



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044199 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200580035961. 5

C08L 27/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1265694 A, 2000. 09. 06, 全文.

0411233 2004. 10. 21 FR

US 6271294 B1, 2001. 08. 07, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 孙悦健

2007. 04. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/055436 2005. 10. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/045753 EN 2006. 05. 04

(73) 专利权人 索维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 蒂埃里·贝尔特 伯纳德·戈福

文森特·博达尔 斯特凡·霍伊施林

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

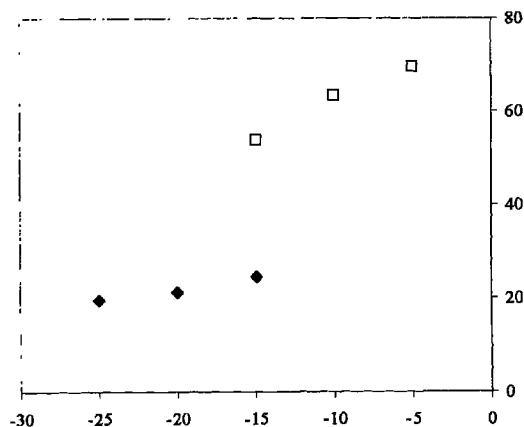
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

基于 PVDF 均聚物和热塑性含氟共聚物的聚合组合物

(57) 摘要

一种基于 PVDF 均聚物和热塑性含氟共聚物的提供改进韧性 / 加工性能平衡的聚合组合物, 表观熔体粘度在剪切速率 $1s^{-1}$ 下不超过 $60000Pa \cdot s$, 韧性 - 脆性转变温度小于 $+5^{\circ}C$, 在 $150^{\circ}C$ 下在空气中重量损失为 5% 或者更少。由此组合物制备的管子和制品。



1. 一种基于 PVDF 均聚物和热塑性含氟共聚物的聚合组合物,特征在于它的表观熔体粘度在剪切速率 1s^{-1} 下不超过 $60000\text{Pa}\cdot\text{s}$,韧性-脆性转变温度小于 $+5^{\circ}\text{C}$,在 150°C 下在空气中重量损失为 5%或者更少,所述组合物包括:

(A) 至少一种 PVDF 均聚物;

(B) 至少一种热塑性共聚物,其为偏二氟乙烯和至少一种其它含氟单体的热塑性共聚物;和

(C) 至少一种第三组分 (C),其选自:

- 增塑剂,其中增塑剂的量相对于 (A) 和 (B) 总重量小于 5wt%;

- 全氟聚合物,其中全氟聚合物的量相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.05 ~ 10wt%;

- 低分子量偏二氟乙烯聚合物,其选自偏二氟乙烯均聚物或偏二氟乙烯与至少一种其它含氟单体的共聚物,在 25°C 的温度浓度 4.0g/l 下在用 0.1M LiBr 稳定的 N,N -二甲基甲酰胺溶液中测量时的特性粘度 $[\eta]$ 不超过 0.8dl/g ,相对于 (A) 和 (B) 总重量其量为 1 ~ 35wt%;和

- 及其组合,

在没有 (C) 的情况下, (A) 和 (B) 的掺合物的平均特性粘度 $[\eta]_{\text{blend}}$ 小于 2.0dl/g ,且其中 (A) 的重量分数相对于 (A) 和 (B) 总重量为 45 ~ 80wt%。

2. 权利要求 1 的组合物,特征在于 (A) 的重量分数相对于 (A) 和 (B) 总重量为 55wt-70wt%。

3. 权利要求 2 的组合物,特征在于它包括相对于 (A) 和 (B) 总重量的 2-3wt% 的增塑剂。

4. 权利要求 2 的组合物,特征在于它包括相对于 (A) 和 (B) 总重量的 0.5-1wt% 的全氟聚合物。

5. 权利要求 2 的组合物,特征在于它包括相对于 (A) 和 (B) 总重量的 10-25wt% 的低分子量偏二氟乙烯聚合物。

6. 一种管子,包括至少一个包含权利要求 1-5 任一项组合物的层。

7. 一种制品,完全或者部分由权利要求 1-6 任一项的组合物形成。

基于 PVDF 均聚物和热塑性含氟共聚物的聚合组合物

[0001] 本发明涉及一种特定的基于含氟聚合物的聚合组合物,用于生产能够抵抗极其苛刻的操作条件,例如在海上石油开采业中遇到的那些苛刻操作条件的管或者其它的制品。本发明也涉及由该组合物制作的管及其他制品。

[0002] 近海石油储藏开发中,使用的材料,特别是用于输送如此提取的碳氢化合物的管子要经受极恶劣的条件。这是因为通常碳氢化合物在高温(大约 135℃)和高压(例如 700 巴)下输送。在所述装置操作期间,所述材料机械的,热量的和耐化学腐蚀性方面严重的问题因此而出现。使用前后,对这些必须增加其它的要求;因此,当所述管子被铺放或者举起(未卷绕的或者卷绕的),它们可能遭受冲击,因此它们必须在极低温度(例如 -35℃)下经得起相当大的变形。至少 7%的变形性被认为是必要的以在不破坏它们的情况下卷绕或松开所述管子。最后,重要的是在一定时间之内管子特性保持几乎不变,以便保证它们具有长寿命,而且具有再利用它们的可能性。

