[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 27/18 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680043011.1

[43] 公开日 2008 年 11 月 19 日

[11] 公开号 CN 101309963A

[22] 申请日 2006.11.16
[21] 申请号 200680043011.1
[30] 优先权
[32] 2005.11.18 [33] US [31] 60/738,351
[86] 国际申请 PCT/US2006/044759 2006.11.16
[87] 国际公布 WO2007/061885 英 2007.5.31
[85] 进入国家阶段日期 2008.5.16
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 H·E·布奇 S·K·文卡塔拉曼 R·M·阿坦
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林 段家荣
权利要求书 1 页 说明书 48 页

[54] 发明名称

氟聚合物组合物

[57] 摘要

提供了非熔体可流动聚四氟乙烯(PTFE)和熔体可成型全氟聚合物的熔体混合组合物，该组合物在熔融状态下在提高剪切速率时显示触变性并且基于该 PTFE 和该全氟聚合物的总重量，甚至在 PTFE 浓度远远超过 4wt%时，仍显示高的断裂伸长率，例如高达至少 30wt% PTFE 时，断裂伸长率至少 200%，该组合物还显示该 PTFE 的亚微米级颗粒分散在该熔体可成型全氟聚合物的连续相中的结构。

1. 包含非熔体可流动聚四氟乙烯和熔体可成型全氟聚合物的熔体混合组合物，所述聚四氟乙烯至少占所述聚四氟乙烯和所述熔体可成型全氟聚合物的总重量的大约4wt%，所述组合物当在熔融状态下经历提高的剪切时，显示触变性。

2. 权利要求1的熔体混合组合物，其中所述触变性的特征在于当将施加到呈熔融状态的所述组合物上的剪切速率从大约$10s^{-1}$提高到大约$100s^{-1}$时熔体粘度降低，该降低率比在相同剪切速率下该熔体可成型全氟聚合物本身的熔体粘度降低率大至少大约10%，所述熔体粘度由毛细管流变仪方法测定。

3. 权利要求2的熔体混合组合物，其中所述降低率是至少100%。

4. 权利要求1的熔体混合组合物，其显示至少与所述熔体可成型全氟聚合物本身一样高的断裂伸长率。

5. 权利要求4的熔体混合组合物，其中对于其中所述聚四氟乙烯至少占所述聚四氟乙烯和所述熔体可成型全氟聚合物总重量的至多大约15wt%的所述组合物，存在所述断裂伸长率。

6. 权利要求5的熔体混合组合物，其中所述断裂伸长率是至少250%。

7. 权利要求1的熔体混合组合物，其中基于所述聚四氟乙烯和所述熔体可成型全氟聚合物的总重量，所述聚四氟乙烯占高达大约75wt%。

8. 熔体混合组合物，包含：含非熔体可流动聚四氟乙烯的亚微米级颗粒在含熔体可成型全氟聚合物的连续相中的分散体，所述分散体当在熔融状态下经历提高的剪切时显示触变性。

9. 权利要求8的组合物，其中所述触变性的特征在于当将施加到呈熔融状态的所述组合物上的剪切速率从大约$10s^{-1}$提高到大约$100s^{-1}$时熔体粘度降低，该降低率比在相同剪切速率下该熔体可成型全氟聚合物本身的熔体粘度降低率大至少大约10%，所述熔体粘度由毛细管流变仪方法测定。

10. 权利要求 8 的熔体混合组合物，其显示至少与所述熔体可成型全氟聚合物本身一样高的断裂伸长率。

氟聚合物组合物

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及聚四氟乙烯及其它全氟聚合物的氟聚合物组合物。

2. 相关技术的描述

US 2004/0242783 A1公开了四氟乙烯/六氟丙烯共聚物（通常称作FEP）和聚四氟乙烯（PTFE）的共混物，该PTFE在线的熔体压延挤出涂覆期间赋予减少的锥破坏的改进的挤出性能。该共混物的PTFE含量据公开为0.03-2重量份，基于100重量份所述共聚物。当PTFE的量大于2重量份时，公开了两种不利结果：该共混物的熔体粘度显著增加和模制品倾向于变脆[0027]。这些是与将填料添加到聚合物中相同的影响，只是在将PTFE添加到FEP中的情况下，即使将少量PTFE添加到FEP中仍产生该不利影响。

发明内容

本发明包括以下发现：以比2重量份/100重量份全氟聚合物大得多的量含PTFE的所述熔体可成型全氟聚合物具有为熔体成型所希望的粘度并且不会变脆。根据一个实施方案，本发明是包含非熔体可流动聚四氟乙烯（PTFE）和熔体可成型（fabricable）全氟聚合物的熔体混合组合物，所述PTFE占所述PTFE和所述熔体可成型全氟聚合物的总重量的至少4wt%，所述组合物当在熔融状态下经历提高的剪切时，显示触变性。因此，本发明的组合物在提高剪切速率时显示降低的熔体粘度。在熔体成型所涉及的熔体混合中使用的剪切条件下，所述组合物的熔体粘度变得足够低而使该组合物能够被熔体成型，尽管PTFE是熔体不可流动的，即该PTFE在熔融状态下具有如此高的粘度以致它不会流动并因此不可熔体加工。优选地，这种触变性的特征在于当将施加到呈熔体分散的优选这些组合物上的剪切速率从大约$10s^{-1}$提高到大约$100s^{-1}$时熔体粘度降低，该降低率比在相同剪切速率下该熔体可成型全氟聚合物本身的熔体粘度降低率大至少大约10%，优选至少大约100%，该熔体粘度由本文稍后描述的毛细管流变仪方法测定。由非熔体可流动PTFE赋予该全氟聚合

物的触变性是令人意外的结果并且对于高的PTFE含量，例如高达大约65wt%，甚至高达大约75wt%，存在那种触变性，基于该PTFE和熔体可成型全氟聚合物的总重量。

本发明组合物的熔体可成型全氟聚合物组分为该组合物赋予熔体可成型性。因此，该组合物是可通过如挤出和注塑的方法熔体成型的以形成强、韧的产品。这种强度和韧性的一些标志是在此公开的组合物的拉伸和挠曲性能。

本发明组合物不是脆性的事实由它显示高断裂伸长率的事实证明。优选地，基于PTFE和全氟聚合物的总重量，在该组合物中存在高达至少大约30wt% PTFE下，其断裂伸长率是至少大约200%，更优选至少大约250%。最优选地，该组合物显示至少与该熔体可成型全氟聚合物本身一样高的断裂伸长率，这表明PTFE的存在不使该组合物变脆。这种影响延伸到远远超过该组合物的4wt% PTFE含量，优选至少到高达大约15wt% PTFE，基于该PTFE和熔体可成型全氟聚合物的总重量。本发明的组合物还显示表明该组合物中的PTFE是增强该组合物，而不是充当填料的性能。例如，拉伸强度和断裂伸长率都可以比该熔体可成型全氟聚合物本身大。本发明组合物不是脆性的另一个标志起因于其显示至少500个循环，优选至少1000个循环的MIT挠曲寿命，即重复不间断地将由该组合物制成的薄膜通过MIT挠曲寿命试验程序弯曲在它本身上。优选地，该组合物的MIT挠曲寿命至少与该全氟聚合物本身一样大。本发明这一实施方案的熔体混合组合物可以认为是PTFE和全氟聚合物组分的熔体混合物。

根据另一个实施方案，本发明是熔体混合组合物，其包含：含非熔体可流动聚四氟乙烯（PTFE）的亚微米级颗粒在含熔体可成型全氟聚合物的连续相中的分散体，所述分散体当在熔融状态下经历提高的剪切时显示触变性。是熔体可流动全氟聚合物的连续相由该熔体混合组合物的熔体可成型性证实。由该组合物模塑的制品是透明到半透明的，而不像由PTFE模塑的制品那样是不透明的。

上面描述的非脆性和触变性属性都认为起因于这种新型分散体/连续相结构，其中该PTFE以此种小颗粒尺寸存在于该全氟聚合物连续相内。这种新型结构在包含小于4wt% PTFE的组合物中存在，但是这是优选的最低量。例如，熔体混合分散体组合物可以包含低到大约0.1wt%

PTFE，基于PTFE和全氟聚合物的总重量，并且对于基于该PTFE和全氟聚合物的总重量大于大约50wt%，例如高达大约65wt% PTFE，甚至高达大约75wt%的PTFE量，可以存在该分散结构，原因在于该PTFE颗粒的小尺寸。适用于本发明首先提及的实施方案的所有触变性、断裂伸长率、拉伸强度和MIT挠曲寿命参数也适用于这一实施方案。

本发明组合物的熔体混合性质是指优选已经加热到该PTFE和全氟聚合物都熔融的状态然后使该熔融物质经历该两种聚合物混合在一起的处理，例如可以在挤出或注塑的典型的熔体成型方法中进行。在挤出的情况下，挤出、熔体混合的产物可以是模塑粒料，以便进一步熔体成型成最终产品。因此，本发明的组合物可以呈由熔体成型方法形成的任何形式，例如模塑粒料形式或最终产品形式。

令人惊讶的是，本发明组合物可以包含比2/100重量份多得多的PTFE并且显示上述性能，这指示熔体可成型性和不存在脆性。US 2004/0242783 A1公开了使用多螺杆捏和机以图将少量PTFE均匀地分散在FEP中[0029]和使用预混合以改进PTFE的分散度[0042]，这表明通过多螺杆捏和机本身达到的分散是不充分的。在'783的实施例1中，将PTFE和共聚物的粉末混合在一起，接着在双螺杆挤出机中捏合以制备模塑粒料，然后使用单螺杆挤出机将该粒料熔体压延挤出，作为涂层挤出到线路上。用于预混合的PTFE粉末具有450微米的平均颗粒尺寸。FEP的颗粒尺寸在实施例1中没有公开，但是公开了获得这种共聚物的水性乳液聚合。通过凝结从乳液聚合回收该共聚物，这提供干粉末颗粒，该粉末颗粒是该乳液的FEP颗粒的附聚物。该乳液的FEP颗粒是初级颗粒（一次颗粒(primary particles)），其平均颗粒尺寸是亚微米级的以致处于乳液状态。该初级颗粒的附聚物是次级颗粒（二次颗粒(secondary particles)），该次级颗粒的直径通常比该初级颗粒大数百倍。用于该实施例的450微米PTFE细粉末颗粒是次级颗粒。因此，在实施例1中，将FEP和PTFE的次级颗粒预混合，然后在双螺杆挤出机中捏合。

本发明的熔体混合组合物（其中PTFE分散在熔体可成型全氟聚合物的连续相中）的新型结构如下获得：对PTFE的亚微米级颗粒和熔体可成型全氟聚合物的混合物实施熔体混合。因此，这些聚合物作为初级颗粒的混合物，而不是次级颗粒的混合物存在。这一混合物可以通过在全氟聚合物颗粒内部提供PTFE初级颗粒，即以核/壳型聚合物形式获得。或

者，可以将每种聚合物以水性分散体形式提供，例如由制备它们中每一种的水性分散聚合方法提供，接着将这些分散体混合在一起以形式每种聚合物的初级颗粒的混合物。核/壳型聚合物是优选的，这两种聚合物的更紧密和熔融全氟聚合物将颗粒集成在一起的能力，而不必克服该熔体可成型全氟聚合物和PTFE之间的不相容性。因此，熔体混合将初级颗粒的已经存在的混合物转化成本发明的组合物，不管视为如上所述的熔体混合物或分散体。

发明详述

在下文中将单独地描述本发明熔体混合组合物的PTFE和熔体可成型全氟聚合物组分，有时将正在供给熔体混合组合物的它们称为核（芯）/壳型聚合物。 然而，聚合物组分的这种描述也适用于将这些聚合物从单独来源供给熔体混合组合物，例如从核/壳型聚合物（PTFE核/全氟聚合物壳）和单独供应的全氟聚合物的结合物或从单独供应的PTFE和全氟聚合物供给该熔体混合组合物。

