.007wt% 的磷酸铵。然后同样的引发剂水溶液以 5ml/min 的速率泵送至反应器中。TFE 以足以维持反应器内压力在 2.75Mpa 的速率添加。当随起始的 TFE 充压后加入 7.0kgTFE 之后,停止添加引发剂溶液。聚合反应至停止添加引发剂的时间是 57 分钟。在起始压力升高后添加的 TFE 总计到达 12.6kg 后,停止添加 TFE 和 C-8 溶液并且反应器排气。按从第一批引发剂注入开始至 TFE 添加停止计,反应的长度是 183min。内容物从反应器中排出并去除浮在表层的蜡。原始分散体中的固体含量是 39.3wt%,RDPS 是 289nm。将分散体的一部分稀释到 11wt% 固体含量并在碳酸铵的存在下通过激烈搅拌凝结。凝结后的分散体(细粉)从液体中分离出来并在 150℃ 的空气烘箱中干燥 3 天。这种 PTFE 树脂具有的 SSG 为 2.159 并且熔融蠕变粘度在 380℃ 下至少为 $1 \times 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$,这是测量的上限,这表明其具有的超高分子量和为零的 MFR。

[0053] 聚合物 D (不可熔融流动的改性 PTFE)

[0054] 向反应器中充入 19.5kg 的去离子水,709g 的石蜡,3.13ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵分散剂(C-8)的水溶液,98ml 的 0.1wt% 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,和 101ml 的 0.1wt% 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑(37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下,反应器加热到 65℃,排气并用四氟乙烯(TFE)吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 91℃。待温度稳定在 91℃ 后,520ml 的 2wt% 的二琥珀酰过氧化物水溶液尽快地加入反应器中。然后将 29.5ml 的六氟丙烯(HFP)在反应器的压力升高到 350psig 使用 TFE 之前加入。当反应器压力产生 15psig(0.07Mpa)的压力降时表示聚合反应已经开始,之后其余的 TFE 以 0.31lb/min(0.14kg/min)的速率加入反应器并且反应器及其内容物的温度升高到 93℃。在 1.51lb(0.68kg)的 TFE 反应掉后,将 2wt% 的全氟辛酸铵水溶液以 40ml/min 的速率加入到反应器中的剩余物中。在 29.61lb(13.4kg)的 TFE 消耗掉后,停止 TFE 和 C-8 溶液进料使反应终止,反应器中的内容物可以继续反应直至反应器压力到达 175psig(1.20MPa)。以 TFE 的加料时间计,反应的长度为大约 31min。内容物从反应器中排出并去除浮在表层的蜡。分散体中的固体含量是 42.3wt%,RDPS 是 205nm。将分散体的一部分稀释到 11wt% 固体含量并在碳酸铵的存在下通过激烈搅拌条件凝结。凝结后的分散体(细粉)从液体中分离出来并在 150℃ 的空气烘箱中干燥 3 天。这种 PTFE 树脂具有的 SSG 为 2.186 并且熔融蠕变粘度在 380℃ 下至少为 $4 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$,HFP 含量 0.45wt%,并且 MFR 为零。

[0055] 聚合物 E (PFA)

[0056] 向反应器中充入 54 磅(24.5kg)的去离子水,5.0g 的 Krytox[®] 157FSL(由 E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc 提供),和 240ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑(37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 50rpm 下,反应器排气并用四氟乙烯(TFE)吹扫三遍。向反应器中加入乙烷直到压力为 8in Hg(3.93psig, $2.71 \times 10^{-2} \text{MPa}$),然后加入 200ml 的全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。然后将反应器的温度升高到 75℃。待温度稳定在 75℃ 后,将 TFE 加入反应器直到最终压力到达 250psig(1.75MPa)。向反应器中加入等分的 400ml 新制备的引发剂水溶液,其中含有 0.2wt% 的过硫酸铵(APS)。然后该批料剩余的同样的引发剂水溶液以 5ml/min 的速率泵送至反应器中。当反应器压力产生 10psig(0.07Mpa)的压力降时表示聚合反应已经开始,之后其余的 TFE 以 0.167lb/min(75.6g/min)的速率加入反应

器直至全部的 201b(9080g) 的 TFE 都被加入开始反应后的反应器。在该批次 120min 的加入过程中,PPVE 以 2.0ml/min 的速率加入。在反应过程的最后,TFE 进料,PPVE 进料和引发剂进料都停止,并且反应器 排气。在反应器压力到达 5psig(0.035Mpa) 后,用氮气吹扫反应器,反应器内容物降温至 50℃,然后从反应器中排出。分散体中的固体含量是 28.9wt%,原始分散体颗粒尺寸 (RDPS) 是 0.130 μm 。凝结后,聚合物通过过滤分离并在 150℃的对流空气烘箱中干燥。该 PPVE/TFE 共聚物具有的熔体流动速率 (MFR) 为 8.2g/10min,其中 PPVE 含量为 3.66wt%,熔点为 232℃和 328℃,MIT 柔韧寿命为 78583 个循环。PFA 的拉伸强度为 3502psi (24.5Mpa),断裂伸长率为 292%。粘度变化是 2658Pa $\cdot$ s。