[0003] 在争取满足所有这些必要条件中,不仅从短期而且从从长远观点来看,已经推荐各种型式的管子,这些通常包括一种或多种提供机械强度的金属部件,例如螺旋钢带,以及特别是用于密封和热防护屏目的的基于聚合组合物不同的层。这些聚合组合物例如可以基于聚乙烯,但是这种选择限制管子的工作温度低于 100℃。它们也可以基于含氟聚合物,例如 PVDF(聚偏二氟乙烯),这提高它们的最高工作温度,使它们产生优异的耐化学腐蚀性。

[0004] 然而,所述特别是基于半结晶 PVDF 的组合物通常被增塑以弥补挠性的缺乏,低屈服点和不足的韧性。存在这样的缺点:通过输送的碳氢化合物,所述增塑剂被十分快速地提取,导致由增塑提供的特性(挠性,韧性等)地逐渐的损失。

[0005] 最后,当预期制造所讨论的管子时,出现了另外的要求。因此,很明显希望聚合组合物地加工性能尽可能的好,因此对于它们具有中等的粘度。然而,在包括螺旋钢带管子的情况下,希望与所述螺旋带子接触的聚合物涂层的生产不被转弯处存在的间隙过度地干扰。这是因为,在制造所述管子期间,树脂可以被强制进入这些间隙(树脂“流挂”),引起不均一性及因此潜在的裂隙隐患。在这种情况下,优选的是所用的组合物不具有太低的粘度。

[0006] 为解决一部分这些问题中,专利申请 EP 608940 建议用包括 PVDF 均聚物和偏二氟乙烯(VF2)和至少一种其它的含氟单体的热塑性共聚物的聚合组合物替代任选的增塑含氟聚合物。专利申请 EP 608939 公开向上述的聚合组合物中添加相对于聚合物成分总重量的按比例为 5-20wt%的增塑剂。然而,这些化合物在低温下具有有限的韧性,任选的增塑剂一经接触特定化学品就被提取。增塑剂提取导致由所述增塑提供的特性(挠性,韧性)逐渐的损失,因此限制基于这些组合物制品的寿命。

[0007] 现在,已经发现根据本发明的组合物可以得益于含有较高分子量聚合物的抗冲击性能的优点,而没有遭受加工性能的损失-根据本发明的组合物因此能在标准设备和在标准条件(挤出,共挤压等)下处理。

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种具有在低温和高温下机械性能改进的聚合组合物,它容易处理并在其使用期之内,在宽的工作温度范围之内保持足够的挠性和韧性。

[0009] 在该情况下,本发明涉及一种基于 PVDF 均聚物和热塑性含氟共聚物的聚合组合,提供改进的韧性/加工性能平衡,在 1s^{-1} 剪切速率下具有不超过 $60000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的表观熔体粘度,韧性-脆性转变温度低于 $+5^{\circ}\text{C}$, 150°C 下在空气中重量损失为 5% 或者更少。

[0010] 表述“表观熔体粘度”理解为是指,用于本发明的目的,以 1s^{-1} 的剪切速率,在 230°C 在配备 L/r 比为 40 (直径:1 毫米;长度:20 毫米) 模具的毛细管流变仪上测量的表观粘度 (η , 用 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 表示)。

[0011] 术语“韧性-脆性转变温度”理解为是指,对于本发明的目的,根据 ISO 179 1Ea 标准,在却贝缺口上测量的聚合组合物的韧性破坏模式和脆性破坏模式之间的温度 (T_{db})。

[0012] 表述“在 150°C 在空气中的重量损失”理解为是指初始重量 10g, 4 毫米厚的挤出样品在 150°C 下在空气中保持一个月后的重量变化。

[0013] 更确切地说,本发明的聚合组合在 1s^{-1} 的剪切速率下,表观熔体粘度为 $60000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或者更少,优选为 $55000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或者更少,更优选为 $50000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或者更少。

[0014] 有利地,本发明的聚合组合在剪切速率 1s^{-1} 下的表观熔体粘度为 $18000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或者更多,优选为 $20000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或者更多。

[0015] 更确切地说,本发明的聚合组合在 150°C 空气中的重量损失为 5% 或者更少,优选为 4.5% 或者更少,更优选为 4% 或者更少,并且甚至更特别的优选为 3% 或者更少。