对于PTFE组分，PTFE的非熔体可流动性也可以通过高的熔体蠕变粘度，有时称作比熔体粘度表征，这包括在已知的拉伸应力下测量PTFE的熔融狭条的伸长率30min.，如依照美国专利6,841,594进一步描述的那样，参见美国专利3,819,594的比熔体粘度测量程序。在这一试验中，将根据该试验程序制得的熔融狭条维持在负荷下30min.，然后开始熔体蠕变粘度的测量，然后在下一个30分钟的施加负荷期间进行这种测量。PTFE优选具有至少大约1×10^{6}Pa·s，更优选至少大约1×10^{7}Pa•s，最优选至少大约1×10^{8}Pa•s的熔体蠕变粘度，都在380℃测量。这种温度远远超过PTFE的分别为大约343℃和327℃的第一和第二熔融温度。PTFE核的非熔体可流动性和熔体可成型全氟聚合物壳的熔体可流动性之间的差异可从ASTM D 1238-94a的熔体流动速率（MFR）试验程序表现出来。在这一程序中，通过全氟聚合物在规定负荷下在规定温度（通常372℃）下流过限定孔的速率（g/10min.）测定MFR。用于本发明的PTFE没有熔体流动（MFR 0）。存在于核/壳型聚合物的核中的PTFE的高熔体蠕变粘度还意味着PTFE是可烧结的，即该PTFE的未被模具支撑（自立）的模制品可以被加热到大于该PTFE的熔点以使该PTFE颗粒聚结而该模制品不会流动而损失其形状。用于本发明的PTFE还通常通过标准比重（SSG）

表征，它是按规定方式制备的PTFE试样在空气中的重量与在23℃下等体积水的重量的比值，如美国专利4,036,802和ASTM D 4894-94进一步描述的那样。SSG越低，PTFE的分子量越高。ASTM D-4894-94中公开的试样制备程序包括将试验样品压缩模塑，从模具中取出该压缩模塑的试验样品，并在空气中（即自立）在380℃下将该试样烧结。PTFE的非熔体可流动性使这种烧结能够进行而该试验样品不会损失其压缩模塑的形状和尺寸。

PTFE可以是分别由悬浮液或水性分散体聚合制得的颗粒型或细粉末型PTFE。该PTFE可以是四氟乙烯的均聚物或其与少量共聚单体例如六氟丙烯或全氟（烷基乙烯基醚）的共聚物，优选其中烷基含有1-5个碳原子，所述共聚单体改进该TFE的可烧结性，以获得与TFE均聚物相比如降低的渗透率和更大的挠曲寿命的改进。这类PTFE有时称为改性PTFE。改性PTFE的实例在美国专利3,142,665、3,819,594和6,870,020中进行了公开。为简单起见并且因为改性PTFE显示PTFE均聚物的相同的非熔体流动、高熔体蠕变粘度，所以这类PTFE包括在本文所使用的术语聚四氟乙烯或PTFE中。

用于本发明的非熔体可流动PTFE将与低分子量PTFE不同，后者由于其低的分子量而具有熔体可流动性但不是熔体可成型性。这种熔体可流动PTFE（其具有可通过ASTM D 1238-94a测量的MFR）如下获得：在阻止非常长的聚合物链形成的条件下直接聚合，或非熔体可流动PTFE的辐射降解。此种熔体可流动PTFE通常称作PTFE超细粉。它不视为熔体可成型的，因为由该熔体模塑的制品由于极端的脆性而是无用的。由于其低的分子量（相对于非熔体可流动PTFE），所以它没有强度。PTFE超细粉的挤出长丝如此脆以致它在弯曲时断裂。

对于本发明熔体混合组合物的熔体可成型全氟聚合物组分，如通过全氟聚合物中的前缀"per（全）"指示的那样，与构成该聚合物的碳原子键接的一价原子都是氟原子。其它原子可以存在于聚合物端基（即将该聚合物链封端的基团）中。全氟聚合物是全氟塑料，不是全氟弹性体。

如果将非熔体可流动PTFE和熔体可成型全氟聚合物本发明的作为核/壳型聚合物的熔体混合组合物，则PTFE形成核，全氟聚合物形成壳。

用于本发明的全氟聚合物的熔体流动速率（MFR）可以广泛地变化，这取决于PTFE的比例，核/壳型聚合物或熔体混合组合物所希望的熔体

成型技术，视情况而定，和熔体成型制品所需的性能。因此，熔体可成型全氟聚合物的MFR可以为大约0.1-500g/10min，但是通常将优选为大约0.5-100g/10min，更优选0.5-50g/10min，该MFR根据ASTM D-1238-94a并遵循U.S.专利4,952,630中公开的详细条件，在对于树脂标准的温度下测量（参见例如ASTM D 2116-91 a和ASTM D 3307-93，它们适用于最常用的熔体可成型全氟聚合物，两者都规定372℃为Plastometer®中的树脂熔融温度）。在所测量的时间量中从Plastometer®挤出的聚合物的量根据ASTM D 1238-94a的表2以g/10min.为单位报道。如果全氟聚合物作为核/壳型聚合物的壳存在，则该壳中的全氟聚合物的MFR如下测定：使用与形成壳所用的相同配方和聚合条件将用来形成全氟聚合物的全氟单体单独地聚合，以获得可以用于MFR测定的全氟聚合物。全氟聚合物的MFR越高，当该聚合物经历NFPA-255燃烧试验时产生烟雾的倾向越大，因此不能通过此种试验。该壳可以具有高的MFR，例如大于20g/10min，而由该核/壳型聚合物或单独供应的PTFE和全氟聚合物组分熔体成型的制品不会不通过该NFPA-255燃烧试验，因为在PTFE（尤其作为在全氟聚合物连续相中分散的亚微米级颗粒）存在下，由该熔体混合组合物模塑的制品不流动，并因此，不滴下而引起冒烟。

即使当核/壳型聚合物显示0g/10min的MFR时，即当通过ASTM D 1238-94a在对于熔体可成型全氟聚合物是标准的温度下测量时不存在聚合物的流动，该核/壳型聚合物仍可以是熔体可成型的。由该核/壳型聚合物和由单独供应的PTFE和全氟聚合物组分的混合物（作为亚微米级颗粒）当经历与熔体成型有关的较高剪切时显示的触变性使熔体混合和熔体成型能够进行。

本发明熔体混合组合物的熔体可成型性也可以通过它们的熔体可流动性表征，该熔体可流动性使熔体成型能够进行。在这一方面，这些组合物优选具有不多于大约5×10^5Pa•s，更优选不多于大约1×10^5Pa•s，最优选不多于大约5×10^4Pa•s的熔体粘度，都在100s-1的剪切速率和大约350℃-400℃的熔融温度下测得。除非另有说明，本文公开的熔体粘度的测定是通过用施加到聚合物熔体上的剪切应力除以施加到该聚合物熔体上的剪切速率，如由Woodhead Publishing（1996）出版的F.N.Cogswell,PolymerMelt Rheology,A Guide for Industrial Practice第31页公开的那样。实际上，简单地通过从用来测定剪切速率和剪切应力的

计算机配套流变仪上读取来获得等效熔体粘度。熔体可成型全氟聚合物本身的熔体粘度满足达到聚合物混合物的上述熔体粘度。全氟聚合物组分本身的熔体粘度也可以通过上述熔体粘度表征。

可以用于核/壳型聚合物的聚合物的壳或用作单独供应的聚合物的熔体可成型全氟聚合物的实例包括四氟乙烯（TFE）与一种或多种可聚合全氟化共聚单体的共聚物，例如含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），其中线性或支化烷基含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（丁基乙烯醚）（PBVE）。该共聚物可以使用数种PAVE单体制备，例如TFE/全氟（甲基乙烯基醚）/全氟（丙基乙烯基醚）共聚物，有时被制造商称作MFA。优选的全氟聚合物是TFE/HFP共聚物，其中HFP含量为大约5-17wt%，更优选TFE/HFP/PAVE例如PEVE或PPVE，其中HFP含量为大约5-17wt%，PAVE含量，优选PEVE为大约0.2-4wt%，余量是TFE，达到该共聚物的总100wt%。TFE/HFP共聚物（不论是否存在第三共聚单体）通常称为FEP。TFE/PAVE共聚物（通常称为PFA）具有至少大约2wt% PAVE，包括当PAVE是PPVE或PEVE时，通常将含有大约2-15wt% PAVE。当PAVE包括PMVE时，该组合物是大约0.5-13wt%全氟（甲基乙烯基醚）和大约0.5-3wt% PPVE（加到总100wt%的剩余部分是TFE）并且如上所述，可以称为MFA。相对于PTFE的高熔体蠕变粘度，这些共聚物的低熔体粘度为该全氟聚合物对于其熔体可成型性提供熔体可流动性，并且该全氟聚合物组合物本身为由该全氟聚合物成型的制品的实际应用提供所要求的强度。可通过熔体粘度和MFR表征的熔体可成型全氟聚合物和可通过熔体蠕变粘度和SSG表征的非熔体可流动PTFE之间的熔体流动差异较大。熔体可成型全氟聚合物不能通过熔体蠕变粘度或SSG表征。在熔体蠕变粘度试验中，熔融全氟聚合物的狭条在负荷下在380℃下在30分钟初始加热期间熔融，流动并断裂，所以在第二次30分钟加热期间不存在保留下来用于熔体蠕变测定的狭条。在该SSG试验中，试样（聚合物）在380℃加热（非熔体可流动PTFE的烧结）期间熔融并流动，破坏用于SSG测定的试样的完整性。当然，用于本发明的PTFE的非熔体可流动性使熔体蠕变粘度和SSG测定能够对此种PTFE进行。

核/壳型聚合物和熔体可成型全氟聚合物本身的全氟聚合物共聚单体含量如下测定：根据美国专利4,380,618中公开的对于其中公开的特定氟单体（HFP和PPVE）的程序对由该核/壳型聚合物颗粒制成的压缩塑模薄膜进行红外线分析。其它氟单体的分析程序在该文献中基于含此类其它氟单体的聚合物进行了公开。例如，PEVE的红外线分析在美国专利5,677,404中进行了公开。使得该全氟聚合物壳组成具有可从制备该全氟聚合物本身的共聚合预测的组成。然而，用于本发明的核/壳型聚合物的全氟聚合物组成基于整个核/壳型聚合物来测定。通过将被消耗而用来制造PTFE核的TFE的重量计算该壳的组成。除核/壳型聚合物的TFE以外的全氟单体含量基于该核/壳型聚合物中TFE和全氟单体的总重量优选至少1.5wt%，但是在该壳中加以浓缩。当将全氟聚合物单独供给熔体混合组合物时（即不作为核/壳型聚合物），该组合物的全氟聚合物含量是用来形成熔体混合组合物的全氟聚合物组分的wt%，基于用来形成该组合物的PTFE和全氟聚合物组分的总重量。

该聚合物的非熔体可流动PTFE核和熔体可成型全氟聚合物壳的结合得到也是熔体可成型的核/壳型聚合物。虽然非熔体可流动PTFE核的存在与全氟聚合物壳的MFR相比可能降低整个聚合物的MFR，并且甚至可能导致不可通过ASTM D 1238-94a测量的MFR，但是当在熔融状态下经历足够剪切时该聚合物显示的触变性使所得熔体共混物能够被熔体成型。这种影响在核/壳组合物的整个范围内延伸。在触变效应明显之前要求至少大约0.1wt% PTFE核。PTFE的最大量优选达到当将该核/壳型聚合物熔体混合（例如在挤出或注塑中进行）时使该核能够是分散相。对于其中将PTFE和全氟聚合物组分单独作为亚微米级颗粒供应的熔体混合组合物，也存在对于核/壳型聚合物观察到的触变性现象，不同之处在于由该核/壳型聚合物获得的触变性比源自单独供应的聚合物的熔体混合组合物大。但不论是哪种情况，当将剪切速率从大约$10s^{-1}$提高到大约$100s^{-1}$时，优选的粘度降低率比全氟聚合物本身的粘度降低率大至少大约100%，更优选至少大约500%。这些剪切速率用术语"大约"表示，原因在于用来测量它们的流变仪的操作的局限性。该流变仪包括变速活塞，该活塞提供熔融聚合物穿过该流变仪孔和各种孔尺寸的体积流量（Q），它的选择提供以下方程式中的半径r：剪切速率（γ）$=4Q/\pi r^3$。采用特定的流变仪，可能难以调节活塞速度和孔尺寸以致获得$10s^{-1}$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，可以操作该流变仪以致剪切速率是$10s^{-1}\pm3s^{-1}$和$100s^{-1}\pm5s^{-1}$。按绝对值计算，本发明核/壳型聚合物的优选的熔体粘度降低量在上面规定的剪切速率下是至少大约200Pa•s，更优选至少大约400Pa•s。

本发明发现的触变性优点延伸到比$100s^{-1}$更高的剪切速率，这使本发明的熔体混合组合物能够在比熔体可成型全氟聚合物本身更快的速率下通过熔体压延挤出加以挤出。或者，在熔体压延挤出中形成的熔体锥可以具有比80-100:1的一般DDR低的压延比（DDR），以改进挤出物的壁厚的同心度，该挤出物例如用作FEP绝缘通信电缆上的外壳，尤其是用于建筑物夹层的那种电缆。DDR是环形模口的横截面积与挤出物，例如刚才描述的夹层电缆外壳的最终形状和尺寸的横截面积的比值。