[0057] 聚合物 F (不可熔融流动的 PTFE)

[0058] 向反应器中充入 50 磅 (22.7kg) 的去离子水,330ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑 (37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下,反应器加热到 60℃,排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 103℃。待温度稳定在 103℃后,使用 TFE 将反应器压力升高到 250psig(1.75Mpa)。向反应器中加入 50ml 的引发剂水溶液,其中含有 1.04wt% 的 APS 和 0.94wt% 的 KPS,然后以 0.5ml/min 的速率向反应器中加入同样的引发剂溶液。当反应器压力产生 10psig(0.07Mpa) 的压力降时表示聚合反应已经开始,之后另外的 TFE 以 0.21b(90.8g)/min 的速率添加 7.5min。当 1.51b(681g) 的 TFE 在引发后都被进料后,TFE 进料和引发剂进料都停止,并且反应器排气。反应器内容物冷却到 80℃后排出。分散体中的固体含量是 4.81wt%,原始分散体颗粒尺寸 (RDPS) 是 0.138 μm 。将分散体的一部分凝结,凝结之后,聚合物通过过滤分离并在 150℃的对流空气烘箱中干燥。得到的 PTFE 均聚物的标准比重 (SSG) 为 2.217。该结果表明该聚合物是不可熔融流动的 PTFE,因其具有可测量的 SSG。该 PTFE 还具有在 380℃下大于 10⁸Pa $\cdot$ s 的熔融蠕变粘度和为零的 MFR。

[0059] 聚合物 G (不可熔融流动的 PTFE)

[0060] 向反应器中充入 50 磅 (22.7kg) 的去离子水,330ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液,和 5.0g 的由 E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc 提供的 Krytox[®] 157FSL,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑 (37.9L)。Krytox[®] 157FSL 是一种全氟聚醚羧酸,其在美国专利 US6,429,258 的表 1 中有进一步的说明。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下,反应器加热到 60℃,排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 103℃。待温度稳定在 103℃后,使用 TFE 将反应器压力升高到 250psig(1.75Mpa)。向反应器中加入 50ml 的引发剂水溶液,其中含有 1.04wt% 的 APS 和 0.94wt% 的 KPS,然后以 0.5ml/min 的速率向反应器中加入同样的引发剂溶液。当反应器压力产生 10psig(0.07Mpa) 的压力降时表示聚合反应已经开始,之后另外的 TFE 以 0.21b(90.8g)/min 的速率添加 7.5min。当 1.51b(681g) 的 TFE 在引发后都被进料后,TFE 进料和引发剂进料都停止,并且反应器排气。反应器内容物冷却到 80℃后排出。分散体中的固体含量是 4.8wt%,原始分散体颗粒尺寸 (RDPS) 是 0.008 μm 。将分散体的一部分凝结,凝结之后,聚合物通过过滤分离并在 150℃的对流空气烘箱中干燥。得到的 PTFE 均聚物的标准比重 (SSG) 为 2.121。该 PTFE 还具有在 380℃下大于 10⁸Pa $\cdot$ s 的熔融蠕变粘度和为零的 MFR。

[0061] 聚合物 H(PFA)

[0062] 本实施例显示了通过共聚反应以制备典型的高性能 PFA 自身,用来与含有基本相同的 PFA 的核/壳聚合物作比较。

[0063] 向反应器中充入 54 磅 (24.5kg) 的去离子水和 240ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑 (37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 50rpm 下,反应器排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。向反应器中加入乙烷直到压力为 8in Hg (3.93psig, 2.71×10^{-2} MPa),然后加入 200ml 的全氟(乙基乙烯基醚) (PEVE)。然后将反应器的温度升高到 75℃。待温度稳定在 75℃后,将 TFE 加入反应器直到最终压力到达 300psig (2.07MPa)。向反应器中加入等分的 400ml 新制备的引发剂水溶液,其中含有 0.2wt% 的过硫酸铵 (APS)。然后该批料剩余的同样的引发剂水溶液以 5ml/min 的速率泵送至反应器中。当反应器压力产生 10psig (0.07Mpa) 的压力降时表示聚合反应已经开始,之后另外的 TFE 以 0.167lb/min (75.6g/min) 的速率加入反应器直至全部的 20lb (9080g) 的 TFE 都被加入开始反应后的反应器。在该批次 120min 的加入过程中,PEVE 以 2.0ml/min 的速率加入。在反应过程的最后,TFE 进料,PEVE 进料和引发剂进料都停止,并且反应器排气。分散体中的固体含量是 29.7wt%,原始分散体颗粒尺寸 (RDPS) 是 0.172 μ m。凝结后,聚合物通过过滤分离并随后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。PEVE/TFE 共聚物具有的熔体流动速率 (MFR) 为 29.0g/10min,其中 PEVE 含量为 3.01wt%,熔点为 302℃,MIT 柔韧寿命为 2463 个循环。粘度变化是 111Pa·s。共聚物还显示出 3027psi (21.2Mpa) 的拉伸强度和 349% 的断裂伸长率。