[0016] 此外,本发明的聚合组合物的韧性-脆性转变温度低于 $+5^{\circ}\text{C}$, 优选为 0°C 或者以下。

[0017] 有利地,本发明的聚合组合物的韧性-脆性转变温度为 -40°C 或者更高,优选 -35°C 或者更高,更优选为 -30°C 或者更高。

[0018] 当所述聚合组合物的韧性-脆性转变温度为 $+5^{\circ}\text{C}$ 或者更高时,在低温的韧性和抗冲强度不够,有脆性破裂的危险。

[0019] 当所述聚合组合在 150°C 空气中的重量损失为 5% 或更多时,其稳定性受损。这导致由增塑提供的特性(挠性,韧性等)的逐渐的损失,通常伴随收缩影响,因此这限制了基于该组合物的制品的寿命。

[0020] 当所述聚合组合物的表观熔体粘度大于 $60000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时,使用标准技术和装置变得难以挤出或者共挤出这些材料。因此变得难以处理所述材料。

[0021] 本发明的聚合组合优选包括:

[0022] (A) 至少一种 PVDF 均聚物;

[0023] (B) 至少一种热塑性共聚物,其为 VF2 和至少一种其它含氟单体的热塑性共聚物;
和

[0024] (A) (C) 至少一种第三组分 (C), 其选自增塑剂, 全氟聚合物, 低分子量 VF2 聚合物及其组合, 其中增塑剂的量相对于 (A) 和 (B) 总重量小于 5wt% ;

[0025] 在没有 (C) 的情况下, (A) 和 (B) 的掺合物的平均特性粘度 $[\eta]_{blend}$ 小于 2.0dl/g 。

[0026] 表述“平均特性粘度 $[\eta]_{blend}$ ”理解为是指,对于本发明的目的,根据以下方程式计算的 (A) 的特性粘度和 (B) 的特性粘度的加权平均 [在 25°C 用 0.1M LiBr 稳定的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中,以浓度为 4.0g/l 使用乌氏类型粘度计测量的粘度]:

$$[\eta]_{\text{blend}} = \sum_i x_{Ai} [\eta]_{Ai} + \sum_j x_{Bj} [\eta]_{Bj}$$

[0028] 其中 x_{Ai} 是特性粘度为 $[\eta]_{Ai}$ 的均聚物组分 Ai 的重量分数, x_{Bj} 是特性粘度为 $[\eta]_{Bj}$ 的共聚物组分 Bj 的重量分数。

[0029] 有利地, 根据本发明, (A)/(B) 掺合物的平均特性粘度 $[\eta]_{\text{blend}}$ 小于 2.0dl/g, 更优选为 1.95dl/g 或者更少。

[0030] 有利地, 根据本发明, (A)/(B) 掺合物的平均特性粘度 $[\eta]_{\text{blend}}$ 等于 1.20dl/g 或者更高, 优选为 1.3dl/g 或者更高, 更优选为 1.4dl/g 或者更高。

[0031] 表述“至少一种 PVDF 均聚物”(A) 理解为是指高结晶度的 VF2 均聚物或者这样的 VF2 均聚物的掺合物。

[0032] 有利地, (A) 的重量分数相对于 (A) 和 (B) 总重量为 45wt-80wt%。

[0033] 有利地, 根据本发明组合物中 (A) 的含量相对于 (A) 和 (B) 总重量按比例至少 45wt%, 优选至少 50wt%, 更优选至少 55wt%。

[0034] 有利地, (A) 的重量分数相对于 (A) 和 (B) 总重量不超过 80wt%, 优选不超过 75wt%, 更优选不超过 70wt%。

[0035] 根据本发明, 有利地 PVDF 均聚物当在 25℃ 温度下, 用 0.1M LiBr 稳定的 N, N-二甲基甲酰胺溶液中浓度为 4.0g/l 测量的特性粘度 $[\eta]$ 至少为 1.00dl/g, 不超过 2.40dl/g。

[0036] 优选 PVDF 均聚物的特性粘度 $[\eta]$ 至少为 1.20dl/g, 但是不超过 2.30dl/g。

[0037] 特别优选 PVDF 均聚物的特性粘度 $[\eta]$ 至少为 1.40dl/g, 但是不超过 2.20dl/g。

[0038] 有利地, 根据本发明的 PVDF 均聚物根据 ASTM D 1238 标准在 230℃, 5 公斤负荷下测量的熔体流动指数 (MFI) 不超过 15g/10min。

[0039] 优选 PVDF 均聚物的熔体流动指数不超过 3g/10min。特别优选 PVDF 均聚物的熔体流动指数不超过 1.5g/10min。

[0040] 有利地, 本发明的 PVDF 均聚物存在缺陷, 就是说“在偏二氟乙烯单元链中有“头-到-头”或者“尾-到-尾”反转, 但是当由 ^{19}F NMR 测量时不超过 6%。优选, 本发明的 PVDF 均聚物的反转度不超过 5%, 更优选不超过 4.5%。

[0041] 使用特定的引发剂例如 TAPPI (新戊酸叔戊基酯) 通过自由基聚合可有利地获得这些均聚物。

[0042] 根据本发明的组合物的组分 (B) 有利地是 VF2 和至少一种其它含氟单体的热塑性共聚物。这类其它单体在该共聚物中有利的含量按比例至少 5wt%, 优选至少 8wt%。该其它单体在该共聚物中有利的含量为不超过 25wt%, 优选 20wt%, 特别优选为 16wt%。提供良好结果的含氟共聚单体是 HFP (六氟丙烯), CTFE (氯三氟乙烯) 和 TrFE (三氟乙烯)。

