



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102083901 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 14

(21) 申请号 200980125683. 0

(22) 申请日 2009. 06. 17

(30) 优先权数据

61/077286 2008. 07. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/047646 2009. 06. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02010/002592 EN 2010. 01. 07

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·拉希贾尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 7/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4422992 A, 1983. 12. 27,

US 4422992 A, 1983. 12. 27,

JP 2003041083 A, 2003. 02. 13,

JP 2003041083 A, 2003. 02. 13,

EP 1561784 A1, 2005. 08. 10,

US 4582864 A, 1986. 04. 15,

审查员 杜亚梅

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

抗蠕变的含氟聚合物

(57) 摘要

本发明公开了通过将具有不大于约 7g/10min 的熔体流动速率的可熔融制造的含氟聚合物与经轧制的碳纤维熔融共混, 然后使所得的熔融共混物形成制品来制造抗蠕变聚合物, 所述熔融共混物的碳纤维含量按所述碳纤维和含氟共聚物的合并重量计为约 15-35 重量%。

1. 制备熔融共混物以形成制品的方法,所述方法包括将具有不大于 7g/10min 的熔体流动速率的可熔融制造的含氟聚合物与经轧制的碳纤维熔融共混并且使所得的熔融共混物形成制品,所述熔融共混物的碳纤维的含量按所述碳纤维和所述含氟聚合物的合并重量计为 15-35 重量%,其中所述碳纤维具有不大于 1600 微米的平均长度。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述碳纤维不进行表面处理。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述含氟聚合物包含至少 10 个原生态聚合物的极性端基/ 10^6 个碳原子。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述碳纤维具有不大于 400 微米的平均长度。

5. 权利要求 1 的方法并且在比用于所述可熔融制造的含氟聚合物的标准压塑温度高至少 20°C 的温度下制造所述熔融共混物。

6. 组合物,所述组合物包含具有不大于 7g/10min 的 MFR 的含氟聚合物基体和 15-35 重量%的经轧制的碳纤维,所述碳纤维具有不大于 1600 微米的平均长度并分散于所述基体中。

7. 权利要求 6 的组合物,所述组合物具有在 23°C 下至少 800MPa 的拉伸模量,并且其中所述含氟聚合物为全氟聚合物。

8. 权利要求 6 的组合物,其中所述碳纤维不进行表面处理。

9. 权利要求 6 的组合物,其中所述含氟聚合物包含至少 10 个原生态聚合物的极性端基/ 10^6 个碳原子。

10. 权利要求 6 的组合物,其中所述 MFR 不大于 4g/10min。

11. 权利要求 6 的组合物,其中所述碳纤维具有不大于 300 微米的平均长度。

12. 权利要求 6 的组合物,其中所述碳纤维具有不大于 400 微米的平均长度。

13. 权利要求 6 的组合物,其中所述含氟聚合物为全氟聚合物。

14. 权利要求 13 的组合物,其中所述全氟聚合物为四氟乙烯和至少一种单体的共聚物,所述单体选自六氟丙烯和全氟(烷基乙烯基醚)。

抗蠕变的含氟聚合物

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及对可熔融制造的含氟聚合物的蠕变阻力的改善。更具体地讲,本发明涉及向含氟聚合物中添加的能够提高其蠕变阻力的添加剂。

[0003] 2. 相关技术的描述

[0004] 美国专利 4, 163, 742 (Mansure) 公开了将碳纤维与可熔融制造的四氟乙烯共聚物树脂共混来改善对蠕变的阻力。在 380°C 下,所述共聚物树脂的熔融粘度为 10^4 - 10^7 泊。与其相对应的是,在 372°C 下,熔体流动速率为约 0.1-50g/10min,并且所述纤维的平均长度为至少 2mm。共混的方法包括将颗粒形式的树脂与溶于水和可与水混溶的有机溶剂的混合物中的碳纤维一起混合,然后过滤、干燥,从而形成树脂/纤维共混物的滤饼,然后进行压塑。已公开了共混组合物包含最多 50 重量%的碳纤维。美国专利 4, 414, 356 (Michel) 公开了相同的共混和压塑方法的实例,但要求碳纤维的平均长度也为至少 2mm 从而不进行表面处理。