[0064] 对照实施例 A(FEP 和 PTFE 微粉的共混物)

[0065] 聚合物 A 和聚合物 B 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种含水共混物,其中以干燥固体基计含有 90wt% 的聚合物 A 和 10wt% 的聚合物 B。聚合物的共混物通过冷冻,过滤而分离,然后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。该聚合物加热至 260℃并在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃加热 1.5 小时而稳定化。得到的共混物的熔体流动速率为 56.4g/10min。该共混物的粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 108Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2661psi (20.8MPa) 和 272%。添加的 10wt% 的低分子量的,可熔融流动的 PTFE 既没有导致期望的触变行为也没有导致任何物理性能的改善。

[0066] 对照实施例 B(FEP 和 PTFE 微粉的共混物)

[0067] 聚合物 A 和聚合物 B 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种含水共混物,其中以干燥固体基计含有 60wt% 的聚合物 A 和 40wt% 的聚合物 B。聚合物的共混物通过冷冻,过滤而分离,然后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。该聚合物加热至 260℃并在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃加热 1.5 小时而稳定化。得到的共混物的熔体流动速率为 109.2g/10min。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2211psi (15.24MPa) 和 12%。添加的 40wt% 的低分子量的,可熔融流动的 PTFE 使共混物极大地被脆化。

[0068] 实施例 1(FEP 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0069] 本实施例对 FEP 分散体和超高分子量的 PTFE (聚合物 C) 的共混进行说明。聚

合物 A 和 C 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 7wt% 的聚合物 C 和 93wt% 的聚合物 A。聚合物的共混物通过冷冻,过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。该聚合物在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃ 加热 1.5 小时而稳定化。得到的共混物的熔体流动速率为 0g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 6434Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2676psi (18.45MPa) 和 219%。

[0070] 实施例 2(FEP 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0071] 本实施例对 FEP 分散体和高分子量的 PTFE(HFP 改性后)的共混进行说明。聚合物 A 和 D 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 7wt% 的聚合物 D 和 93wt% 的聚合物 A。聚合物的共混物通过冷冻,过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。该聚合物在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃ 加热 1.5 小时而稳定化。得到的共混物的熔体流动速率为 7.5g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 1404Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2844psi (19.61MPa) 和 278%。

[0072] 实施例 3(FEP 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0073] 本实施例对 FEP 分散体和小颗粒的高分子量 PTFE 的共混进行说明。聚合物 A 和 F 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 7wt% 的聚合物 F 和 93wt% 的聚合物 A。聚合物的共混物通过冷冻、过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。该聚合物在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃ 加热 1.5 小时而稳定化。得到的共混物的熔体流动速率为 14.8g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 756Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2997psi (20.66MPa) 和 306%。

[0074] 实施例 4(FEP 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0075] 本实施例对 FEP 分散体和非常小颗粒尺寸的高分子量 PTFE 的共混进行说明。聚合物 A 和 G 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 7wt% 的聚合物 G 和 93wt% 的聚合物 A。聚合物的共混物通过冷冻、过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。该聚合物在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃ 加热 1.5 小时而稳定化。得到的共混物的熔体流动速率为 14.8g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 499Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 2999psi (20.68MPa) 和 321%。

[0076] 实施例 5(PFA 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0077] 本实施例对 PFA 分散体和超高分子量 PTFE 的共混进行说明。聚合物 E 和 C 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 20wt% 的聚合物 C 和 80wt% 的聚合物 E。聚合物的共混物通过冷冻、过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。得到的共混物的熔体流动速率为 1.0g/10min,其粘度变化(降低)为 PFA 自身的至少 2 倍。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3672psi (25.31MPa) 和 404%。

[0078] 实施例 6(PFA 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0079] 本实施例对 PFA 分散体和高分子量 PTFE 的共混进行说明,其中含有 HFP 改性剂。