在上述组成范围内，存在物理性能的各种改进。优选地，基于非熔体可流动聚四氟乙烯和熔体可成型全氟聚合物的总重量，非熔体可流动聚四氟乙烯含量为大约4-50wt%。随着PTFEwt%基于该组合物的PTFE和全氟聚合物组分的总重量从2wt%增加，伸长率和/或拉伸强度提高，这表明通过分散的核颗粒增强了全氟聚合物连续相。这种增强延伸到很多量的PTFE，例如高达20wt% PTFE，更优选高达30wt% PTFE，最优选高达至少40wt% PTFE，其中4wt% PTFE核是优选的最小值，所有百分率基于PTFE和全氟聚合物组分的总重量。或者，可以调节全氟聚合物组合物或其MFR以优化对于高生产率熔体成型或复杂模塑型材的熔体流动，同时仍保持对于想要的特定应用的足够物理性能。例如，对于基于PTFE和全氟聚合物组分的总重量包含高达至少大约30wt% PTFE，优选至少大约40wt% PTFE的组合物，本发明熔体混合组合物的断裂伸长率优选至少200%。该组合物的上述特征适用于当用来为该组合物供应聚合物组分时的核/壳型聚合物，和适用于当单独供应时的这些组分，尽管存在以下事实：核/壳型聚合物通常提供在提高剪切的情况下熔体粘度降低方面的最佳结果和如断裂伸长率和拉伸强度的物理性能。

将核/壳型聚合物或单独供应的PTFE和全氟聚合物组分熔融共混的方法也可以通过有利的性能结果描述，例如该熔体共混物显示当将剪切速率从大约$10s^{-1}$提高到大约$100s^{-1}$时以通过毛细管流变仪方法测定的熔体粘度降低至少大约10%，至少大约100%或至少大约500%为特征的触变性。备选地或与这一触变性结合地，该熔体混合组合物（不论来自核

/壳型聚合物或单独供应的聚合物）优选在核/壳型聚合物的高达至少30wt%是PTFE时，更优选该组合物的至少40wt%是PTFE时显示至少大约200%的伸长率。实施例50公开了对于包含大约75wt% PTFE的组合物的大于200%的伸长率。所得熔体共混物和由其模塑的制品也可以具有上述结构，其中PTFE作为亚微米级颗粒分散在熔体可成型全氟聚合物的连续相中。

可用于本发明的核/壳型聚合物可以通过水性分散体聚合制备。在一个实施方案中，非熔体可流动PTFE核在与形成该壳熔体可成型全氟聚合物的聚合分开的聚合中制备，并且这种核用来为在该核上形成熔体可成型全氟聚合物壳的全氟单体的聚合播种。在另一个实施方案中，原位形成核，接着进行在该核上形成壳的聚合。在这个实施方案中通过TFE的聚合形成非熔体可流动PTFE核。然后，停止向聚合反应器的TFE（和引发剂）进料。允许该聚合反应自己完成，并且向形成壳聚合物的共聚合的转变将取决于正在使用的共聚合体系。例如，可以允许反应器中剩余的TFE被PTFE聚合消耗或排出，并且在任一情况下，然后建立壳聚合物的共聚合体系。或者，建立该壳聚合物的共聚合体系同时维持反应器中的TFE浓度恒定。然后，启动形成该壳的共聚合。共聚单体以及附加的TFE向反应器中的添加将取决于共聚单体。当共聚单体是HFP时，将通常在共聚合反应开始时添加全部量。当共聚单体是PAVE时，它也可以在共聚合反应开始时添加或与共聚合反应的TFE进料共同供给反应器。当将共聚单体的初始进料供给反应器时，可以停止水介质和引发剂加料的搅拌以避免PTFE核的过早凝结。进行形成壳的共聚合以获得所需的壳聚合物的相对量和核/壳型聚合物的颗粒尺寸。

优选通过首先原位形成核，接着进行形成壳的共聚合来形成核/壳型聚合物。这样通过核和壳之间的化学键接提供该壳与核的更好集成，其中壳共聚物充当与其它熔体可成型全氟聚合物（来自其它核/壳型聚合物颗粒或来自独立供应的熔体可成型全氟聚合物）的增容剂，使该共混物的基体能够形成并且该PTFE核颗粒在熔体混合时变得分散，而不会引起可能损害物理性能的在该基体内的破坏。

形成非熔体可流动PTFE核的聚合（不论通过种子聚合、悬浮液或水性分散体聚合或原位）是形成非熔体可流动PTFE的常规聚合。形成壳的聚合也是常规的水性分散体聚合。用于两种聚合的引发剂的实例包括

过硫酸铵、过硫酸钾、双（全氟烷烃羧酸）过氧化物、偶氮化合物、高锰酸盐草酸体系和二琥珀酸过氧化物。用于水性分散体聚合的分散剂的实例包括全氟辛酸铵和全氟烷基乙烷磺酸盐，例如铵盐。

本领域中已知的典型的水性分散体聚合方法包括以下步骤：将水介质预加入搅拌式高压釜，除氧，用TFE加压到预定水平，如果需要的话添加改性共聚单体，搅拌，使该体系达到所需的温度，例如60-100℃，引入引发剂，根据预定的基础添加更多TFE，并调节温度。可以在整个批次期间或仅对该批次的一部分继续进行引发剂添加（在相同或不同速率下）。通常选择没有被设备固定的配方和工作参数以便在整个聚合期间维持温度大致恒定。对于将全氟单体聚合以制备熔体可成型全氟聚合物，遵循这种相同的一般程序，不同之处在于聚合温度和TFE和其它全氟单体的添加顺序将取决于附加的全氟单体的本性。制造熔体可成型全氟聚合物的一般程序的实例在美国专利5,677,404（FEP）和美国专利5,932,673（PFA）中进行了公开。制备核的聚合和制备壳的聚合之间的转变可以改变，如本文实施例中将示出的那样。设置该转变的时机，以获得该核壳聚合物中所需的PTFE核的重量比例。该wt%核可以通过将核的聚合中消耗的TFE的重量与壳的聚合中消耗的全氟单体例如TFE加上HFP或全氟（烷基乙烯基醚）的重量进行比较确定。

核/壳型聚合物或单独聚合的PTFE或熔体可成型的全氟聚合物的颗粒尺寸是足够小的以致聚合物颗粒在水介质中保持分散直到聚合反应完成，于是可以故意地通过如提高在聚合期间施加的搅拌的常规方法或通过添加电解质将该分散的核/壳型聚合物颗粒凝结。或者，可以通过冷冻/解冻方法进行该凝结，例如美国专利5,708,131（Morgan）中公开的那样。

通常，当通过ASTM D 4464的激光散射方法测定时，实施例中的平均按聚合的聚合物颗粒尺寸（直径），称为RDPS（原始分散体颗粒尺寸）将小于1微米（亚微米级）。优选地，平均聚合物颗粒尺寸小于大约0.5微米，更优选小于大约0.3微米，甚至更优选小于大约0.25微米，最优选小于大约0.2微米。这些颗粒尺寸适用于PTFE、熔体可成型全氟聚合物和用来形成本发明组合物的核/壳型聚合物的颗粒。平均核/壳型聚合物颗粒尺寸越小，该聚合物颗粒的水性分散体越稳定，使聚合能够在停止聚合和实施凝结之前进行到更高的聚合物固体含量。核/壳型聚合物

的核的平均颗粒尺寸将随核/壳型聚合物的总尺寸和所需的核的重量比例而变化并且在任何情况下将小于该核/壳型聚合物颗粒的颗粒尺寸。因此，因为核/壳型聚合物颗粒平均是亚微米级，所以当将该核/壳型聚合物颗粒熔体混合以形成熔体可成型全氟聚合物的其中分散了核PTFE颗粒的连续相时，该核颗粒将是亚微米级。类似地，对于上面引用的核/壳型聚合物平均颗粒尺寸中的每一个，该核颗粒将更小。因此，对于小于大约0.3微米的平均核/壳型聚合物颗粒尺寸，其中的核的平均颗粒尺寸也将小于大约0.3微米。引入熔体共混物中的核/壳型聚合物中核的颗粒尺寸理解为该熔体共混物和由该熔体共混物熔体成型的制品中的PTFE的颗粒尺寸，原因在于该PTFE的非熔体可流动性。

上述按聚合的核/壳型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结和PTFE颗粒和熔体可成型全氟聚合物的颗粒的混合在一起单独制备的水性分散体的共凝结导致这些颗粒附聚在一起，并且在干燥后变成细粉末，该细粉末具有取决于凝结方法，但是至少大约300微米的平均颗粒尺寸，通过美国专利4,722,122中公开的干筛分分析测定。初级颗粒的附聚物并因此该细粉末的颗粒通常称作次级颗粒。

因此，用于本发明的核/壳型聚合物颗粒或单独供应的PTFE和熔体可成型全氟聚合物组分可以按数种形式提供，作为初级颗粒和作为次级颗粒提供。当将这些颗粒熔体混合（共混）时，核/壳型聚合物和熔体可成型全氟聚合物组分（看情况）失去其颗粒状形式而变成该两种聚合物的共混物，特别地其中该核或PTFE初级颗粒变成分散相并且该熔体可成型全氟聚合物变成连续相。熔体混合可以是熔体成型方法的一部分，例如在挤出或注塑期间进行。通常，熔体共混物将被作为模塑粒料挤出，该模塑粒料稍后可以用于熔体成型成最终制品。可用于本发明的核/壳型聚合物可以通过水性分散体聚合制备。在一个实施方案中，非熔体可流动PTFE核在与形成该壳熔体可成型全氟聚合物的聚合分开的聚合中制备，并且这种核用来为在该核上形成熔体可成型全氟聚合物壳的全氟单体的聚合播种。在另一个实施方案中，原位形成核，接着进行在该核上形成壳的聚合。在这个实施方案中通过TFE的聚合形成非熔体可流动PTFE核。然后，停止向聚合反应器的TFE（和引发剂）进料。允许该聚合反应自己完成，并且向形成壳聚合物的共聚合的转变将取决于正在使

用的共聚合体系。例如，可以允许反应器中剩余的TFE被PTFE聚合消耗或排出，并且在任一情况下，然后建立壳聚合物的共聚合体系。或者，建立该壳聚合物的共聚合体系同时维持反应器中的TFE浓度恒定。然后，启动形成该壳的共聚合。共聚单体以及附加的TFE向反应器中的添加将取决于共聚单体。当共聚单体是HFP时，将通常在共聚合反应开始时添加全部量。当共聚单体是PAVE时，它也可以在共聚合反应开始时添加或与共聚合反应的TFE进料共同供给反应器。当将共聚单体的初始进料供给反应器时，可以停止水介质和引发剂加料的搅拌以避免PTFE核的过早凝结。进行形成壳的共聚合以获得所需的壳聚合物的相对量和核/壳型聚合物的颗粒尺寸。

优选通过首先原位形成核，接着进行形成壳的共聚合来形成核/壳型聚合物。这样通过核和壳之间的化学键接提供该壳与核的更好集成，其中壳共聚物充当与其它熔体可成型全氟聚合物(来自其它核/壳型聚合物颗粒或来自独立供应的熔体可成型全氟聚合物）的增容剂，使该共混物的基体能够形成并且该PTFE核颗粒在熔体混合时变得分散，而不会引起可能损害物理性能的在该基体内的破坏。

形成非熔体可流动PTFE核的聚合（不论通过种子聚合、悬浮液或水性分散体聚合或原位）是形成非熔体可流动PTFE的常规聚合。形成壳的聚合也是常规的水性分散体聚合。用于两种聚合的引发剂的实例包括过硫酸铵、过硫酸钾、双（全氟烷烃羧酸）过氧化物、偶氮化合物、高锰酸盐草酸体系和二琥珀酸过氧化物。用于水性分散体聚合的分散剂的实例包括全氟辛酸铵和全氟烷基乙烷磺酸盐，例如铵盐。