[0043] 根据本发明共聚物 (B) 有利的是热塑性共聚物 (就是说, 至少以本发明上下文内, 半结晶共聚物), 不是弹性体共聚物。术语“弹性体共聚物”理解为是指, 用于本发明的目的, 用作获得正如 ASTM 标准, Special Technical Bulletin No. 184 中所定义的真弹性体的基本组分的聚合物, 所述的标准表征弹性体为在室温下能够被拉伸最高达两倍于它们原有长度, 而且使它们在张力下保持 5 分钟之后一旦释放, 在同一时间内使它们初长度恢复到 10% 以内的材料。

[0044] 有利地,本发明组合物中(B)的重量分数相对于(A)和(B)的总重量为20wt% -55wt%。

[0045] 有利地,根据本发明组合物中(B)的重量分数相对于(A)和(B)总重量为至少20wt%,优选至少25wt%,更优选至少30wt%。

[0046] 有利地,本发明组合物中(B)的重量分数相对于(A)和(B)的总重量不超过55wt%,优选不超过50wt%,更优选不超过45wt%。

[0047] 本发明的组合物有利地包括第三组分(C),其选自增塑剂,全氟聚合物,低分子量VF2聚合物及其组合,其中增塑剂的量相对于(A)和(B)总重量小于5wt%。

[0048] 术语“增塑剂”理解为是指,用于本发明的目的,如在Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley and Sons(1989), pages 568569中定义的组分。优选单体的和聚合的增塑剂。不同类别的聚合和单体增塑剂也在上述参考资料中定义(如上,588-593页)。

[0049] 有效的增塑剂是DBS(癸二酸二丁酯,具有通式 $C_4H_9-COO-(CH_2)_8-COO-C_4H_9$), DOP(邻苯二甲酸二辛酯), NBSA(N-n-丁基磺酰胺),和聚合聚酯,例如来源于己二酸,壬二酸或者癸二酸和来自二醇和其混合物的那些,然而条件是它们的分子量有利地至少为约1500,优选至少1800,但是有利地不超过约5000,优选不超过2500。这是因为过高分子量的聚酯导致组合物抗冲强度较低。

[0050] 在本发明上下文之内证明特别有利的一种增塑剂是DBS。

[0051] 有利地,本发明的聚合组合物包括相对于(A)和(B)总重量为0到小于5wt%的增塑剂。

[0052] 向(A)/(B)掺合物中添加适当的增塑剂,相对于(A)和(B)总重量有利地按比例小于5wt%,优选4.5wt%或者更少,更优选4wt%或者,并且甚至更优选3wt%或者更少,使得更容易处理所述聚合物的混合物,随后改进其低温行为。

[0053] 有利地,所述增塑剂的比例相对于(A)和(B)总重量为1wt%或者更高,更优选为2wt%或者更高。

[0054] 相对于(A)和(B)总重量增塑剂的比例为2-3wt%产生令人满意的效果,约2.5wt%的比例产生实际非常满意得效果。

[0055] 要避免相对于(A)和(B)总重量增塑剂的含量为5wt%或者更高,因为随着时间的推移它们导致更加恶化的提取后果,特别是在高温应用场合。增塑剂的提取或者析出导致由增塑提供的特性(挠性,韧性)逐渐的损失,因此限制了最初从具有增塑剂含量为5wt%或者更高的组合物中制备的制品的寿命。

[0056] 本发明的全氟聚合物优选是TFE(四氟乙烯)均聚物,或者TFE与其它含氟单体例如六氟丙烯,全氟烷基乙烯醚或者三氟氯乙烯的共聚物。

[0057] 适当的TFE均聚物或者共聚物是特别从Solvay Solexis S.p.A. 以ALGOFLON® PTFE可获得的那些。

[0058] 本发明的全氟聚合物的平均粒度(APS)有利地小于100 μ m,优选小于20 μ m,更优选小于15 μ m。已经由APS为4-6 μ m的全氟聚合物得到优异的结果。

[0059] 如果所述全氟聚合物是TFE均聚物,它可以有利地是非原纤化的PTFE(通常也称为“低分子量PTFE”或者“低熔体粘度PTFE”)。

[0060] 所述非原纤化的 PTFE 的数均分子量优选小于 700000 (由常规的 GPC 技术确定)。

[0061] 此外,所述非原纤化的 PTFE 优选的数均分子量优选大于 50000 (由常规的 GPC 技术确定)。

[0062] 所述非原纤化 PTFE 优选的根据 ASTM D1239-52T 中的步骤在 372℃测量的熔体粘度小于 $10^4 \text{Pa} \times \text{s}$,如 U. S. 4, 380, 618 中描述的进行改性。