聚合物 E 和 D 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 20wt% 的聚合物 D 和 80wt% 的聚合物 E。聚合物的共混物通过冷冻、过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。得到的共混物的熔体流动速率为 1.0g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 14805Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3242psi (22.35MPa) 和 311%。

[0080] 实施例 7(PFA 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0081] 本实施例对 PFA 分散体和类聚合的 (as-polymerized) 小颗粒 PTFE 的共混进行说明。聚合物 E 和 F 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 20wt% 的聚合物 F 和 80wt% 的聚合物 E。聚合物的共混物通过冷冻、过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。得到的共混物的熔体流动速率为 4.1g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 5664Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3311psi (22.83MPa) 和 376%。

[0082] 实施例 8(PFA 和不可熔融流动的 PTFE 的共混物)

[0083] 本实施例对 PFA 分散体和类聚合的非常小颗粒 PTFE 的共混进行说明。聚合物 E 和 G 的水性分散体通过在 5-10rpm 下的 10 分钟的转动混合在一起,得到一种共混物,其中以干燥固体基计含有 20wt% 的聚合物 G 和 80wt% 的聚合物 E。聚合物的共混物通过冷冻、过滤而分离,然后在 150℃ 的对流空气烘箱中干燥。得到的共混物的熔体流动速率为 2.0g/10min,其粘度变化(降低), $\Delta \eta$ 为 4797Pa·s。该共混物具有的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3693psi (25.46MPa) 和 419%。

[0084] 实施例 9-14(壳为 FEP 的核/壳聚合物)

[0085] 本实施例中的壳聚合物为 FEP 的核/壳聚合物是按照对照实施例 A 的方法制备,其中核与壳的比例可以广泛变化。向反应器中充入 50 磅 (22.7kg) 的去离子水和 330ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液,该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器,其长径比为约 1.5,水容积为 10 加仑 (37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下,反应器加热到 60℃,排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 103℃。待温度稳定在 103℃ 后,用 TFE 将反应器压力升高到 250psig (1.75MPa)。向反应器中加入 50 毫升的引发剂水溶液,其中含有 1.04wt% 的 APS 和 0.94wt% 的 KPS,然后同样的引发剂水溶液以 0.5ml/min 的速率添加。当反应器压力产生 10psig (70kPa) 的压力降时表示聚合反应已经开始,之后另外的 TFE 以 0.21b (90.7g)/min 的速率添加 10min。在 21b (9070g) 的 TFE 都被加入开始反应后的反应器后,TFE 进料停止,然后在引发剂继续添加的条件下反应器内容物搅拌 10min。搅拌器和引发剂泵停止,然后 1280ml 的 HFP 加入反应器。恢复搅拌,并且使用同样的溶液恢复引发,流率为 10ml/min。用 TFE 将反应器压力升高到 600psig (4.1MPa)。等分的 92ml 的 PEVE 加入反应器,然后在反应的剩余部分以 1ml/min 添加 PEVE 并以 0.21b (90.87g)/min 添加 TFE。在另外的 201b (9070g) 的 TFE 反应掉后,PEVE 停止加料。再添加 21b (907g) 的 TFE,该批次总共加入 241b (10.9kg) 的 TFE,然后以与对照实施例 A 相似的方式终止该批次的反应。TFE/HFP/PEVE 共聚物的分散体的固体含量为 35.8wt%,原始分散体颗粒尺寸 (RDPS) 是 0.246 μ m。该聚合物以与对照实施例 A 相似的方式完成。这种核/壳聚合物的组成及其性能的细节见实施例 9 的表 1。实施例 10-14 以与实施例 9 相似的方式制备,其中通过在聚合反应各阶段变化加入的 TFE 的相对量来改

变核与壳的比例。详见下文表 1。

[0086] 表 1

[0087]

实施例编号	PTFE 核, wt%	HFP 含量, wt%	PEVE 含量, wt%	壳中 HFP 含量, wt%	壳中 PEVE 含量, wt%	MFR, g/10min	拉伸强度, MPa	断裂伸长率, %	$\Delta\eta$, Pa·s
9	7.6%	6.84	1.37	7.41	1.48	0	26.7	357	12936
10	11.5%	6.42	1.43	7.25	1.62	0.4	23.8	393	6273
11	15.4%	6.41	1.47	7.57	1.74	0.7	21.3	358	6495
12	19.2%	6.18	1.69	7.65	2.09	0	24.9	394	9000
13	26.9%	5.83	1.81	7.98	2.48	0	20.9	338	9113
14	39.0%	5.08	1.30	8.34	2.12	0	17.3	235	10344