本领域中已知的典型的水性分散体聚合方法包括以下步骤：将水介质预加入搅拌式高压釜，除氧，用TFE加压到预定水平，如果需要的话添加改性共聚单体，搅拌，使该体系达到所需的温度，例如60-100℃，引入引发剂，根据预定的基础添加更多TFE，并调节温度。可以在整个批次期间或仅对该批次的一部分继续进行引发剂添加（在相同或不同速率下）。通常选择没有被设备固定的配方和工作参数以便在整个聚合期间维持温度大致恒定。对于将全氟单体聚合以制备熔体可成型全氟聚合物，遵循这种相同的一般程序，不同之处在于聚合温度和TFE和其它全氟单体的添加顺序将取决于附加的全氟单体的本性。制造熔体可成型全氟聚合物的一般程序的实例在美国专利5,677,404（FEP）和美国专利

5,932,673（PFA）中进行了公开。制备核的聚合和制备壳的聚合之间的转变可以改变，如本文实施例中将示出的那样。设置该转变的时机，以获得该核壳聚合物中所需的PTFE核的重量比例。该wt%核可以通过将核的聚合中消耗的TFE的重量与壳的聚合中消耗的全氟单体，例如TFE加上HFP或全氟（烷基乙烯基醚）的重量进行比较确定。

该核/壳型聚合物的颗粒尺寸是足够小的以致聚合物颗粒在水介质中保持分散直到聚合反应完成，于是可以故意地通过如提高在聚合期间施加的搅拌的常规方法或通过添加电解质将该分散的核/壳型聚合物颗粒凝结。或者，可以通过冷冻/解冻方法进行该凝结，例如美国专利5,708,131（Morgan）中公开的那样。

通常，当通过ASTM D 4464的激光散射方法测定时，实施例中的平均按聚合的核/壳型聚合物颗粒尺寸（直径），称为RDPS（原始分散体颗粒尺寸）将小于1微米（亚微米级）。优选地，平均聚合物颗粒尺寸小于大约0.5微米，更优选小于大约0.3微米，甚至更优选小于大约0.25微米，最优选小于大约0.2微米。这些颗粒尺寸适用于PTFE、熔体可成型全氟聚合物和用来形成本发明组合物的核/壳型聚合物的颗粒。平均核/壳型聚合物颗粒尺寸越小，该聚合物颗粒的水性分散体越稳定，使聚合能够在停止聚合和实施凝结之前进行到更高的聚合物固体含量。核/壳型聚合物的核的平均颗粒尺寸将随核/壳型聚合物的总尺寸和所需的核的重量比例而变化并且在任何情况下将小于该核/壳型聚合物颗粒的颗粒尺寸。因此，因为核/壳型聚合物颗粒平均是亚微米级，所以当将该核/壳型聚合物颗粒熔体混合以形成熔体可成型全氟聚合物的其中分散了核PTFE颗粒的连续相时，该核颗粒将是亚微米级。类似地，对于上面引用的核/壳型聚合物平均颗粒尺寸中的每一种，该核颗粒将更小。因此，对于小于大约0.3微米的平均核/壳型聚合物颗粒尺寸，其中的核的平均颗粒尺寸也将小于大约0.3微米。引入熔体共混物中的核/壳型聚合物中核的颗粒尺寸理解为该熔体共混物和由该熔体共混物熔体成型的制品中的PTFE的颗粒尺寸，原因在于该PTFE的非熔体可流动性。

上述按聚合的核/壳型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结和PTFE颗粒和熔体可成型全氟聚合物的颗粒的混合在一起单独制备的水性分散体的共凝结导致这些颗粒附聚在一起，并且在干燥后变成细粉末，该细粉末具有取决于凝结方法，

但是至少大约300微米的平均颗粒尺寸，通过美国专利4,722,122中公开的干筛分分析测定。初级颗粒的附聚物并因此该细粉末的颗粒通常称作次级颗粒。

因此，用于本发明的核/壳型聚合物颗粒或单独供应的PTFE和熔体可成型全氟聚合物组分可以按数种形式提供，作为初级颗粒和作为次级颗粒提供。当将这些颗粒熔体混合（共混）时，核/壳型聚合物和熔体可成型全氟聚合物组分（看情况）失去其颗粒状形式而变成该两种聚合物的共混物，特别地其中该核或PTFE初级颗粒变成分散相并且该熔体可成型全氟聚合物变成连续相。熔体混合可以是熔体成型方法的一部分，例如在挤出或注塑期间进行。通常，熔体共混物将被作为模塑粒料挤出，该模塑粒料稍后可以用于熔体成型成最终制品。在所有这些熔体混合形式中，存在该熔体混合组合物的分散/连续相结构，这通过该熔融混合物的熔体可成型性指示出。包括熔体混合的熔体共混或熔体成型方法通常在大于聚四氟乙烯的熔融温度的温度下进行，该聚四氟乙烯的熔融温度对于第一次熔融为大约343℃并且对于后续熔融为大约327℃并且大于该熔体可成型全氟聚合物的熔融温度。因此，熔体混合温度通常将是至少大约350℃。

所有这些熔体混合形式中，存在该熔体混合组合物的分散/连续相结构，这通过该熔融混合物的熔体可成型性指示出。包括熔体混合的熔体共混或熔体成型方法通常在大于聚四氟乙烯的熔融温度的温度下进行，该聚四氟乙烯的熔融温度对于第一次熔融为大约343℃并且对于后续熔融为大约327℃并且大于该熔体可成型全氟聚合物的熔融温度。因此，熔体混合温度通常将是至少大约350℃。

可用于本发明的核/壳型聚合物可以作为浓缩物制备，即具有较高PTFE含量的浓缩物以便用单独供应的熔体可成型全氟聚合物本身稀释。单独供应的熔体可成型全氟聚合物是没有由核/壳型聚合物供应的全氟聚合物。亚微米级PTFE颗粒也可以单独供应。所得熔体共混物引起得自该核/壳型聚合物的壳的熔体可成型全氟聚合物与单独供应的熔体可成型全氟聚合物熔体混合而变得不可区分，因为它们一同形成用于非熔体可流动聚四氟乙烯的分散颗粒的连续相。优选地，用附加的（独立供应的）熔体可成型全氟聚合物对核/壳型聚合物的稀释包括将每种聚合物的水性分散体混合在一起，接着将该掺合的分散体共同凝结，这致使来自

每种分散体的聚合物的初级颗粒彼此均匀混合。这为熔体混合伴有熔体成型中的熔体共混物的粘度和由该共混物模塑的制品的物理性能提供最佳的总体结果。混合分散体的共同凝结导致附聚物的形成，该附聚物既包含核/壳型聚合物的初级颗粒又包含单独供应的熔体可成型全氟聚合物。这些初级颗粒和附聚物（当干燥时，细粉末）的颗粒尺寸与上面单独地相对于核/壳型聚合物颗粒和其附聚物公开的相同。该独立供应的熔体可成型全氟聚合物应该与该核/壳型聚合物的壳的全氟聚合物相容。所谓的相容是指熔体可成型全氟聚合物在形成上述连续相中在熔体混合和冷却中变得不可区分。优选地，构成该壳的熔体可成型全氟聚合物和独立供应的全氟聚合物的单体或者相同或者是同系物。该壳聚合物和独立供应的全氟聚合物认为是相同的，即使相同的全氟单体的浓度方面可能有小差异和/或MFR方面可能有差异，该MFR差异由于与制备该全氟聚合物本身相比制备该壳聚合物的聚合方法的小差异而产生。这提供壳全氟聚合物和独立供应的全氟聚合物的不可区分性，这起因于形成该共混物的连续相的熔体混合。最常用的熔体可成型全氟聚合物FEP和PFA彼此不相容，这样的一个标志是冷却的熔体共混物的扩大的凝固（即非熔融）横截面当在偏振光下观察时显示存在每种全氟聚合物的域。

在这个实施方案中，其中核/壳型聚合物是浓缩物，该核/壳型聚合物本身可以本身是熔体可成型的。或者，该核/壳型聚合物可以由于高的PTFE核含量而具有少许到没有熔体可成型性。在这个实施方案中，核/壳型聚合物和单独的熔体可成型全氟聚合物的共混物的熔体可成型性是由后者赋予的，并且得自该核/壳型聚合物的壳的熔体可成型全氟聚合物和独自供应的全氟聚合物的结合提供该熔体混合共混物的连续相。

在其中核/壳型聚合物是浓缩物的实施方案中，核/壳型聚合物和独立供应的全氟聚合物的比例经选择在熔体共混物结合物中提供任何上述核/壳组合物。

在其中单独地供应非熔体可流动PTFE和熔体可成型全氟聚合物以形成熔体混合组合物的实施方案中，这些组分中的每一种优选通过本领域中熟知的聚合方法根据水性分散体聚合制得。可以使用上述聚合条件和成分，只是在这个实施方案中不使用在核上的壳聚合。因此，将获得非熔体可流动PTFE的水性分散体和熔体可成型全氟聚合物的水性分散体。在每种分散体中，聚合物颗粒将是亚微米级的。核/壳型聚合物颗粒

尺寸和上面对于该核/壳型聚合物描述的它的测量适用于这些水分散体中的每一种。将这些分散体混合在一起，得到的是每种聚合物的初级颗粒在所得水性分散体中的混合物。这种分散体混合物的共同凝结（如上面对于核/壳型聚合物所述）形成附聚物，各自包含每种聚合物的初级颗粒。在将该附聚物干燥以形成平均颗粒尺寸通常至少大约300微米的细粉末之后，情况同样如此。这种细粉末形成本发明组合物的熔体混合（如同在核/壳型聚合物的情况下那样）提供每种聚合物的初级颗粒的混合物作为熔体混合步骤的起始材料。熔体混合过程中的剪切速率的条件不是关键的，因为每种聚合物组分的初级颗粒的混合物在熔体混合之前已经建立。因为高的剪切速率与高的生产率有关，所以用于熔体混合的剪切速率将优选是高的剪切速率，例如至少大约75s^{-1}。

实施例

测试程序

实施例中报道的熔体蠕变粘度、标准比重（SSG）、熔体流动速率（MFR）、核/壳型聚合物组成和平均核/壳型聚合物颗粒尺寸（RDPS）的测定程序本文早先已经进行了公开。熔体粘度的测定本文早先也进行了公开。实施例中公开的所有核/壳型聚合物和单独的熔体可成型全氟聚合物在350℃和101s^{-1}的剪切速率下显示小于大约5×10^4Pa•s的熔体粘度。

实施例中描述的熔体共混物的触变性通过ASTM D 3835-02的毛细管流变测定法测定，其中聚合物在该流变仪中的熔融温度是350℃。这种方法包括以获得所需剪切速率的受控力将熔融聚合物经过Kayeness®毛细管流变仪的料筒挤出。结果在实施例中报道为在将对熔融聚合物的剪切速率从11.9s^{-1}提高到101s^{-1}时熔体粘度改变（降低）Δη（Pa·s）。使用流变仪测定熔体粘度已经在上文中进行了论述。在这两种剪切速率下测定熔体粘度，并且通过从在11.9s^{-1}下的熔体粘度中扣除在101s^{-1}下的熔体粘度测定粘度差值。

上文中公开的断裂伸长率和拉伸强度参数和实施例中报道的值是通过ASTM D 638-03的程序对从60mil（1.5mm）厚的压缩模塑板材上冲压出的哑铃形试验样品获得的，该试验样品具有15mm的宽度，38mm的长度和5mm的壁厚。

除非另有说明，MIT挠曲寿命的测量程序以使用8mil（0.21mm）厚

的压缩塑模薄膜的ASTM D 2176进行了公开。

用于这些试验的板材和薄膜的压缩模塑在20,000 lbs（9070 kg）的力下在350℃的温度下对细粉末进行以制造6×6 in（15.2×15.2 cm）的压缩模制品。更详细地说，为了制造60mil厚的板材，以对55mil（1.4mm）厚的凹槽溢流的量添加该细粉末。该凹槽限定6×6 in样品尺寸。为了避免粘到压缩模塑压力机的压板上，将该凹槽和细粉末装料夹在铝箔的两个薄片之间。将压力机压板加热到350℃。首先将该夹层结构在大约200 lb（91 kg）下压制5min.以使该细粉末熔融并引起它聚结，接着在10000 lb（4535 kg）下压制2min.，接着在20000 lb（9070 kg）下压制2min.，接着释放该压制力，从该凹槽和铝箔的薄片取出压缩模制品，并在空气中在重量下冷却以防止翘曲。用于MIT试验的薄膜使用相同的程序，不同之处在于凹槽是8mil（0.21mm）厚并且限定4×4 in（10.2 cm×10.2 cm）正方形空腔。用于MIT试验的薄膜样品从压缩塑模薄膜上剪下的1/2 in（1.27 cm）长条。凝结和干燥成细粉末的核/壳型聚合物的压缩模塑产生PTFE核在该壳全氟聚合物的连续基体中的分散体。为了赋予试验样品强度，压缩模塑是必要的。如果仅通过在压缩模塑的温度下加热使该粉末聚结，以模拟涂层的熔化，则所得聚结制品可能几乎不具强度。