[0063] 所述非原纤化的 PTFE 优选通过辐射降解高分子量的四氟乙烯均聚物 (通常,数均分子量大于 2000000) 获得,或者通过例如描述于 US5, 223, 343 实施例 1 中的聚合技术直接获得。

[0064] 所述非原纤化的 PTFE 通常的形式为细微颗粒固体,于是通常称为“PTFE 微粉”。所述细微颗粒固体的平均粒度优选小于 $100 \mu \text{m}$,更优选小于 $20 \mu \text{m}$,更优选小于 $10 \mu \text{m}$,最优选小于 $5 \mu \text{m}$ 。

[0065] 所述非原纤化 PTFE 优选具有热稳定性,化学惰性,润滑性,和类似于高分子量 PTFEs 的高熔融温度。

[0066] 特别适当的非原纤化 PTFE 是可以从 Solvay Solexis, Inc 获得的 POLYMIST® XPH 698PTFE。其它适当的非原纤化的 PTFEs 特别是从 DuPont 以 ZONYL® PTFE (例如 ZONYL® MP1600grade) 商业可获得,及从 Daikin Industries, Ltd 以 LUBLON® (例如 LUBLON® L-5PTFE) 商业可获得。

[0067] 有利地,本发明的聚合组合物包含相对于 (A) 和 (B) 总重量的 0-10% 的全氟聚合物。

[0068] 向 (A)/(B) 均聚物/热塑性共聚物掺合物中添加适当的全氟聚合物,相对于 (A) 和 (B) 总重量按比例通常不超过 10wt%,优选不超过 5wt%,特别优选不超过 1wt%,可提高所述化合物的加工性能。有利地,全氟聚合物的比例相对于 (A) 和 (B) 总重量是 0.05wt% 或者更高,优选 0.2wt% 或者更高,特别优选为 0.5wt% 或者更高。

[0069] 全氟聚合物的比例相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.05-10% 产生满意的效果。

[0070] 全氟聚合物相对于 (A) 和 (B) 总重量的比例为 0.5-1wt% 获得非常满意的效果。

[0071] 有利地,本发明的聚合组合物包含相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0-35% 的低分子量 VF2 聚合物。

[0072] 向所述均聚物/热塑性共聚物掺合物 [(A)+(B)] 中添加低分子量 VF2 聚合物,相对于 (A) 和 (B) 总重量按比例通常不超过 35wt%,优选不超过 30wt%,特别优选不超过 25wt%。有利地,低分子量 VF2 聚合物的比例相对于 (A) 和 (B) 总重量,为 1wt% 或者更高,优选 5wt% 或者更高,特别优选为 10wt% 或者更高。

[0073] 低分子量 VF2 聚合物的比例相对于 (A) 和 (B) 总重量的比例为 1-35% 获得满意的效果。

[0074] 低分子量 VF2 聚合物的比例相对于 (A) 和 (B) 总重量的比例为 10-25wt% 获得非常满意的效果。

[0075] 表述“低分子量 VF2 聚合物”理解为是指,在本发明目的之内,VF2 均聚物或者 VF2 与至少一种其它含氟单体的共聚物,当在 25℃温度下,在用 0.1M LiBr 稳定的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中以 4.0g/1 的浓度测量的特性粘度 $[\eta]$ 不超过 0.8dl/g。

[0076] 优选,本发明的低分子量 VF2 的特性粘度 $[\eta]$ 不超过 0.6dl/g,更优选不超过

0.5dl/g。

[0077] 有利地,用于制备本发明低分子量 VF₂ 聚合物的所述含氟共聚单体是 HFP(六氟丙烯),CTFE(三氟氯乙烯)和 TrFE(三氟乙烯)。

[0078] 除上面描述的成分 A,B 和 C 之外,本发明的组合物还可以包含 (D):在文献中众所周知的,为大分子或者不是大分子的各种添加剂和 / 或填料和 / 或导电粒子和 / 或有机或者无机染料和 / 或颜料。

[0079] 填料的非限制例子可以提到的包括云母,氧化铝,滑石,炭黑,玻璃纤维,碳纤维,高分子化合物和碳酸钙。

[0080] 可以提到的非限制性添加剂的例子包括紫外稳定剂,非IRGANOX[®]试剂,阻燃剂,热稳定剂,加工助剂,非聚烯烃,特别是乙烯高聚物。

[0081] 本发明的组合物可以通过制备聚合组合物的标准技术获得,特别通过预混合所需比例的粉末或者颗粒形式的不同的聚合物(任选也与其他添加剂或者填料混合),之后它们经热机械加工技术例如挤出,注射模塑法等处理而获得。

[0082] 可以施加该操作方法以制造成品,例如举例来说管子,或者通过增加额外的造粒步骤以提供包含适当比例的所需聚合物,添加剂和填料的颗粒,因此使它们更容易地随后转变为成品。

[0083] 如上所述,本发明的组合物证明特别适合于尤其通过挤出制造能经受苛刻操作条件的管子,特别是为在压力下输送热的碳氢化合物设计的管子,虽然这仅代表了一种可能的应用,但从这些组合物制造的其它的制品正如管子一样也是本发明的主题。