[0005] 美国专利 4, 422, 992 (Michel) 公开了 Mansure 的方法不适于进行可接受的连续商业生产。Michel 方法包括将 (a) 具有 Mansure 中公开的熔流特性的可熔融制造的四氟乙烯共聚物和 (b) 连续的碳纤维共进料到双螺杆挤出机内,其中所述挤出机将纤维切割成 1.5-3mm 的长度。已公开了较短的纤维使得纤维特性的增强受到损失。所述挤出机将短切纤维和共聚物树脂熔融共混,然后通过 2-4mm 的模口挤出得到的共混物从而避免阻塞并且将碳纤维对准共聚物树脂基体内的挤出方向,使得由碳纤维提供的增强得到最大化。共混物的碳纤维含量为 20-35 重量%,优选为 30-35 重量%。

[0006] 美国专利 5, 604, 285 (Miyamori 等) 公开了将碳纤维和金属粉末同时添加到可熔融加工的含氟聚合物中,从而在保持机械强度的情况下获得摩擦系数的降低。公开的平均纤维直径为 10-30 微米,并且平均纵横比为 8-300 的碳纤维所确定的长度为 80-3000 微米,优选为 20-300 微米。所述含氟聚合物通过与氨反应形成酰胺端基或者通过已知的氟化反应形成 $-CF_3$ 端基来稳定其端基。注塑也已被公开。

[0007] 美国专利 5, 705, 120 (Ueno) 公开了聚四氟乙烯和碳纤维之间的可润湿性不足,并且通过使用热处理的碳纤维解决了这个缺陷,所述经热处理的碳纤维称为石墨纤维,长度为 50 微米至 5mm,并且进行了特征在于碳/氧比或者存在卤素或者兼具以上两者的表面处理。Ueno 中公开的氟树脂混合物包含 1-60 重量%的所述经特别处理的石墨纤维。压塑和挤出以及注塑已作为制造方法进行了公开,指出了氟树脂和纤维成分均匀混合的重要性。在实施例中仅使用了压塑。

[0008] 对于蠕变阻力基本上大于共聚物自身提供的蠕变阻力并且能够通过经济型制造来制造的可熔融制造的四氟乙烯共聚物存在着需求。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明通过以下方法来满足这种需求,包括将具有不大于约 7g/10min 的熔体流

动速率 (MFR) 的可熔融制造的含氟聚合物与经轧制的碳纤维熔融共混,然后使所得的熔融共混物形成制品,所述熔融共混物的碳纤维含量按所述碳纤维和所述共聚物的合并重量计为约 15-35 重量%熔融共混是将碳纤维掺入含氟聚合物之中的经济型方式,这是因为这种方法能够与挤出和熔融切割结合使用从而形成能够进料到注塑机的粒料。作为另外一种选择,可使用挤出来形成最终的产品形状。

[0011] 低 MFR 的重要性在于共聚物的熔融粘度高,即在 372 °C 下为 7.6×10^4 泊 ($7.6 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$)。优选地,含氟聚合物具有不大于 4g/10min 的 MFR。其给熔融共混工艺带来了困难,导致不能将高比例的碳纤维均匀地掺合到含氟聚合物的高粘度熔体之中。通过观察由该共混物模塑的制品来确定掺合的均匀性。例如,当由共混物模塑的环形制品用作内部流体压力的密封件,所述内部流体压力使得该密封件经受膨胀力时能够保持压力密封,即,不遭受蠕变破坏。

[0012] 已发现的是,使用短碳纤维能够在商业经济型的基础上成功地进行这种熔融共混。经轧制的碳纤维为短碳纤维。所述轧制方法使得在碳纤维制造工艺中得到的长纤维断裂为短纤维。本发明中使用的碳纤维具有优选不大于约 1600 微米,优选不大于约 400 微米的平均长度。