实施例公开了从核/壳型聚合物，从用作通过附加的全氟聚合物稀释的浓缩物的核壳聚合物，和单独供应的聚合物开始形成非熔体可流动PTFE和熔体可成型全氟聚合物的熔体共混物。这些熔体共混物的性能适合于（即转换成）由其获得的熔体成型制品。

对比实施例A

这一实施例说明形成典型的高性能FEP本身的聚合以便与制备其中FEP是壳的核/壳型聚合物的实施例对比。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水和330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，慢慢地将HFP添加到反应器中直到压力是444psig（3.1MPa）。将九十二毫升液体PEVE注入该反应器。然后将TFE添加到反应器中以获得645psig（4.52MPa）的最终压力。然后将40mL刚制备的含1.04wt%过硫

酸铵（APS）和0.94wt%过硫酸钾（KPS）的引发剂水溶液加入该反应器。然后，以10mL/min将前述引发剂溶液泵送入该反应器用于聚合的剩余部分。在由10psig（70 kPa）反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以24.5 lb（11.1 kg）/125min.的速度将附加的TFE添加到该反应器中直到在开始之后已经将总共24.5 lbs（11.1 kg）TFE添加到该反应器中。另外，在整个反应期间以1.0mL/min的速度添加液体PEVE。在聚合引发之后，总反应时间是125min.。在反应期结束时，停止TFE进料、PEVE进料和引发剂进料，并将反应器冷却同时维持搅拌。当反应器内容物的温度达到90℃时，慢慢地将反应器排气。在排气到接近大气压之后，用氮气清洗该反应器以除去残余单体。在进一步冷却后，在小于70℃的温度下从该反应器排出分散体。该分散体的固体含量是36.81wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.167μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。通过在260℃下在含13mol%水的湿空气中加热1.5 hr使该聚合物稳定。该TFE/HFP/PEVE三元共聚物（FEP）具有37.4g/10min的熔体流动速率（MFR），10.5wt%的HFP含量，1.26wt%的PEVE含量和260℃的熔点。对于这一材料，粘度改变（降低）Δη是101 Pa·s。该FEP分别显示2971psi（20.8MPa）和310%的拉伸强度和断裂伸长率。

实施例1

在这一实施例中制备当壳聚合物是FEP并且核与壳的比例广泛改变时的核/壳型聚合物。向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水和330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将50毫升由1.04wt% APS和0.94wt% KPS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（70 kPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.7 g）/min添加附加的TFE 10min.。在引发之后已经进料2 lbs（9070 g）TFE之后，停止该TFE进料，然后在仍进料引发剂的同时搅拌该反应器内容物10分钟。停止搅拌器和引发剂泵，然后将1280mL HFP添加到该反应器中。重新开始搅拌

并以10mL/min的速度使用相同的溶液重新开始引发。用TFE将反应器压力提高到600psi（4.1MPa）。将92mL PEVE的等分试样添加到反应器中，然后在反应的剩余部分内添加1mL/min PEVE和0.2 lb(90.87g)/min TFE。在附加的20 lb(9070 g)TFE反应之后，停止PEVE注入。再进料2 lbs(907 g) TFE，对于该批次总共24 lb（10.9 kg）TFE，然后按类似于对比实施例A的方式结束该批次。所得TFE/HFP/PEVE共聚物的分散体的固体含量是35.8wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.246μm。按类似于对比实施例A的方式将该聚合物后处理。这一核/壳型聚合物的组成及其性能的细节在表1中作为实施例1给出。

实施例2-6

按类似于实施例1的方式制备实施例2至6，其中通过改变在聚合的每一阶段期间进料的TFE的相对量改变核和壳的比例。细节在下表1中给出。

表 1

实施例编号	PTFE核，wt%	HFP含量，wt%	PEVE含量，wt%	壳中的HFP含量，wt%	壳中的PEVE含量，wt%	MFR, g/10 min	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%	Δη, Pa•s
1	7.6%	6.84	1.37	7.41	1.48	0	26.7	357	12936
2	11.5%	6.42	1.43	7.25	1.62	0.4	23.8	393	6273
3	15.4%	6.41	1.47	7.57	1.74	0.7	21.3	358	6495
4	19.2%	6.18	1.69	7.65	2.09	0	24.9	394	9000
5	26.9%	5.83	1.81	7.98	2.48	0	20.9	338	9113
6	39.0%	5.08	1.30	8.34	2.12	0	17.3	235	10344

将每一聚合进行到33.8-35.8wt%的固体含量和聚合物颗粒的RDPS为194-261 nm（0.194-0.261微米）。与典型的FEP本身（对比实施例A）的101Pa•s的熔体粘度降低量相比，本发明的核/壳型聚合物在提高剪切的情况下显示大得多的熔体粘度降低量，其中最大的降低量在所试验的最低核含量下产生。当经历在熔体成型方法中施加的较高剪切时，这种触变性使该核/壳型聚合物（显示非常低的MFR）能够熔体成型。至于物理性能，该核/壳型聚合物在高达大约30wt%的PTFE核含量下的拉伸强度和断裂伸长率超过FEP本身，并且对于超过大约40wt%核含量的核含量，存在有用的拉伸强度和断裂伸长率。当壳中的全氟聚合物是FEP时，最优触变性和物理性能的最佳结合在大约4-20wt% PTFE核的范围内出现。表1中该核/壳型聚合物示出的低到无的MFR有益于由该核/壳型聚合物熔体成型的制品的应用性。此类制品（通过将该核/壳型聚合物熔体混合获得的PTFE核在全氟聚合物连续相中的分散体）当暴露于高热例如焊接用火中时将抵抗流动和滴下从而保持无烟。

对比实施例B

这一实施例说明PTFE本身的聚合以验证该PTFE是非熔体可流动的，所述聚合基本上在用于将TFE聚合以制备上面实施例1-6的核/壳型聚合物中的和随后实施例中的非熔体可流动PTFE的相同条件下进行。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水，330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液和1.0 g Krytox® 157 FSL（可以从E.I.du Pont de Nemours and Company,Inc.获得）。Krytox® 157 FSL是美国专利6,429,258的表1中进一步描述的全氟聚醚羧酸。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将50毫升由1.04wt% APS和0.94wt% KPS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 7.5min.。在引发之后已经进料1.5 lbs（681 g）TFE之后，停止该TFE和引发剂进料并将该反应器排气。在出料之前将该反应器内容物冷却到80℃。该分散体的固体含量是4.78wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）

是0.089μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。所得的PTFE均聚物根据美国专利4,036,802中描述的方法测量的标准比重（SSG）测定为2.200。结果证实核/壳型聚合物的核是非熔体可流动的PTFE，因为它具有可测量的SSG。该PTFE在380℃和零MFR下还显示大于10^8 Pa·s的熔体蠕变粘度。

实施例7-11

这些实施例说明对于整个核/壳型聚合物和壳FEP具有大致相同核含量和具有不同HFP和PEVE含量的核/壳型聚合物。

按对比实施例B的方式将PTFE分散体聚合，其中如表3所示改变所使用的Krytox® 157 FSL的量。而不是将反应容器排气，然而，停止TFE进料，然后在继续引发剂进料的情况下搅拌反应器内容物10min.。在10min.之后，停止引发剂进料，然后用HFP将反应器压力提高到444psig（3.1MPa）。注入92mL PEVE的等分试样，然后将TFE添加到反应器中达到650psig（4.6MPa）的压力。对于该批次的剩余部分，以10mL/min的速度添加1.04wt% APS和0.94wt% KPS的引发剂溶液，同时以1.0mL/min添加PEVE。以0.2 lb（90.7 g）/min添加TFE 97.5min.。在添加附加的19.5 lbs（8845 g）TFE之后，停止TFE、引发剂和PEVE进料，并且将反应器冷却同时维持搅拌。当反应器内容物的温度达到90℃时，慢慢地将反应器排气。在排气到接近大气压之后，用氮气清洗该反应器以除去残余单体。在进一步冷却后，在小于70℃的温度下从该反应器排出分散体。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。通过在260℃下在含13mol%水的湿空气中加热1.5 hr使该聚合物稳定。这些聚合物的性能示出在表2中。

表 2

实施例编号	Krytox® 157FSL Used, g	PTFE 核, wt%	HFP 含量, wt%	PEVE 含量, wt%	壳中的HFP含量, wt%	壳中的PEVE含量, wt%	MFR, g/10 min	拉伸强度, MPa	断裂伸长率, %	Δη, Pa•s
7	0	6.5%	6.96	1.82	7.44	1.95	8.4	22.1	329	2197
8	1	6.4%	8.56	1.59	9.14	1.70	7.6	21.4	316	2079
9	2	6.4%	9.18	1.31	9.81	1.40	5.8	18.0	207	1710
10	4	6.2%	11.26	1.43	12.01	1.53	17.0	21.2	312	1202
11	5	6.4%	9.44	1.31	10.08	1.40	9.5	22.6	323	1800

进行表2所示的聚合到36.2-38.7wt%聚合物固体的固体含量，并且核/壳型聚合物的平均RDPS为76-191 nm。如表2所示，通过使用相同的TFE、HFP和PEVE共聚单体改变壳组成可以改变该核/壳型聚合物的MFR和熔体粘度以及物理性能。

实施例12-14

这些实施例说明在形成FEP壳的聚合中提高聚合引发剂浓度以致进一步提高MFR的影响。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水，330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液和5.0 g Krytox® 157 FSL。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将50毫升由1.04wt% APS和0.94wt% KPS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 10min.。在引发之后已经进料1.5 lbs（681 g）TFE之后，停止该TFE进料，然后在仍进料引发剂的同时搅拌该反应器内容物10分钟。停止搅拌器和引发剂泵，然后用HFP将反应器压力提高到444psig（3.1MPa）。重新启动搅拌并使用如表3所示的溶液以10mL/min的速度重新开始引发。用TFE将反应器压力提高到650psi（4.55MPa）。将92mL PEVE的等分试样添加到反应器中，然后在反应的剩余部分内添加1mL/min PEVE和0.2 lb（90.7 g）/min TFE。在添加附加的19.5 lbs（8845 g）TFE之后，停止TFE、引发剂和PEVE进料，并且将反应器冷却同时维持搅拌。当反应器内容物的温度达到90℃时，慢慢地将反应器排气。在排气到接近大气压之后，用氮气清洗该反应器以除去残余单体。在进一步冷却后，在小于70℃的温度下从该反应器排出分散体。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。通过在260℃下在含13mol%水的湿空气中加热1.5 hr使该聚合物稳定。这些聚合物的性能在表3中示出。

表 3

实施例编号	壳引发剂溶液APS浓度，wt%	壳引发剂溶液KPS浓度，wt%	PTFE核，Wt%	HFP含量，wt%	PEVE含量，wt%	壳中的HFP含量，wt%	壳中的PEVE含量，wt%	MFR，g/10 min	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%	Δη，Pa•s
12	1.04	0.94	6.4%	9.41	1.32	10.05	1.41	9.8	22.2	269	2194
13	2.08	1.88	6.3%	11.17	1.23	11.92	1.31	20.9	19.5	320	1060
14	2.08	1.88	6.2%	11.59	1.35	12.35	1.44	28.0	17.3	274	627

这一表中所示的聚合产生38.2-39.3wt%对于水性分散体聚合介质的聚合物固体含量，和142-230 nm的平均RDPS。

实施例15-19

这些实施例说明使用过硫酸铵作为唯一引发剂制备核/壳型聚合物，并且在几乎恒定的核含量下改变引发剂浓度以改变该核/壳型聚合物的MFR。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水，330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液和5.0 g Krytox® 157 FSL。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将50毫升由1.834wt% APS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 10min.。在引发之后已经进料1.5 lbs（681 g）TFE之后，停止该TFE进料，然后在仍进料引发剂的同时搅拌该反应器内容物10分钟。停止引发剂泵，然后用HFP将反应器压力提高到444psig（3.1MPa）。使用如表4所示的溶液以10mL/min的速度重新开始引发。用TFE将反应器压力提高到650psi（4.55MPa）。将92mL PEVE的等分试样添加到反应器中，然后在反应的剩余部分内添加1mL/min PEVE和0.2 lb(90.8 g)/min TFE。在添加附加的19.5 lbs(8853 g)TFE之后，停止TFE、引发剂和PEVE进料，并且将反应器冷却同时维持搅拌。当反应器内容物的温度达到90℃时，慢慢地将反应器排气。在排气到接近大气压之后，用氮气清洗该反应器以除去残余单体。在进一步冷却后，在小于70℃的温度下从该反应器排出分散体。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。这些聚合物的性能示出在表4中。