[0084] 因此,本发明也涉及包含至少一个包括本发明组合物层的管子。

[0085] 本发明也涉及完全或者部分从本发明组合物制作的制品。优选,本发明涉及包括几个层的制品,其中至少一个层包括本发明的组合物。这样的多层制品可以通过许多已知的技术例如共挤压制造。

[0086] 本发明的聚合组合物和由此组合物最初制备的制品具有改进的低温和高温机械性能,可以容易地进行处理并在它们使用过程中在宽的工作温度范围之内保持足够的挠性和韧性。

[0087] 实施例

[0088] 如下所述的实施例用来说明本发明,而不以任何方式限制本发明。

[0089] 熔体流变性质在 230℃,在配备 L/r 比例为 40(直径:1 毫米;长度:20 毫米)的模具的毛细管流变仪上,在剪切速率 1000 ~ 1s⁻¹ 下进行测量。因此,表观熔体粘度(η ,用 kPa·s 表示)确定为剪切速率为 1s⁻¹ 的表观粘度值。

[0090] 在配备 5×25 毫米模具的 Brabender PlastiCorder 30 毫米单螺杆挤出机上,挤出 4 毫米厚的条,用于评价机械性能,150℃重量损失和 Charpy 冲击韧性。

[0091] 所述聚合组合物的韧性-脆性转变温度(T_{db} ,用℃表示),在缺口试样上根据 ISO 1791eA 标准以夏氏冲击模式进行测量。加工来自上述挤出的条的试验片(尺寸:80×10×4 毫米),并根据 ISO 2818 标准切口。然后根据 ISO 179 1eA 标准,在从 -35℃增加到 +25℃ 的温度范围,而且彼此相差不大于 5℃下,试验片经受夏氏冲击测量。根据断面和能级(其在从脆性模式转变到韧性模式时突然增加)确定从脆性断裂模式到延性断裂模式的转变。所述韧性-脆性转变温度内插于显示脆性断裂的最后的低温和然后显示延性断裂的较高

温度之间。如果在给定温度下,遇到两个断裂模式,那末该温度作为转变温度 T_{db} 。图 1 显示出根据本发明实施例 8 的组合物获得的数据,测量了它的温度 T_{db} 为 -15°C 。图 1 是作为温度 ($^{\circ}\text{C}$) 函数的韧性 (kJ/m^2) 曲线,其中符号 ■ 表示脆性断裂模式,符号 □ 表示延性断裂模式。

[0092] 根据 ISO 527 标准,在 -30°C 确定所述制品的机械性能。根据 ASTM D638 标准,每一次进行以下的测量:拉伸速度为 $1\text{mm}/\text{min}$ 的模量 E (用 MPa 表示),屈服点的伸长率 (E_y , 用 % 表示) 和在 -30°C 及 $50\text{mm}/\text{min}$ 速度下的断裂伸长率 (E_b , 用 % 表示)。

[0093] 根据 ASTM D 1238 标准,在 230°C 和在 10kg , 5kg 或者 2.16kg 重量下测量 MFI 值。

[0094] 通过测量 4 毫米 10g 初始重量的挤出样品,在 150°C 下在空气中放置一个月的重量变化确定在空气中 150°C 的重量损失。

[0095] 所述 (A)/(B) 掺合物的平均特性粘度 $[\eta]_{blend}$ 计算为,在 25°C 使用 B 型乌氏粘度计,用 0.1M LiBr 稳定的 $4.0\text{g}/1$ 的 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 测量的 (A) 和 (B) 特性粘度值的加权平均。

[0096] 在以下表中给出用于实施例中的 PVDF 均聚物和热塑性 VF2 共聚物的主要特性。

[0097]

	类型	230°C 的 MFI (g/10 min)			特性粘度 (dl/g)
		10 kg	5 kg	2.16 kg	
SOLEF [®] 1015	PVDF 均聚物		0.2		1.7
SOLEF [®] 6003	PVDF 均聚物				0.39
SOLEF [®] 6012	PVDF 均聚物	5	1.5	0.5	1.41
SOLEF [®] 6015	PVDF 均聚物		0.2		1.92
SOLEF [®] 6018	PVDF 均聚物				1.99
SOLEF [®] 6020	PVDF 均聚物				2.14
SOLEF [®] 31508	VF2/CTFE 共 聚物		15		1.00
SOLEF [®] 31515	VF2/CTFE 共 聚物				1.93
SOLEF [®] 21216	VF2/HFP 共聚物				2.3
SOLEF [®] 11008	VF2/HFP 共聚物		24		0.92

[0098] 实施例 1R, 2, 3R, 4, 5

[0099] 通过掺和以 1/2 共聚物 / 均聚物各自重量比例的 VF2/CTFE 热塑性共聚物 SOLEF[®] 31515 和 PVDF 均聚物 SOLEF[®] 6012, 以及相对于 (A) 和 (B) 总重量的 0.1wt% 的碳酸钙 SOCAL[®] 312 制备比较实施例 1R 的组合物。