[0088] 每个聚合反应进行至固体含量为 33.8 到 35.8wt%，并且聚合物颗粒的 RDPS 范围从 194 到 261nm(0.194 到 0.261 微米)。与典型的 FEP 自身（对照实施例 A）相比，熔融粘度降低了 101Pa·s，本发明的核 / 壳聚合物在增加的剪切力下显示了大得多的熔融粘度降低，降低的最大值发生在测得的最低的核含量时。这种触变使得具有极低的 MFR 的核 / 壳聚合物在熔融制造过程中受到更高的剪切力时能够被熔融制造。在物理性能方面，核 / 壳聚合物中的 PTFE 核含量高达约 30wt% 时的拉伸强度和断裂伸长率都比 FEP 自身要好得多，并且在核含量超过约 40wt% 时仍存在有用的拉伸强度和断裂伸长率。最适宜的触变性和物理性能的最佳结合发生在当壳中的全氟聚合物是 FEP 且 PTFE 核的含量为约 4-20wt% 时。表 1 中所示的核 / 壳聚合物的极低至甚至没有的 MFR 对于用该核 / 壳聚合物熔融制造的物品的实用性是有利的。当这样的物品（通过熔融共混核 / 壳聚合物得到的在全氟聚合物连续相中的 PTFE 核分散体）暴露于高温例如建筑物火灾时，将会防止流动或滴落从而保持无烟。

[0089] 实施例 15-19（壳为 PFA 的核 / 壳聚合物）

[0090] 本实施例对核壳聚合物的制备进行了说明，其中壳是与对照实施例 E 实质相同的 PFA。

[0091] 向反应器中充入 54 磅 (24.5kg) 的去离子水和 240ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液，该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器，其长径比为约 1.5，水容积为 10 加仑 (37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 50rpm 下，反应器排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 75℃。待温度稳定在 75℃ 后，用 TFE 将反应器压力升高到 300psig (2.1MPa)。向反应器中加入 400 毫升的由 0.2wt% 的 APS 和水组成的引发剂溶液，然后同样的引发剂水溶液以 5.0ml/min 的速率添加。当反应器压力产生 10psig (0.07MPa) 的压力降时表示聚合反应已经开始，之后另外的 TFE 以 0.21b (90.8g) / min 的速率添加 5min。在 11b (454g) 的 TFE 都被加入开始反应的反应器后，TFE 和引发剂的进料停止，然后反应器缓慢排气。停止搅拌后，反应器气相空间排空。再恢复 50rpm 的搅

拌,然后冷却内容物至 25℃。停止搅拌,然后用乙烷将反应器压力升高至 8in Hg(3.93psig, 2.71×10^{-2} MPa)。乙烷添加完后,搅拌器以 50rpm 的速度重新启动,反应器的内容物升温至 75℃。等分的 200ml 的全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)加入反应器,然后用 TFE(1.72MPa) 将反应器压力升高至 250psig(1.75MPa)。在反应过程中,PEVE 以 2ml/min 的速率添加,并使用相同的溶液以 5ml/min 的速率恢复引发。连续调节反应器中 TFE 的压力以保持 0.1671bTFE/min(75.7g/min) 的反应速率。在 114min 内将 191b(8618g) 的 TFE 反应掉后,TFE、引发剂和 PEVE 停止加料以终止反应,然后反应器排气。分散体的固体含量为 26.3wt%,原始分散体颗粒尺寸(RDPS)是 0.192 μ m。凝结后,聚合物通过过滤分离,然后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。核/壳聚合物的熔体流动速率(MFR)为 8.6g/10min,PEVE 含量为 2.99wt%,熔点为 301℃和 324℃,MIT 柔韧寿命为 5384 次循环。该共聚物还具有 3414psi(23.5MPa)的拉伸强度和 392%的断裂伸长率。PTFE 核含量为 4.9wt%, $\Delta \eta$ 为 2051Pa·s。实施例 15 的表 2 中包括了这些结果。根据这些结果,核/壳聚合物显示的熔融粘度的降低几乎是 PFA 自身的 20 倍,并且改善了拉伸强度和断裂伸长率。实施例 16 到 19 按照实施例 15 的方式制备。其中通过改变在聚合反应第一阶段消耗的 TFE 量与聚合反应第二阶段消耗的 TFE 量的比率来改变核聚合物与壳聚合物的比例。实施例 15-19 的特定细节详见下文表 2。

[0092] 表 2

[0093]

实施例 编号	PTFE 核, wt%	PEVE 含量, wt%	壳中 PEVE 含量, wt%	MFR, g/10min	拉伸 强度, MPa	断裂 伸长率, %	MIT 柔韧寿命, 次	$\Delta \eta$, Pa·s
15	4.9%	2.99	3.15	8.6	23.9	392	5384	2051
16	9.7%	2.70	3.00	2.3	25.8	392	22884	6772
17	19.5%	2.41	2.99	0.0	27.0	397	48748	15834
18	29.4%	1.86	2.64	0.0	26.6	411	14209	41128
19	39.6%	1.12	1.85	0.0	28.3	396	3752	3500