表 4

实施例编号	壳引发剂溶液APS浓度, wt%	PTFE核, wt%	HFP含量, wt%	PEVE含量, wt%	壳中的HFP含量, wt%	壳中的PEVE含量, wt%	MFR, g/10 min	拉伸强度, MPa	断裂伸长率, %	Δη, Pa• s
15	1.89	6.32%	10.47	1.00	11.17	1.07	10.8	22.8	327	1005
16	2.37	6.21%	11.86	1.14	12.64	1.21	18.2	20.8	323	1093
17	2.84	6.25%	11.41	1.06	12.18	1.13	15.2	18.1	320	1168
18	3.31	6.19%	12.33	0.95	13.14	1.01	27.4	16.1	206	1170
19	3.79	6.17%	12.72	0.97	13.55	1.04	30.7	16.3	181	871

对于表4中的实施例进行的聚合获得30.9-39.5wt%的聚合物固体含量和100-184 nm的平均RDPS。

对比实施例C

这一实施例说明制备典型的高性能PFA本身的共聚合以便与含基本相同PFA的核/壳型聚合物对比。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入54磅（24.5 kg）软化水和240mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在50rpm下搅拌，将该反应器抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。将乙烷添加到反应器中直到压力为8 in Hg（3.93psig，2.71×10^{-2}MPa），然后添加200mL全氟（乙基乙烯基醚）（PEVE）。然后将反应器温度提高到75℃。在温度已经在75℃下变得稳定之后，将TFE添加到反应器中以获得300psig（2.07MPa）的最终压力。将400mL刚制备好的含0.2wt%过硫酸铵（APS）的引发剂水溶液的等分试样加入反应器。以5mL/min将前述引发剂溶液泵送入该反应器用于该批次的剩余部分。在聚合已经开始（由10psig（0.07MPa）反应器压力降指示）之后，以0.167 lb/min（75.6 g/min）的速度将附加的TFE添加到该反应器中直到在开始之后添加了总共20 lb（9080 g）TFE。对于该批次的整个时期（120min.）以2.0mL/min添加PEVE。在该反应期结束时，停止TFE、PEVE和引发剂进料并对该反应容器排气。该分散体的固体含量是29.7wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.172μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。这种PEVE/TFE共聚物具有29.0g/10min的熔体流动速率（MFR），3.01wt%的PEVE含量，302℃的熔点和2463个循环的MIT挠曲寿命。粘度改变是111Pa·s。该共聚物还显示3027psi（21.2MPa）的拉伸强度和349%的断裂伸长率。

实施例20

这一实施例说明其中壳是与对比实施例C基本相同的PFA的核/壳型聚合物的制备。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入54磅（24.5 kg）软化水和240mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在50rpm下搅拌，将该反应器抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应

器温度提高到75℃。在温度已经在75℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到300psig（2.1MPa）。将四百毫升由0.2wt% APS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以5.0mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 5min.。在引发之后已经进料1 lb（454 g）TFE之后，停止该TFE和引发剂进料，然后缓慢地将该反应器排气。在停止搅拌之后，抽空反应器蒸气空间。在50rpm下重新开始搅拌，然后将内容物冷却到25℃。再次停止搅拌器，然后用乙烷将反应器中的压力提高到8 in Hg（3.93psig，2.71×10^{-2}MPa）。在乙烷的添加之后，以50rpm重新启动搅拌器并将该反应器的内容物加热到75℃。添加全氟（乙基乙烯基醚）（PEVE）的200mL等分试样，然后用TFE（1.72MPa）将该反应器中的压力提高到250psig（1.75MPa）。在整个反应时期内，以2mL/min添加PEVE并使用相同的溶液以5mL/min的速度重新开始引发。连续地调节反应器中TFE的压力以维持0.167 lb TFE/min（75.7 g/min）的反应速度。在19 lbs（8618 g）TFE在114min.内反应之后，通过停止TFE、引发剂和PEVE进料结束反应，然后将反应器排气。分散体的固体含量是26.3wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.192μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。这种核/壳型聚合物具有8.6g/10min的熔体流动速率（MFR），2.99wt%的PEVE含量，301℃和324℃的熔点和5384个循环的MIT挠曲寿命。该共聚物还显示3414psi（23.5MPa）的拉伸强度和392%的断裂伸长率。PTFE核含量是4.9wt%，并且Δη是2051Pa•s。这些结果包括在表5中。根据这些结果，该核/壳型聚合物显示几乎是PFA本身20X的熔体粘度降低和改进的拉伸强度和断裂伸长率。

实施例21-24

实施例21至24如实施例20中所述制备。通过聚合第一阶段消耗的TFE和聚合第二阶段消耗的TFE的比例改变核聚合物与壳聚合物的比例。实施例20-24的具体细节在下表5中给出。

表 5

实施例编号	PTFE 核，wt%	PEVE 含量，wt%	壳中的PEVE含量，wt%	MFR, g/10 min	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%	MIT挠曲寿命，循环	ΔηPa•s
20	4.9%	2.99	3.15	8.6	23.9	392	5384	2051
21	9.7%	2.70	3.00	2.3	25.8	392	22884	6772
22	19.5%	2.41	2.99	0.0	27.0	397	48748	15834
23	29.4%	1.86	2.64	0.0	26.6	411	14209	41128
24	39.6%	1.12	1.85	0.0	28.3	396	3752	3500

进行表5所示的聚合到18.4-28.5wt%的聚合物固体含量和184-192nm的平均RDPS。表5中的结果表明在核/壳型聚合物组成的整个范围内熔体粘度显著降低和同样在该整个范围内改进的拉伸强度和伸长率。还令人意外的是MIT挠曲寿命的提高，从至少大约150%的提高到大于2000%的提高。优选地，其中壳是PFA的核/壳型聚合物与PFA本身相比显示至少200%的MIT挠曲寿命增加。

该PTFE/FEP核壳聚合物与相同的FEP本身（1100个循环）相比还在4-40wt% PTFE核的整个范围内显示有利的MIT挠曲寿命，即该PTFE/FEP核壳聚合物的MIT挠曲寿命在10wt% PTFE核和更多时大致相同，而在更低的PTFE含量下，发现存在相当大的改进。例如，在7wt% PTFE核下，该MIT挠曲寿命是17000个循环。

对比实施例D

这一实施例说明不同的典型PFA本身的制备以便与核/壳型聚合物对比。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入54磅（24.5 kg）软化水，5.0 g Krytox® 157 FSL（可以从E.I.du Pont de Nemours and Co.Inc.获得）和240mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在50rpm下搅拌，将该反应器抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。将乙烷添加到反应器中直到压力为8 in Hg（3.93psig，2.71×10^{-2}MPa），然后添加200mL全氟（丙基乙烯基醚）（PPVE）。然后将反应器温度提高到75℃。在温度已经在75℃下变得稳定之后，将TFE添加到反应器中以获得250psig（1.75MPa）的最终压力。将400mL刚制备好的含0.2wt%过硫酸铵（APS）的引发剂水溶液的等分试样加入反应器。以5mL/min将前述引发剂溶液泵送入该反应器用于该批次的剩余部分。在聚合已经开始（由10psig（0.07MPa）反应器压力降指示）之后，以0.167 lb/min（75.6 g/min）的速度将附加的TFE添加到该反应器中直到在开始之后添加了总共20 lb（9080 g）TFE。对于该批次的整个时期（120min.）以2.0mL/min添加PPVE。在该反应期结束时，停止TFE、PPVE和引发剂进料并对该反应容器排气。当反应器压力达到5psig（0.035MPa）时，用氮气清扫该反应器，然后将反应器内容物冷却到50℃，然后从该反应器排出分散体。分散体的固体含量是28.9wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是

0.130μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。这种TFE/PPVE共聚物具有8.2g/10min的熔体流动速率（MFR），3.66wt%的PPVE含量，232℃和328℃的熔点和78583个循环的MIT挠曲寿命。该PFA的拉伸强度为3502psi（24.5MPa），断裂伸长率为292%。粘度改变是2658Pa•s。

实施例25

这一实施例说明其中壳聚合物与对比实施例D基本相同的核/壳型聚合物的制备。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入54磅（24.5 kg）软化水，5 g Krytox® 157FSL和240mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在50rpm下搅拌，将该反应器抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到75℃。在温度已经在75℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到300psig（2.1MPa）。将四百毫升由0.2wt% APS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以5.0mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 5min.。在引发之后已经进料4 lb（1816 g）TFE之后，停止该TFE和引发剂进料，然后缓慢地将该反应器排气。在停止搅拌之后，抽空反应器蒸气空间。在50rpm下重新开始搅拌，然后将内容物冷却到25℃。再次停止搅拌器，然后用乙烷将反应器中的压力提高到8 in Hg（3.93psig，2.71×10^{-2}MPa）。在乙烷的添加之后，以50rpm重新启动搅拌器并将该反应器的内容物加热到75℃。添加全氟（丙基乙烯基醚）（PPVE）的200mL等分试样，然后用TFE（1.72MPa）将该反应器中的压力提高到250psig（1.75MPa）。在整个反应时期内，以2mL/min添加PPVE并使用相同的溶液以5mL/min的速度重新开始引发。连续地调节反应器中TFE的压力以维持0.167 lb TFE/min（75.7 g/min）的反应速度。在16 lbs（8618 g）TFE在96min.内反应之后，通过停止TFE、引发剂和PPVE进料结束反应，然后将反应器排气。分散体的固体含量是29.3wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.105μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。这种核/壳型聚合物没有可检测熔体流动速率（MFR）（0g/10min），3.42wt%的PPVE含量，306℃和326℃的熔点和72502个循

环的MIT挠曲寿命。该核壳聚合物还显示4097psi（28.7MPa）的拉伸强度和370%的断裂伸长率。PTFE核含量为19.3wt%，Δη是19568Pa•s。这些结果包括在表6中。

实施例26-45

如实施例25中所述制备实施例26至45。通过改变聚合的第一和第二阶段消耗的TFE的比例改变核聚合物与壳聚合物的比例。另外，通过同时改变预加入反应器的PPVE的量，以及在聚合期间添加它的速率系统地改变聚合物中PPVE含量。具体细节在下表6中给出。

表 6

实施例编号	PPVE 预加入，mL	PPVE 添加速率，mL/min	PTFE 核，wt%	PPVE 含量，wt%	壳中的 PPVE 含量，wt%	MFR, g/10 min	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%	MIT 挠曲寿命，循环	Δη, Pa•s
25	200	2	19.3%	3.42	4.24	0	28.7	370	72502	19568
26	200	2	4.8%	3.96	4.16	2.0	25.8	315	309473	6756
27	200	2	9.6%	3.70	4.09	0.6	28.1	366	116091	9468
28	200	2	14.4%	3.75	4.39	0.2	28.1	358	154775	10144
29	200	2	19.3%	3.48	4.32	0.0	28.6	386	92820	8996
30	200	2	24.2%	3.26	4.29	0.0	26.3	340	169801	8393
31	200	2	29.0%	3.30	4.65	0.1	27.3	383	57947	12542
32	200	2	33.9%	3.10	4.69	0.0	26.9	353	91448	7259
33	200	2	38.8%	2.89	4.73	0.0	21.2	419	48162	10561
34	200	2	43.7%	2.93	5.21	0.0	28.8	422	13812	14735
35	200	2	48.7%	2.66	5.18	0.0	29.1	415	7142	17139
36	211	2.1	4.8%	4.59	4.82	2.0	28.4	338	395879	8505
37	222	2.2	9.6%	3.80	4.21	0.7	28.9	351	254853	8815
38	234	2.4	14.4%	4.25	4.96	0.3	28.8	344	478394	9854
39	250	2.5	19.1%	4.74	5.86	0.2	28.7	363	116048	8058
40	267	2.7	23.9%	4.50	5.91	0.0	29.3	363	94574	9956
41	286	2.9	28.6%	4.57	6.40	0.0	30.5	368	130642	9403

表 6

(续)