[0013] 一种蠕变阻力的量度是拉伸模量。拉伸模量高表示蠕变阻力高。虽然本发明中使用了短碳纤维,但是拉伸模量却获得了显著的改善。优选地,通过添加碳纤维使得所述含氟聚合物的拉伸模量提高了至少 20%。更优选地,当所述含氟聚合物为全氟聚合物时,所述共混物具有在 23 °C 下至少约 800Mpa 的拉伸模量。

[0014] 在共混工艺中使用的碳纤维优选不进行表面处理,并且所述共聚物优选不经过将在聚合反应期间产生的基本上全部的极性端基转化的处理,即,为原生态聚合物。因此,所述含氟聚合物优选包含至少约 10 个原生态聚合物的极性端基 / 10^6 个碳原子。

[0015] 本发明的方法取得了最好的结果,例如在比正常温度更高的温度,即比可熔融制造的含氟聚合物的标准压塑温度高至少 20 °C 的温度下,进行含氟聚合物和碳纤维共混物的熔融制造时,拉伸模量和最大蠕变阻力得到大幅提高。所述标准压塑温度在本文后面的内容进行了更详细的描述。

[0016] 本发明的另一个实施方案是组合物,所述组合物包含具有不大于约 7g/10min 的 MFR 的聚合物基体和分散于所述基体中的 15-35 重量%的经轧制的碳纤维。所述碳纤维的特征还可在于如上所述的纤维长度并且不进行表面处理。所述含氟聚合物的特征还可在于如上所述的 MFR 并且存在原生态聚合物的极性端基。所述组合物的特征还可在于上述拉伸模量的改善。

[0017] 发明详述

[0018] 针对本发明中使用的可熔融制造的含氟聚合物聚合物,它们一般将分为两类:全氟聚合物,其中键和到组成聚合物主链的碳原子上的一价原子全部为氟原子;和氢氟聚合物,其中除了氟一价原子之外,氢也可以键和到组成聚合物主链的碳原子上。聚合物端基,即终止聚合物主链(链)的基团中可以存在其它原子。本发明中使用的含氟聚合物为含氟塑料,而不是含氟弹性体。

[0019] 含氟聚合物的实例为全氟聚合物,所述全氟聚合物包括四氟乙烯 (TFE) 与一种或多种可聚合的全氟化共聚单体的共聚物,所述全氟化共聚单体诸如具有 3 至 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),其中所述直链或支链的烷基包含1至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)。能够使用多种PAVE单体来制备共聚物,例如TFE/全氟(甲基乙烯基醚)/全氟(丙基乙烯基醚)共聚物,有时制造商称其为MFA。优选的全氟聚合物为TFE/HFP共聚物,其中HFP含量为约5-17重量%,更优选地为TFE/HFP/PAVE,例如PEVE或PPVE,其中HFP含量为约5-17重量%,PAVE含量(优选地PEVE)为约0.2至4重量%,余量为TFE,以使共聚物总计为100重量%。无论是否存在第三个共聚单体,TFE/HFP共聚物通常都称为FEP。TFE/PAVE共聚物通常称为PFA,其含有至少约2重量%的PAVE(包括当PAVE为PPVE或PEVE时),并且通常含有约2-15重量%PAVE。当PAVE含有PMVE时,组成为约0.5-13重量%的全氟代(甲基乙烯基醚)和约0.5-3重量%的PPVE,达到总计100重量%的剩余部分为TFE,并且如上所述可称为MFA。优选的全氟聚合物为PFA和FEP。