[0100] 通过向比较实施例 1R 的组合物中添加相对于 (A) 和 (B) 总重量为 2.5wt% 的 DBS 制备本发明实施例 2 的组合物。

[0101] 通过掺和共聚物 / 均聚物各自的重量比例为 1/2 的 SOLEF[®] 31508 VF2/CTFE 热塑性共聚物和 SOLEF[®] 1015 PVDF 均聚物, 和相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.1wt% 的 SOCAL[®] 312 碳酸钙, 0.5wt% 的 ELTEX[®] A4090 聚乙烯树脂和 0.12wt% 的 Irganox[®] 1076 试剂

制备比较实施例 3R 的组合物。

[0102] 通过掺和以 1/2 共聚物 / 均聚物各自重量比例的SOLEF[®] 31508VF2/CTFE 热塑性共聚物和SOLEF[®] 6018PVDF 均聚物,以及相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.1wt%的SOCAL[®] 312 碳酸钙和 2.5wt%的 DBS 制备本发明实施例 4 的组合物。

[0103] 如实施例 4 的组合物制备本发明实施例 5 的组合物,不同之处为使用按重量计算 1/1 SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物 / SOLEF[®] 6020PVDF 均聚物掺合物,而不是单独的SOLEF[®] 6018 均聚物。

[0104] 下表给出了如对于上述实施例 1-5 组合物的解释测量得到的 $[\eta]_{blend}$, E , E_y , E_b , T_{db} , Δw 和 η 值。

[0105]

掺合物	$[\eta]_{blend}$	DBS	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(% wt)	(°C)	(kPa. s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
1R	1.58	—	+5	37.77	8.3	12.2	2575	n. d.
2	1.58	2.5	-20	46.2	7	35.5	2086	2.5
3R	1.47	—	+5	32.2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
4	1.64	2.5	-15	44.5	n. d.	n. d.	n. d.	2.5
5	1.69	2.5	-25	49.2	7.3	51.6	1982	2.5

[0106] n. d. = 未测定。

[0107] 根据本发明实施例 2 的组合物经受老化试验:因此在预先保持在 150°C 下一个月的试验片上测量韧性 - 脆性转变温度。在老化之后,测量的 T_{db} 为 -15°C。

[0108] 实施例 6, 7R 和 8

[0109] 通过掺和各自重量比例为 1/1/3 的SOLEF[®] 31515VF2/CTFE 热塑性共聚物, SOLEF[®] 21216VF2/HFP 共聚物和SOLEF[®] 6012PVDF 均聚物,和相对于 (A) 和 (B) 总重量为 2.5wt%的 DBS 制备本发明实施例 6 的组合物。

[0110] 根据实施例 6 生产比较实施例 7R 的组合物,不同之处在于使用SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物而不是SOLEF[®] 6012 均聚物。

[0111] 根据实施例 7R 生产本发明的实施例 8 的组合物,不同之处在于使用的 VF2/CTFE 共聚物是SOLEF[®] 31508,使用的 VF2/HFP 共聚物是SOLEF[®] 11008。

[0112] 下表给出了上述对于实施例 6-8 解释的 $[\eta]_{blend}$, E , E_y , E_b , T_{db} , Δw 和 η 值。

[0113]

	$[\eta]_{blend}$	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa. s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)

6	1.69	-20	46.42	7.4	29.3	2361	2.5
7R	2.00	-30	110	7.6	12.6	1788	n. d.
8	1.54	-15	30.68	7	29.8	2327	2.5

[0114] 本发明实施例 6 和 8 的组合物经受老化试验：因此在预先保持在 150℃ 一个月的试验片上测量韧性 - 脆性转变温度。在老化之后，对于实施例 6 的组合物测量的 T_{db} 为 -10℃，对于实施例 8 的组合物测量的 T_{db} 为 3℃。

[0115] 实施例 9 和 10R

[0116] 通过掺和各自重量比例 1/1.5 的 SOLEF[®] 21216VF2/HFP 热塑性共聚物和 SOLEF[®] 6012PVDF 均聚物，和相对于 (A) 和 (B) 总重量哦 2.5wt% 的 DBS 制备本发明实施例 9 的组合物。

[0117] 根据实施例 9 生产比较实施例 10R 的组合物，不同之处在于使用 SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物而不是 SOLEF[®] 6012 均聚物。

[0118] 下表给出了如上述对于实施例 9 和 10R 解释的 $[\eta]_{blend}$, E , E_y , E_b , T_{db} , Δw 和 η 值。

[0119]

	$[\eta]_{blend}$	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(℃)	(kPa. s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
9	1.77	-15	50	9.6	20.9	2307	2.5
10R	2.07	-20	105	7.8	8.2	1863	n. d.