[0094] 表 2 中所示的聚合反应得到的聚合物固体含量为从 18.4wt%到 28.5wt%,并且平均 RDPS 范围从 184 到 192nm。表 2 中的结果表明,整个范围内的核/壳聚合物组成在熔融粘度上都有较大的降低,而且整个范围内的拉伸强度和伸长率也得到改善。还令人吃惊的是 MIT 柔韧寿命的增加,范围从增加至少约 150%到增加超过 2000%。优选的壳为 PFA 的核/壳聚合物显示了其 MIT 柔韧寿命与 PFA 自身相比增加了至少 200%。PTFE/FEP 核壳聚合物还在 4-40wt%的 PTFE 核含量范围内显示了与相同的 FEP 自身(1100 次)相比有益的 MIT 柔韧寿命,即 PTFE/FEP 核壳聚合物的 MIT 柔韧寿命大致与 PTFE 核含量在 10wt%或以上时相同,然而当 PTFE 含量更低时,则存在实质上的改善。例如,在 PTFE 核含量为 7wt%时,MIT 柔韧寿命为 17000 次。

[0095] 实施例 20

[0096] 本实施例对含极少量的不可熔融流动的 PTFE 的核/壳聚合物的制备进行了说明。

[0097] 向反应器中充入 50 磅(22.7kg)的去离子水,5.0g 的 Krytox[®] 157FSL(由 E. I. du

Pont de Nemours & Co., Inc 提供) 和 330ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液, 该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器, 其长径比为约 1.5, 水容积为 10 加仑 (37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 46rpm 下, 反应器升温到 60℃, 排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 103℃。待温度稳定在 103℃后, 用 TFE 将反应器压力升高到 250psig (1.75MPa)。向反应器中加入 50 毫升的由 1.04wt% 的 APS 和 0.94wt% 的 KPS 和水组成的引发剂溶液, 然后同样的引发剂以 0.5ml/min 的速率添加。当反应器压力产生 10psig (70kPa) 的压力降时表示聚合反应已经开始, 之后另外的 TFE 以 0.21b (90.7g)/min 的速率添加约 1min。在 0.21b (95.3g) 的 TFE 被加入开始反应的反应器后, TFE 进料停止, 然后在引发剂继续添加的条件下反应器内容物继续搅拌 10 分钟。搅拌器和引发剂泵停止, 然后用 HFP 将反应器的压力升高到 444psig。搅拌器重新启动, 使用相同的溶液以 10ml/min 的速率恢复引发。用 TFE 将反应器压力升高到 650psi (4.5MPa)。等分的 92ml 的 PEVE 加入反应器, 然后在反应的剩余部分以 1ml/min 添加 PEVE 并以 0.21b (90.87g)/min 添加 TFE。在另外的 20.791b (9430g) 的 TFE 反应掉后, TFE、引发剂和 PEVE 停止加料, 反应器冷却并维持搅拌。当反应器内容物的温度到达 90℃时, 反应器缓慢排气。待反应器排气至接近大气压时, 用氮气吹扫反应器以去除残余单体。进一步冷却后, 分散体从低于 70℃的反应器中排出。凝结后, 聚合物通过过滤分离, 然后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。该聚合物在含水量 13mol% 的潮湿空气中于 260℃加热 1.5 小时而稳定化。得到的 TFE/HFP/PEVE 共聚物的分散体的固体含量为 39.1wt%, 原始分散体颗粒尺寸 (RDPS) 是 0.113 μm。该核/壳聚合物中的 PTFE 核含量为 0.87wt%, 壳中 HFP 的含量为 12.2wt%, 壳中 PEVE 的含量为 1.06wt%, 余下由 TFE 补足至 100wt% 的重量。该材料的拉伸强度为 3650psi (25.2MPa), 断裂伸长率为 370%, 熔体流动速率为 14.8g/10min, 粘度降低, $\Delta \eta$ 为 713Pa·s, 大大高于对照实施例 A 中的 FEP。据估计, 由大约 0.1wt% 的核引起的粘度变化是 FEP 自身的粘度变化的大约 2 倍大。