[0020] 针对本发明中能够使用的氢氟烃聚合物,这些聚合物的聚合物链中具有重复的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-$ 单元并且优选具有重复的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 单元。此类聚合物包含至少35重量%的氟。氢氟聚合物的实例包括偏二氟乙烯聚合物(PVDF)的共聚物、THV聚合物和ETFE,所述THV聚合物为TFE、HFP和偏二氟乙烯的共聚物,所述ETFE为乙烯和TFE的共聚物。ETFE通常包含衍生自至少一种其它单体的单元,所述其它单体诸如全氟丁基乙烯($\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_4\text{F}_9)$ 或PFBE)、六氟异丁烯($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$)或HFIB)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、或六氟丙烯(HFP)。这第三种单体,即第三单体的存在量按乙烯和TFE的总摩尔量计为0.1-10摩尔%。乙烯与TFE的摩尔比在约30:70至70:30的范围内,优选为约35:65至65:35,并且更优选为约40:60至60:40。ETFE聚合物在美国专利3,624,250、4,123,602、4,513,129、和4,677,175中进行了描述。

[0021] 本发明中使用的含氟聚合物具有在聚合反应期间由所用的引发剂、链转移剂和/或铵缓冲液产生的极性端基。与由最常规的端基稳定化学处理中生成的非极性稳定端基相反的是,这些端基是极性的,湿热处理生成 $-\text{CF}_2\text{H}$ 端基并且氟化作用生成 $-\text{CF}_3$ 端基。所述极性端基的特征在于其中的一种或更多种为离子或者能够形成氢键并且不包含碳/卤键,极性端基的实例为羧酸($-\text{COOH}$)和它们的衍生物,例如酯($-\text{COCH}_3$)、酰胺($-\text{CONH}_2$)和酸的氟化物($-\text{COF}$)、醇($-\text{CH}_2\text{OH}$)、和乙烯基($-\text{CF} = \text{CF}_2$)。极性端基的存在促进碳纤维向含氟聚合物中分散并且为所得的共混物提供了改善的拉伸模量。

[0022] 优选地,每 10^6 个碳原子存在至少约20个原生态聚合物的极性端基。优选的端基为 $-\text{COOH}$ 。优选地,所述含氟聚合物包含至少10个 $-\text{COOH}$ 端基/ 10^6 个碳原子,更优选地,包含至少20个 $-\text{COOH}$ 端基/ 10^6 个碳原子。通过将含氟聚合物与氟接触,含氟聚合物端基的稳定性通常将基本上全部原生态端基转化为 $-\text{CF}_3$ 稳定端基。美国专利4,626,587(Morgan和Sloan)公开了对FEP氟处理的效果。表III显示出了三种FEP聚合物氟化的结果,每种所述FEP聚合物都具有大的 $-\text{CF} = \text{CF}_2$ 端基群,并且一种具有大的 $-\text{COOH}$ 端基群,其中 $-\text{CF} = \text{CF}_2$ 端基群大幅地减少并且51个 $-\text{COOH}$ 端基(单体)减少至7个。美国专利4,743,658(Imbalzano和Kerbow)公开了对PFA的氟化处理,所述PFA具有至少80个(合计)下列端基/ 10^6 个碳原子: $-\text{COF}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、和 $-\text{CONH}_2$,所述端基减少至不超过6个端基/ 10^6 个碳原子。美国专利3,085,083(Schreyer)公开了湿热处理FEP从而将不稳定的端基转化

为稳定的 $-\text{CF}_2\text{H}$ 端基。Schreye 中的表 1 还公开了 FEP 与氨的反应,所述反应导致 $-\text{COOH}$ 端基几乎消失。可通过不受制于端基处理的含氟聚合物,例如 PFA 或者通过将不稳定端基不完全转化为 $-\text{CF}_3$ 稳定端基的氟处理来得到本发明中使用的含氟聚合物所期望的端基群。如果不经氟处理,则使 FEP 经湿热处理,并且也可不完全地进行该处理从而保留原生态聚合物的极性端基。