[0120] 本发明实施例 9 的组合物经受老化试验：因此在预先保持在 150℃ 一个月的试验片上测量韧性 - 脆性转变温度。在老化之后，测量的 T_{db} 小于 5℃。

[0121] 实施例 11-13

[0122] 根据比较实施例 1R 制备本发明的实施例 11 的组合物，就是说，通过掺和各自重量比例为 1/2 的 SOLEF[®] 31515VF2/CTFE 热塑性共聚物和 SOLEF[®] 6012PVDF 均聚物，和相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.1wt% 的 SOCAL[®] 312 碳酸钙制备，不同之处加入的 HOSTAFILON[®] TF9201PTFE 的量相对于 (A) 和 (B) 的总重量为 1wt%。

[0123] 通过掺和各自重量比例为 1/2 的 SOLAF[®] 31508VF2/CTFE 热塑性共聚物和 SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物，和相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.1wt% 的 SOCAL[®] 312 碳酸钙和 0.5wt% 的 HOSTAFILON[®] TF9201PTFE 制备本发明实施例 12 的组合物。

[0124] 通过掺和各自重量比例为 1/1/1 的 SOLAF[®] 31508VF2/CTFE 热塑性共聚物，SOLEF[®] 6012PVDF 均聚物和 SOLEF[®] 6020PVDF 均聚物，和相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.1wt% 的 SOCAL[®] 312 碳酸钙和 0.5wt% 的 HOSTAFILON[®] TF9201PTFE 制备本发明实施例 13 的组合物。

[0125] 下表给出了如上述对于实施例 1R 和实施例 11-13 解释测量的 $[\eta]_{blend}$, E , E_y , E_b ,

T_{db} , Δw 和 η 值。

[0126]

	$[\eta]_{blend}$	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa. s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
1R	1.58	+5	37.77	8.3	12.2	2575	n. d.
11	1.58	-5	37.34	9.2	18.4	2155	< 1
12	1.62	0	33.58	9.3	22.8	2460	< 1
13	1.52	-5	59.73	8.4	15.9	2814	< 1

[0127] 实施例 14R 和 15

[0128] 通过掺和以 1/2 共聚物 / 均聚物各自重量比例的 SOLEF[®] 31515VF2/CTFE 热塑性共聚物和 SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物, 以及相对于 (A) 和 (B) 总重量为 0.1wt% 的 SOCAL[®] 312 碳酸钙制备比较实施例 14R 的组合物。

[0129] 根据实施例 14R 制备实施例 15 的组合物, 不同之处在于使用各自重量比例为 2.35/1 的 SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物和 SOLEF[®] 6003 低分子量 PVDF 均聚物的掺合物, 而不是单独的 SOLEF[®] 6015PVDF 均聚物。

[0130] 下表列出了如上述对于实施例 14R 和 15 解释测量的 $[\eta]_{blend}$, T_{db} , Δw 和 η 值。

[0131]

	$[\eta]_{blend}$	T_{db}	η	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa. s)	(%)
14R	1.92	-10	134.37	n. d.
15	1.92	-5	53.9	< 1

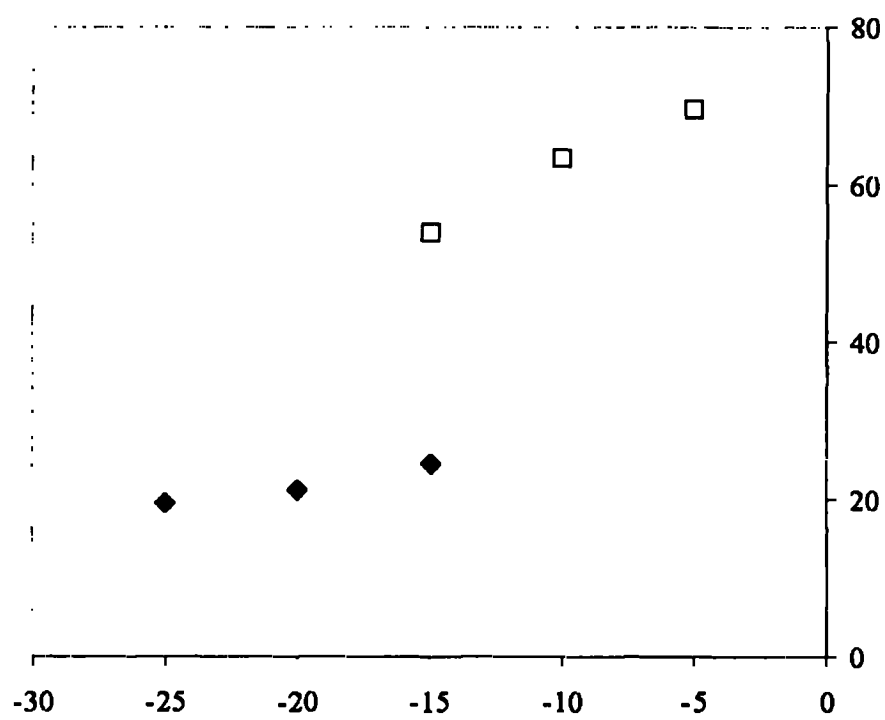


图 1