[0098] 实施例 22-29

[0099] 本实施例对核/壳聚合物的制备进行了说明, 其中核是不可熔融流动的 PTFE 而壳是可熔融加工的聚合物 H 的 PFA, 并且核的含量较高。

[0100] 向反应器中充入 54 磅 (24.5kg) 的去离子水和 240ml 的 20wt% 的全氟辛酸铵表面活性剂的水溶液, 该反应器是水平筒状的、带水夹套的、带搅拌桨的不锈钢反应器, 其长径比为约 1.5, 水容积为 10 加仑 (37.9L)。在反应器搅拌桨转速为 50rpm 下, 反应器排气并用四氟乙烯 (TFE) 吹扫三遍。然后将反应器的温度升高到 75℃。待温度稳定在 75℃后, 用 TFE 将反应器压力升高到 300psig (2.07MPa)。向反应器中加入 80 毫升的由 0.2wt% 的 APS 和水组成的引发剂溶液。然后同样的引发剂水溶液以 5ml/min 的速率添加。当反应器压力产生 10psig (0.07MPa) 的压力降时表示聚合反应已经开始, 之后 TFE 以 0.21b (90.8g)/min 的速率添加 5min。在 11b (454g) 的 TFE 被加入开始反应的反应器后, TFE 和引发剂进料停止, 然后反应器缓慢排气。搅拌停止后, 反应器气相空间被抽空。搅拌恢复到 50rpm, 然后内容物冷却到 25℃。核在 372℃下的 MFR 为零。搅拌器再次停止, 然后用乙烷将反应器压力升高到 8in Hg (3.93psig, 2.71×10^{-2} MPa)。乙烷添加完后, 搅拌器以 50rpm 的速度重新启动, 反应器的内容物升温至 75℃。加入等分的 200ml 的全氟 (乙基乙烯基醚) (PEVE), 然后用 TFE (1.72MPa) 将反应器压力升高至 250psig (1.75MPa)。在反应过程中, PEVE 以 2ml/min 的

速率添加,并使用相同的溶液以 5ml/min 的速率恢复引发。连续调节反应器中 TFE 的压力以保持 0.167lbTFE/min(75.7g/min) 的反应速率。在 114min 内将 19lb(8618g) 的 TFE 反应掉后,TFE、引发剂和 PEVE 停止加料以终止反应,然后反应器排气。分散体的固体含量为 30.2wt%,原始分散体颗粒尺寸(RDPS)是 0.099 μm 。凝结后,聚合物通过过滤分离,然后在 150℃的对流空气烘箱中干燥。该核/壳聚合物的熔体流动速率(MFR)为 4.1g/10min,PEVE 含量为 2.93wt%,50mil MIT 柔韧寿命为 851 次。该核/壳聚合物还具有拉伸强度为 4075psi(28.1MPa),断裂伸长率为 353%。粘度变化为 7780Pa·s。下面表 3 中的实施例 22 包括了这些结果,以及其它的核含量增加的核/壳聚合物,其中核是 PTFE 均聚物。通过改变在聚合反应第一阶段消耗的 TFE 量与聚合反应第二阶段消耗的 TFE 量的比率来改变核聚合物与壳聚合物的比例。拉伸强度和断裂伸长率的测试既按照测试程序公开的程序在压缩模制薄板上进行,也通过测试程序描述的 Kayeness 毛细管流变仪在 350℃和 4s⁻¹ 条件下在挤出的丝束上进行。

[0101] 表 3

[0102]

对照 实施例 编号	PTFE 核, wt%	PEVE 含量, wt%	壳中 PEVE 含量, wt%	MFR, g/10min	拉伸 强度, Mpa 板	断裂伸 长率,% 板	1.27mm MIT 柔韧寿命, 次	$\Delta\eta$, Pa·s	拉伸 强度, Mpa 丝	断裂 伸长率, % 丝
22	4.85	2.93	3.08	4.12	28.1	353	851	7780	29.2	519
23	9.71	2.85	3.16	3.34	28.3	353	1016	8667	27.2	487
24	19.51	2.45	3.04	0	28.4	372	1796	9533	30.1	334
25	29.4	2	2.83	0	28.7	384	2560	5180	16.7	72
26	49.33	1.35	2.66	0	22	275	2070	19283	31.3	559
27	59.27	1.21	2.98	0	20.4	298	460	(1)	(1)	(1)
28	74.42	0.77	3	0	16.6	219	233	16500	18.5	153
29	89.76	0.28	2.61	0	15.5	96	116	17237	8.7	46

[0103] (1) 未测试。

[0104] 为缩短 MIT 柔韧寿命测试的时间,表 3 中的该项测试是在 1.27mm 厚的压缩模制膜上进行的,得到短得多的 MIT 柔韧寿命,如果该测试使用 0.21mm 厚的膜上进行,得到的 MIT 柔韧寿命要长得多。如表 3 所示,随着 PTFE 均聚物核的核含量增加至约 75wt%,拉伸性能仍保持相当合理的数值。例如在约 75wt%的核含量时,伸长率仍高于 200%。熔融挤出丝束的拉伸性能也具有相当高的数值。