[0023] 本发明中使用的含氟聚合物是可熔融制造的,即,它们可通过诸如挤出和注塑的常规模塑技术进行熔融加工来形成表现出韧性的制品从而使它们可用。由所述具有高分子量的含氟聚合物产生的韧性使其形成具有低熔体流动速率 (MFR) 的熔体。因此,本发明中使用的含氟聚合物的 MFR 不大于约 $7\text{g}/10\text{min}$ 。根据 ASTM D-1238-94a 和美国专利 4,380,618 中公开的下列详细条件,在树脂的标准温度下(参见实例 ASTM D 2116-91a 和 ASTM D 3307-93,所述实例可应用于最常规的可熔融制造的含氟聚合物 (FEP 和 PFA),两者均限定 Plastometer[®] 中的树脂熔融温度为 372°C) 和 ASTM D 3159 对 ETFE 限定的 297°C 下测量 MFR。因此,MFR 是通过 Plastometer[®] 的孔口挤出熔融聚合物的速率,单位为 $\text{g}/10\text{min}$ 。优选地,本发明中使用的含氟聚合物的 MFR 为不大于约 $4\text{g}/10\text{min}$,并且更优选为不大于约 $3\text{g}/10\text{min}$ 。对于每个这些最大 MFR 而言,优选的是 MFR 为至少 $0.5\text{g}/10\text{min}$,更优选为至少 $1\text{g}/10\text{min}$ 。

[0024] 因为低 MFR 由于其高熔融粘度而难以熔融制造,所以将大多数含氟聚合物制造成具有较高的 MFR 从而有利于熔融制造。本发明要求将低 MFR 含氟聚合物与经轧制的碳纤维结合使用,从而在室温和高温下均能达到高蠕变阻力所需的高拉伸模量。在 23°C 下,低 MFR 的含氟聚合物的拉伸模量通常为不大于约 600MPa 。

[0025] 添加到含氟聚合物的碳纤维包括衍生自碳化有机丝材料的 PAN 基碳纤维和沥青基碳纤维,即,衍生自沥青纤维纺丝的纤维。优选地,所述碳纤维在 23°C 下具有至少约 150GPa (21750000psi) 的高拉伸模量,在 23°C 下优选至少约 400GPa 。优选地,所述碳纤维的直径为约 5-15 微米并且所述短纤维的长度为可由碳纤维制造商轧制而获得的长度,所述碳纤维作为经轧制的碳纤维进行出售。优选地,所述碳纤维具有不大于约 300 微米的平均长度,更优选不大于约 200 微米。所述碳纤维的平均纤维长度由制造商/供应商通过在放大下对纤维的长度进行测量来测定。所述碳纤维不进行表面处理。因此,所述纤维不进行表面涂覆,例如上浆和其它表面处理,所述处理通过氧化或卤化从而改变了碳纤维表面的化学性质。

[0026] 优选地,所述碳纤维与含氟聚合物共混物中碳纤维的含量按碳纤维和含氟聚合物的合并重量计为约 15-30%,更优选为约 18-28 重量%。

[0027] 通过将含氟聚合物和碳纤维分别向具有混合能力的挤出机进料能够简单地将碳纤维与含氟聚合物共混。该挤出机可为双螺杆挤出机或单螺杆挤出机,其中所述挤出机螺杆具有混合部件。所述含氟聚合物可为粉末形式或已在先挤出的粒料形式,其中将所述挤出物熔融切割成粒料形式。可将所述碳纤维定量进入挤出机混合部件的上游从而获得所得的熔融共混物中所期望的浓度。优选地,将所述碳纤维强制进料至挤出机筒中,即,在压力下通过螺旋输送机将碳纤维进料到挤出机筒的内部之中。熔融的含氟聚合物与添加的碳纤维的混合实现了所述碳纤维在得到的含氟聚合物基体中的均匀分散。通常,将所述熔融共混物挤出并熔融切割从而获得能够用于最终的熔融制造的粒料,所述熔融制造常常通过注

塑进行。

[0028] 得到的模制品具有高拉伸模量,所述高拉伸模量证实了碳纤维均匀地分散于含氟聚合物熔体中。在 23℃下,当所述含氟聚合物为全氟聚合物时,所述拉伸模量优选为至少 800MPa。在含氟聚合物形成基体的高温下,拉伸模量优选至少为在 23℃下拉伸模量的 25%。就 PFA 而言,测量的高温为 200℃。