实施例编号	PPVE 预加入, mL	PPVE 添加速率, mL/min	PTFE 核, wt%	PPVE 含量, wt%	壳中的 PPVE 含量, wt%	MFR, g/10 min	拉伸强度, MPa	断裂伸长率, %	MIT 挠曲寿命, 循环	Δη, Pa•s
42	308	3.1	33.3%	4.99	7.47	0.0	29.9	387	90304	6362
43	333	3.3	38.2%	4.58	7.40	0.0	29.2	395	33165	8244
44	364	3.6	42.6%	5.31	9.26	0.0	27.2	365	21712	10761
45	400	4	48.5%	3.00	5.83	0.0	25.3	354	127306	20049

进行表6的聚合到29.3-31.3wt%的聚合物固体含量，和95-145 nm的平均RDPS，不同之处在于实施例45的核/壳型聚合物具有250 nm的平均RDPS，这将聚合限制到16.9wt%的固体含量。对于实施例25-35，供给聚合的PPVE的量保持恒定，结果是随着PTFE核含量提高，整个核/壳型聚合物的PEVE含量降低。对于实施例36-45，随着PTFE核含量提高而提高供给壳的聚合的PPVE，以大致保持整个核/壳型聚合物的PPVE含量恒定。这导致随着PTFE核含量提高该壳的PPVE含量增加。表6中报道的结果表明实施例25-35的一些核/壳型聚合物与实施例36-45的相应核/壳型聚合物相比显示更好的物理性能或熔体粘度降低或两者，而对于其它核/壳型聚合物，实施例36-45中的相应的那些更好。在壳的聚合中用TFE调节共聚单体的量是调节核/壳型聚合物的熔体和物理性能的另一种方法。表6中报道的结果还表明在PTFE核含量的整个范围内比PFA本身获得的熔体粘度降低率大超过200%的熔体粘度降低率。该核/壳型聚合物的拉伸强度和断裂伸长率对于该核/壳型聚合物也是优异的。

实施例20-45对于PFA壳说明了核/壳型聚合物组成，其中PTFE核含量为大约4-大约50wt%，这显示了降低的熔体粘度与提高的剪切和高的拉伸强度和高的断裂伸长率中的一种或多种有利性能。

实施例46

这一实施例说明使用本发明的核/壳型聚合物作为浓缩物，与熔体可成型全氟聚合物本身共混。

通过冷冻使含38.4wt%按实施例33的方式聚合的PTFE核的核/壳PFA凝结，冲洗并在150℃下干燥一整夜。将150克这种粉末与150 g按对比实施例D的方式制备的标准PFA的粒料（大约3.5mm直径×大约3.5mm长度）干共混。这种标准PFA具有13.5g/10min的MFR和4.3wt%的PPVE含量。将所得的共混物引入350 cm^3容量Haake Rheomix®间歇强烈混合机的混料罐中，该强烈混合机已经被预热到350℃并且安装有辊子叶片。在50rpm下将该混合物共混5min.以完成这两种组分的熔融和混合。所得的共混物具有2900psi（20.3MPa）的拉伸强度，断裂伸长率是316%，熔体流动速率是0g/10min，MIT挠曲寿命是32,562个循环。这一共混物的粘度降低量是26,875Pa•s。这些结果与实施例29的对比表明该共混物的拉伸强度和伸长率都由于该共混物仅由核/壳型聚合物制得而减小，但是触变性（熔体粘度降低）大得多。

实施例47

这一实施例说明使用本发明的核/壳FEP聚合物作为浓缩物，与熔体可成型全氟聚合物本身共混。

将含38.6wt% PTFE核的核/壳FEP聚合并按实施例7的方式后处理。按对比实施例A的方式将50克这一粉末与250 g标准FEP的粒料（与实施例46的粒料尺寸相同）干共混。这一标准FEP具有30g/10min的MFR，10.4wt%的HFP含量和1.2wt%的PEVE含量。将所得的共混物引入350cm^3容量Haake Rheomix®间歇强烈混合机的混料罐中，该强烈混合机配备有辊子叶片并已经被预热到350℃。在50rpm下将该混合物共混5min.以完成这两种组分的熔融和混合。所得的共混物具有3087psi（21.6MPa）的拉伸强度，断裂伸长率是311%，熔体流动速率是14.9g/10min，MIT挠曲寿命是2459个循环。这一共混物的粘度降低量是1086Pa•s，该粘度降低量比实施例A的FEP本身大得多，而物理性能没有损失。

对比实施例E

这一实施例说明通过PTFE细粉末和FEP粉末经由挤出的熔体混合制备物质的PTFE/FEP组合物。

通过翻滚制备由以下物质组成的干共混物：7wt% PTFE细粉末和剩余部分按对比实施例A的方式聚合的压实FEP粉末。该附聚的PTFE细粉末具有475微米的平均颗粒尺寸，2.175的标准比重（SSG）和0.45wt%的HFP含量。该压实FEP粉末具有大致6mm（粒料或粉末）的平均集料尺寸（直径），30的MFR，10.2wt%的HFP含量和1.2wt%的PEVE含量。以25 lbs/hr（11.4 kg/hr）的速度将所得的粉末共混物供给在350℃和217rpm下操作的28mm双螺杆挤出机。使用通用的螺杆构造。直接地将该28mm双螺杆挤出机的熔融输出物泵送到配备有通用计量螺杆的1 1/2"单螺杆挤出机。该单螺杆挤出机在350℃和22.1rpm下操作。在冷水槽中将所得的丝条淬火，然后切割成大约3mm（长度）的粒料。该共混物具有仅1070psi（7.5MPa）的拉伸强度，断裂伸长率是126%，MFR是3.59g/10min。这些结果与实施例11的那些对比揭示后者显示好得多的物理性能（22.6MPa的拉伸强度和323%的伸长率），这表明亚微米级尺寸PTFE颗粒在FEP的连续相中分散的重要性，这通过在熔体混合方法中从亚微米级尺寸核/壳型聚合物颗粒开始达到。

对比实施例F

这一实施例说明通过PTFE细粉末和FEP粒料经由挤出的熔体混合制备物质的PTFE/FEP组合物。

通过翻滚制备由以下物质组成的干共混物：7wt% PTFE细压丸和剩余部分加到总计100wt%的按对比实施例A的方式聚合的FEP粒料。该附聚的PTFE细粉末具有475微米的平均颗粒尺寸，2.175的标准比重（SSG）和0.45wt%的HFP含量。该扁球体FEP粒料直径为大约为3.5mm，并具有30.5的MFR，10.2wt%的HFP含量和1.2wt%的PEVE含量。以20 lbs/hr(9080 g/hr）的速度将所得的粉末共混物供给在350℃和217rpm下操作的28mm双螺杆挤出机。使用通用的螺杆构造。直接地将该28mm双螺杆挤出机的熔融输出物泵送到配备有通用计量螺杆的1 1/2"（3.8 cm）单螺杆挤出机。该单螺杆挤出机在350℃和22.1rpm下操作。在冷水槽中将所得的丝条淬火，然后切割成大约3mm的粒料。这一共混物具有仅1121psi（7.8MPa）的拉伸强度，172%的断裂伸长率，15.1g/10min的MFR和2924个循环的MIT挠曲寿命。该共混物的粘度改变是674Pa•s。与对比实施例E相似，这些性能大大地次于实施例11的那些。

对比实施例G

这一实施例说明通过PTFE细粉末和PFA粒料经由挤出的熔体混合制备物质的PTFE/PFA组合物。

通过翻滚制备由以下物质组成的干共混物：20wt% PTFE细粉末和剩余部分按对比实施例D的方式聚合的PFA粒料。该附聚的PTFE细粉末具有475微米的平均颗粒尺寸，2.175的标准比重（SSG）和0.45wt%的HFP含量。这些标准PFA粒料是直径大致3.5mm的扁球体，并且具有13.5g/10min的MFR和4.3wt%的PPVE含量。以25 lbs/hr（11.4 kg/hr）的速度将所得的粉末共混物供给在350℃和210rpm下操作的28mm双螺杆挤出机。使用通用的螺杆构造。直接地将该28mm双螺杆挤出机的熔融输出物泵送到配备有通用计量螺杆的1 1/2"（3.8 cm）单螺杆挤出机。该单螺杆挤出机在350℃和21.5rpm下操作。在冷水槽中将所得的丝条淬火，然后切割成大约3mm的粒料。这一共混物具有1121psi（7.8MPa）的拉伸强度，172%的断裂伸长率和4.1g/10min的MFR。这些性能大大地次于核/壳组成对应物（实施例25）的那些，该核/壳组成对应物显示28.7MPa的拉伸强度和370%的伸长率。

实施例48

这一实施例描述FEP水性分散体和超高分子量PTFE水性分散体的共混。聚合物C（非熔体可流动PTFE）。该FEP是根据对比实施例A制备的FEP。如下所述制备该PTFE水性分散体：

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入19.5 kg软化水，600克石蜡，60ml全氟辛酸铵分散剂（C-8）的20wt%溶液，10ml 2wt%草酸溶液和1克琥珀酸。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到65℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到80℃。在温度在80℃下稳定之后，缓慢地将TFE添加到该反应器中直到压力为2.75MPa。然后以80ml/min的速度将245mL刚制备好的含0.015% $KMnO_4$和0.007%磷酸铵的引发剂水溶液添加到该反应器中。然后，以5mL/min将前述引发剂溶液泵送入该反应器。以足以保持压力处于2.75MPa的速度添加TFE。在完成用TFE初始加压后添加7.0 kg TFE之后，停止引发剂溶液添加。到停止引发剂添加的聚合时间是57min.。在初始加压之后已经添加总共12.6 kg TFE后，停止TFE和C-8溶液进料并将该聚合罐排气。从第一次引发剂注入开始到TFE进料的终止计算的反应时间是183min.。从该聚合罐排出内容物并除去浮于上层的蜡。原始分散体的固体含量是39.3wt%并且RDPS是289 nm。将一部分分散体稀释到11wt%固体并在碳酸铵存在下在剧烈搅拌条件下进行凝结。将该凝结的分散体（细粉末）与液体分离并在150℃下干燥三天。该PTFE树脂具有2.159的SSG和在380℃下至少1×10^{11}Pa•s的熔体蠕变粘度，这是测量的上限。

通过以5-10rpm的速度滚动10分钟将对比实施例A的水性分散体和前段中制备的PTFE混合在一起，这样获得基于干固体含7wt% PTFE和93wt% FEP的共混物。通过冷冻，过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物共混物离析。通过在260℃下在含13mol%水的湿空气中加热1.5 hr使该聚合物稳定。所得的共混物具有0g/10min的熔体流动速率和6434Pa•s的粘度改变（降低）$\Delta\eta$。该共混物还显示分别2676psi（18.45MPa）和219%的拉伸强度和断裂伸长率。

实施例49

这一实施例描述对比实施例A（FEP）的FEP水性分散体和如下面段落所述制备的小颗粒高分子量（非熔体可流动）PTFE的共混。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、

水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水和330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将50毫升由1.04wt% APS和0.94wt% KPS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 7.5min.。在引发之后进料1.5 lbs（681 g）TFE之后，停止该TFE和引发剂进料并对该反应器排气。在出料之前将该反应器内容物冷却到80℃。该分散体的固体含量是4.81wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.138μm。将一部分分散体凝结，然后在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。所得的PTFE均聚物的标准比重（SSG）是2.217。结果证实核是非熔体可流动的PTFE，因为它具有可测量的SSG。该PTFE在380℃下还显示大于10^8 Pa·s的熔体蠕变粘度。

通过以5-10rpm的速度滚动10分钟将对比实施例A的FEP的水性分散体和前段中制备的PTFE混合，这样获得基于干固体含7wt% PTFE和93wt% FEP的共混物。通过冷冻，过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物共混物离析。通过在260℃下在含13mol%水的湿空气中加热1.5 hr使该聚合物稳定。所得的共混物具有14.8g/10min的熔体流动速率并显示756Pa•s的粘度改变（降低）Δη。该共混物还显示分别为2997psi（20.66MPa）和306%的拉伸强度和断裂伸长率。

实施例50

这一实施例描述对比实施例D的PFA分散体和高分子量PTFE的共混，该高分子量PTFE含有HFP改性剂如下面段落所制备。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入19.5 kg软化水，709克石蜡，3.13mL全氟辛酸铵分散剂（C-8）的20wt%溶液，98mL $FeCl_2·4H_2O$的0.1wt%水溶液和101mL $CuCl_2·2H_2O$的0.1wt%水溶液。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到65℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到91℃。在温度在91℃下稳定之后，尽可能迅速地注入520mL过氧化二琥珀酰的2wt%水溶液。然后，注入29.5mL