[0105] 实施例 30

[0106] 本实施例涉及改进的注射模制并由此形成本发明中使用的聚合物混合物的用途,其中该混合物由核/壳聚合物提供。

[0107] 本实施例使用的 PFA1 是四氟乙烯(TFE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)的共聚物,其中 PPVE 含量为 4.1wt%,MFR 为 29.2g/10min。

[0108] 本实施例使用的 PFA2 是与 PFA1 相同的共聚物,除了其中 PPVE 含量为 4.2wt%, MFR 为 12.6g/10min。

[0109] 状态 1 是一种核 / 壳聚合物,其组成类似 PFA1,含有 4.78wt% 的聚四氟乙烯核和 PFA 壳,其 MFR 为 8g/10min。

[0110] 状态 2 是一种核 / 壳聚合物,其组成类似 PFA2,含有 4.81wt% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 核和 PFA 壳。状态 2 的 MFR 为 4g/10min。

[0111] 本实施例的测试程序

[0112] 柔韧寿命 – 测试 MIT 柔韧寿命的程序是按照 ASTM D2176,而且本实施例中报道的 MIT 柔韧寿命的数值是在 50mil (1.27mm) 厚的膜上测试得到的,压缩模制该膜的方法与实施例部分开始的测试程序中公开的压缩模制 60mil (1.5mm) 厚的薄板的方法相同,除了用于模制 1.27mm 厚的膜的槽厚度是 50mil (1.27mm) 厚。使用更厚的膜 (在前述实施例中使用的比 0.21mm 更厚的膜) 可以缩短柔韧性测试所需要的时间,从而得到更小的 MIT 柔韧寿命数字 (次数)。由 1.27mm 厚的膜测得的 MIT 柔韧寿命可以被写作 1.27mmMIT 柔韧寿命。

[0113] 注射模制性能 – “蛇流 (snake flow)” 测试测量聚合物在通常用于注射模制的典型的剪切速率下的流动性。熔融的聚合物试样被注射入模具,该模具中有长方形的 12.7mm×2.54mm 的沟道,该沟道呈卷绕形。被注入的聚合物在沟道中行走的距离就是聚合物熔融流动性的一个指数。为方便起见,报道沟道中聚合物的重量 (“喷射 (Shot) 重量”)。

[0114] 使用的设备是 Nissei Injection Molding Machine,型号 FN-4000。温度记录:尾部 350℃,中心 350℃,前端 355℃,喷嘴 360℃,模具温度 180℃,注射压力 80MPa 和 120MPa。

[0115] 注射模制

[0116] 核 / 壳共聚物,状态 1 和状态 2 在 80MPa 的注射压力下与 PFA1 和 PFA2 进行比较。状态 2 和 PFA2 还在 120MPa 下进行了比较。表 4 和 5 总结了分别在 80MPa 和 120MPa 注射压力下的结果。

[0117] 表 4

		<u>注射压力 80MPa</u>			
		<u>PFA1</u>	<u>状态 1</u>	<u>PFA2</u>	<u>状态 2</u>
[0119]	聚合物				
[0120]	MFR	29.2	8	12.6	4
[0121]	喷射重量	9.6	9.0	6.0	4.5

[0122] 表 5

		<u>注射压力 120MPa</u>	
		<u>PFA2</u>	<u>状态 2</u>
[0124]	聚合物		
[0125]	MFR	12.6	4
[0126]	喷射重量	13.1	12.7

[0127] 结果表明本发明的核 / 壳聚合物具有的在注射模制条件下的熔融流动性比根据其低 MFR 而预言的流动性要高得多,因此本发明的核 / 壳聚合物展示出剪切稀薄 (thinning) (触变) 行为。用低 MFR 的核 / 壳聚合物能得到高喷射重量的重要性之一已被柔韧寿命测试结果所表明。

[0128] 已经测试了本发明的状态 1 和状态 2 核 / 壳聚合物以及 PFA1 和 PFA2 的 1.27mmMIT 柔韧寿命。结果见表 6。

[0129] 表 6

[0130]	聚合物	<u>PFA1</u>	<u>状态 1</u>	<u>PFA2</u>	<u>状态 2</u>
[0131]	MFR	29.2	8	12.6	4
[0132]	柔韧寿命	139	362	418 ⁽¹⁾	880
[0133]	(次数)				

[0134] (1)8mil(0.21mm) 厚的 PFA2 膜的 MIT 柔韧寿命为约 15,000 次。

[0135] 柔韧寿命测试结果表明,状态 1 和 2 的核 / 壳聚合物,其表现类似在熔融加工过程中具有更高熔体流动速率的聚合物,也展现了类似于低熔体流动速率的聚合物的高 MIT 柔韧寿命。