[0029] 已发现,模塑温度影响了给予含氟聚合物和碳纤维共混物特性的改善。令人惊讶的是,当模塑温度大于将含氟聚合物自身用于制造拉伸测试样品的标准压塑温度时,所述特性的改善显著地增大。每种含氟聚合物的标准压塑温度是不同的,其为最佳的模塑温度,即,能够取得最佳的拉伸测试结果,并且在 ASTM 规范中对于具体含氟聚合物的标准压塑温度进行了如下公开:

	含氟聚合物	ASTM 规范	压塑温度℃
[0030]	PFA	D 3307	380
	FEP	D 2116	325
	ETFE	D 3159	300

[0031] 其它可熔融制造的含氟聚合物的压塑温度存在于它们相应的 ASTM 规范中。已发现,当熔融制造(模塑)温度,即熔融温度比标准压塑温度高至少 20℃时,至少在拉伸模量上的改善将比含氟聚合物自身的拉伸模量至少高 50%。因此,就 PFA 而言,优选的模塑(熔融)温度为至少 400℃,但却不能高到发生聚合物降解。PFA 能够在约 420℃的熔融温度下进行模塑而不发生聚合物降解。

实施例

[0032] 在 23℃下,如 ASTM D 3307 中所述测量压塑测试样品的拉伸模量,不同的是,不在 ASTM 规范中公开的 380℃的压塑模制温度下进行具体的拉伸测试样品制备,而是在 420℃下进行。

[0033] 该实施例中使用的含氟聚合物为包含约 3.5 重量%的 PPVE 和 MFR 为 2g/10min 以及每 10⁶ 个碳原子的具有下列端基群的 PFA:3 个 -COF,16 个 -CONH₂,和 61 个 -COOH(作为单体和二聚体)。该 PFA 为粒料形态,所述粒料的平均粒度为:直径为 2.5mm 和长度为 2.5mm 并且在 23℃下表现出的拉伸模量为 578MPa,在 200℃下为 37MPa。

[0034] 该实施例中使用的碳纤维为经轧制的碳纤维,不进行表面处理,并且平均直径为约 7 微米,平均长度为约 94 微米,拉伸模量为 228GPa(33,100,000psi)。

[0035] 共混物的拉伸模量在 23℃下为 966MPa,并且在 200℃下为 311.5MPa。23℃下的拉伸模量提高了 67%。

[0036] 为了以便于注塑进料的形态制备共混物,将 PFA 粒料进料到双螺杆挤出机然后该挤出机内达到约 370℃的熔融温度。使用螺旋挤出机将碳纤维进料,将碳纤维推入到挤出机筒内并且与通过螺旋挤出机推入到混合部件内的含氟聚合物进行接触,其中经轧制的碳纤维均匀分散于 PFA 基体内。将冷却的挤出物切成直径为 2.5mm 和长度为 2.5mm 的粒料。控制向挤出机中 PFA 和碳纤维的进料速率,从而获得碳纤维的含量按碳纤维和 PFA 的合并重量计为 26 重量%的 PFA。共混物的 MFR 为 0.65g/10min。

[0037] 当使用平均长度大于 2mm 的短切碳纤维进行这种熔融共混时,在切割前挤出的股线断裂表明碳纤维没有与含氟聚合物均匀共混,妨碍了共混物形成用于在注塑机中进料的均匀形状的粒料。在使用熔融共混物填充的模具不一致的情况下,可获得难于注入模具的粒料。

[0038] 在 420℃ 的熔融温度下,将粒料注塑为环形然后该形状在环必须为了保持其内部压力而抗蠕变的条件下经受住内部流体压力,则注塑是成功的。相反,当同样在 420℃ 下将 MFR 为 14g/10min 的 PFA 与相同的碳纤维以相同的方式和相同的量共混并模制成环时,所得的环未能保持内部压力,其表现为加压流体从环的边缘渗漏。当在 380℃ 的温度下注塑由包含 2 MFR PFA 的共混物制成的环时,该环未能保持相同的内部压力。