六氟丙烯（HFP），之后使用TFE将反应器的压力提高到350psig。在聚合已经开始（由15psig（0.07MPa）反应器压力降指示）之后，以0.3 lb/min（0.14 kg/min）的速度将附加的TFE添加到该反应器中并将该反应器和其内容物的温度提高到93℃。在1.5 lbs（0.68 kg）TFE已经反应之后，对于反应的剩余部分，以40mL/min的速度添加全氟辛酸铵的2wt%水溶液。在29.6 lbs（13.4 kg）TFE已经消耗之后，通过停止TFE和C-8溶液进料结束反应，并且允许反应器的内容物继续反应直到反应器压力达到175psig（1.20MPa）。反应时间（测量为正在将TFE进料过程中的时间）大约为31分钟。从该聚合罐排出内容物并除去浮于上层的蜡。原始分散体的固体含量是42.3wt%并且RDPS是205 nm。将一部分分散体稀释到11wt%固体并在碳酸铵存在下在剧烈搅拌条件下进行凝结。将该凝结的分散体（细粉末）与液体分离并在150℃下干燥三天。该PTFE树脂具有2.186的SSG，在380℃下4×10^9Pa•s的熔体蠕变粘度，和0.45wt%的HFP含量。

通过以5-10rpm的速度滚动10分钟将对比实施例D的PFA的水性分散体和根据前段制备的PTFE混合在一起，这样获得基于干固体含20wt% PFA和80wt% 根据前段制备的PTFE的共混物。通过冷冻，过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物共混物离析。所得的共混物具有1.0g/10min的熔体流动速率并显示14805Pa•s的粘度改变（降低）Δη。该共混物还显示分别为3242psi（22.35MPa）和311%的拉伸强度和断裂伸长率。

实施例51

这一实施例描述对比实施例D的PFA分散体和如下面段落所述制备的按聚合的极小颗粒PTFE（非熔体可流动PTFE）的共混。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水，330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液和5.0 g Krytox® 157 FSL（可以从E.I.du Pont de Nemours and Company,Inc.获得）。Krytox® 157 FSL是美国专利6,429,258的表1中进一步描述的全氟聚醚羧酸。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将

50毫升由1.04wt% APS和0.94wt% KPS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加附加的TFE 7.5min.。在引发之后进料1.5 lbs（681 g）TFE之后，停止该TFE和引发剂进料并对该反应器排气。在出料之前将该反应器内容物冷却到80℃。该分散体的固体含量是4.8wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.008μm。将一部分聚合物凝结，并在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。所得的PTFE均聚物的标准比重（SSG）是2.121。该PTFE在380℃下还显示大于10^8 Pa·s的熔体蠕变粘度。

通过以5-10rpm的速度滚动10分钟将对比实施例D的PFA的水性分散体和根据前段制备的PTFE混合在一起，这样获得基于干固体含20wt%根据前段制备的PTFE和80wt% PFA的共混物。通过冷冻，过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物共混物离析。所得的共混物具有2.0g/10min的熔体流动速率并显示4797Pa•s的粘度改变（降低）Δη。该共混物还显示分别为3693psi（25.46MPa）和419%的拉伸强度和断裂伸长率。

实施例52

这一实施例说明含非常少量非熔体可流动PTFE的核/壳型聚合物的制备。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入50磅（22.7 kg）软化水，5.0 g Krytox R 157 FSL（可以从E.I.du Pont de Nemours and Company,Inc.获得）和330mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在46rpm下搅拌，将该反应器加热到60℃，抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到103℃。在温度已经在103℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到250psig（1.75MPa）。将50毫升由1.04wt% APS和0.94wt% KPS构成的在水中的引发溶液注入该反应器，然后以0.5mL/min添加前述引发剂。在由10psig（70 kPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.7 g）/min添加附加的TFE大约1min.。在引发之后已经进料0.21 lbs（95.3 g）TFE之后，停止该TFE进料，然后在仍进料引发剂的同时搅拌该反应器内容物10分钟。停止搅拌器和引发剂泵，然后用HFP将聚合罐压力提高到444psig。重新启动该

搅拌器并使用相同的溶液以10mL/min的速度重新开始引发。用TFE将反应器压力提高到650psi（4.5MPa）。将92mL PEVE的等分试样添加到反应器中，然后在反应的剩余部分内添加1mL/min PEVE和0.2 lb（90.87g）/min TFE。在附加的20.79 lb（9430 g）TFE反应之后，停止TFE、引发剂和PEVE进料，并且将反应器冷却同时维持搅拌。当反应器内容物的温度达到90℃时，慢慢地将反应器排气。在排气到接近大气压之后，用氮气清洗该反应器以除去残余单体。在进一步冷却后，在小于70℃的温度下从该反应器排出分散体。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。通过在260℃下在含13mol%水的湿空气中加热1.5 hr使该聚合物稳定。所得TFE/HFP/PEVE共聚物的分散体的固体含量是39.1wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.113μm。该核/壳型聚合物的PTFE核含量是0.87wt%，壳中的HFP含量是12.2wt%，壳中的PEVE含量是1.06wt%，达到总计100wt%的剩余部分是TFE。这种材料具有3650psi（25.2MPa）的拉伸强度，370%的断裂伸长率，14.8g/10min的熔体流动速率和713Pa•s的粘度降低量Δη，该粘度降低量比对比实施例A的FEP大得多。在大约0.1wt% PTFE核下粘度改变据估算比该FEP本身的大大约2倍。

实施例53-60

这些实施例说明其中核是非熔体可流动PTFE并且壳是对比实施例C的熔体可加工PFA的核/壳型聚合物的制备，其中核含量延伸到高的数量。

向具有大约1.5的长径比和10加仑（37.9 L）水容量的圆柱形、水平、水夹套、桨叶搅拌的不锈钢反应器中加入54磅（24.5 kg）软化水和240mL全氟辛酸铵表面活性剂在水中的20wt%溶液。随着反应器桨叶在50rpm下搅拌，将该反应器抽空并用四氟乙烯（TFE）清洗三次。然后将反应器温度提高到75℃。在温度已经在75℃下变得稳定之后，使用TFE将该反应器的压力提高到300psig（2.07MPa）。将80毫升由0.2wt% APS构成的引发水溶液注入该反应器中。然后以5.0mL/min添加前述引发剂。在由10psig（0.07MPa)反应器压力降指示的聚合已经开始之后，以0.2 lb（90.8 g）/min添加TFE 5min.。在引发之后已经进料1 lb（454 g）TFE之后，停止该TFE和引发剂进料，然后缓慢地对该反应器排气。在停止搅拌之后，抽空反应器蒸气空间。在50rpm下重新开始搅拌，然后将内

容物冷却到25℃。该核在372℃下具有为零的MFR。再次停止搅拌器，然后用乙烷将反应器中的压力提高到8 in Hg（3.93psig，2.71×10^{-2}MPa）。在乙烷的添加之后，以50rpm重新启动搅拌器并将该反应器的内容物加热到75℃。添加全氟（乙基乙烯基醚）（PEVE）的200mL等分试样，然后用TFE（1.72MPa）将该反应器中的压力提高到250psig（1.75MPa）。在整个反应时期内，以2mL/min添加PEVE并使用相同的溶液以5mL/min的速度重新开始引发。连续地调节反应器中TFE的压力以维持0.167 lb TFE/min（75.7 g/min）的反应速度。在19 lbs（8618 g）TFE在114min. 内反应之后，通过停止TFE、引发剂和PEVE进料结束反应，然后将反应器排气。分散体的固体含量是30.2wt%并且原始分散体颗粒尺寸（RDPS）是0.099μm。在凝结之后，通过过滤然后在150℃对流烘箱中干燥将聚合物离析。这一核/壳型聚合物具有4.1g/10min的熔体流动速率（MFR），2.93wt%的PEVE含量和851个循环的50milmIT挠曲寿命。该核/壳型聚合物还显示4075psi（28.1MPa）的拉伸强度和353%的断裂伸长率。粘度改变是7780Pa•s。这些结果作为实施例53包括在下表7中，连同具有提高的核含量的附加核/壳聚合物的结果，其中核是PTFE均聚物。通过聚合第一阶段消耗的TFE和聚合第二阶段消耗的TFE的比例改变核聚合物与壳聚合物的比例。既通过在试验程序下公开的程序对压缩模塑板材又对在试验程序下描述的在350℃和4s^{-1}下操作的Kayeness毛细管流变仪挤出的丝条测量拉伸强度和断裂伸长率。

表 7

对比实施例编号	PTFE核，wt%	PEVE含量，wt%	壳中的PEVE含量，wt%	MFR，g/10 min	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%	1.27 mm MIT挠曲寿命，循环	Δη	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%
					plaque	plaque		Pa•s	strand	strand
53	4.85	2.93	3.08	4.12	28.1	353	851	7780	29.2	519
54	9.71	2.85	3.16	3.34	28.3	353	1016	8667	27.2	487
55	19.51	2.45	3.04	0	28.4	372	1796	9533	30.1	334
56	29.4	2	2.83	0	28.7	384	2560	5180	16.7	72
57	49.33	1.35	2.66	0	22	275	2070	19283	31.3	559
58	59.27	1.21	2.98	0	20.4	298	460	(1)	(1)	(1)
59	74.42	0.77	3	0	16.6	219	233	16500	18.5	153
60	89.76	0.28	2.61	0	15.5	96	116	17237	8.7	46

(1) 没有测量

为了缩短MIT挠曲寿命试验的时间，表3中报道的试验对1.27mm厚的压

缩塑模薄膜进行，这获得小得多的MIT挠曲寿命，如果该试验对0.21mm厚的薄膜进行则挠曲寿命可能大得多。如表7所示，随着PTFE均聚物核的核含量增加到大约75wt%，拉伸性能仍是相当显著的而具有数值。例如，在大约75wt%核含量下，伸长率仍大于200%。熔体挤出的丝条的拉伸性能也相当高而具有数值。

实施例61

这一实施例涉及改进的注塑并起因于使用本发明熔体混合组合物，其中该组合物是通过将核/壳型聚合物熔体混合而获得的。

用于这一实施例的PFA 1是四氟乙烯（TFE）和全氟（丙基乙烯基醚）（PPVE）的共聚物，其PPVE含量为4.1wt%，MFR为29.2g/10min。

用于这一实施例的PFA 2是与PFA 1相同的共聚物，只是PPVE含量为4.2wt%，MFR为12.6g/10min。

State 1是具有4.78wt%聚四氟乙烯核和组成与PFA 1相同的PFA壳的核/壳型聚合物。State 1 MFR是8g/10min。

State 2是具有4.81wt%聚四氟乙烯（PTFE）核和组成与PFA 2相同的PFA壳的核/壳型聚合物。State 2具有4g/10min的MFR。

所有这些聚合物呈挤出/切割粒料形式。在state 1和state 2聚合物的粒料中，核作为分散的亚微米级颗粒存在于PFA的基体中，该PFA来自通过在挤出机中将该核/壳型聚合物熔体混合而制备的壳。

这一实施例的试验程序

挠曲寿命-测量MIT挠曲寿命的程序根据ASTM D 2176，并且在这一实施例中报道的MIT挠曲寿命值是对50mil（1.27mm）厚的薄膜测量的，该薄膜是用与在实施例开始时对压缩模塑60mil（1.5mm）厚的板材描述的试验程序所公开的相同方法压缩塑模的，只是用来模塑该1.27mm厚的薄膜的凹槽的厚度是50密耳（1.27mm)厚。使用更厚的薄膜（比上述实施例中的0.21mm厚的薄膜厚）缩短挠曲试验中要求的时间，因此导致小得多的MIT挠曲寿命数值（循环）。对该1.27mm厚的薄膜测定的MIT挠曲寿命可以称作1.27mmmIT挠曲寿命。

注射可模塑性-"蛇流"试验测量在用于注塑的那些当中典型的剪切速率下聚合物的可流动性。将熔融聚合物样品注入具有12.7mm×2.54mm矩形沟道的模具中，该沟道形状上是螺旋形的。注入的聚合物在该沟道中行进的距离是聚合物熔体可流动性的指数。为方便起见，报道在沟道

中的聚合物的重量（"注射重量"）。

所使用的设备是Nissei注射模塑机,Model FN-4000。温度分布：后部350℃，中心350℃；前部355℃；喷嘴360℃；模具温度180℃；注射压力80MPa和120MPa。

注塑

在80MPa的注射压力下将核/壳型聚合物State 1和State 2与PFA 1和PFA 2进行比较。还在120MPa下将State 2和PFA 2进行比较。表8和9分别概述了80MPa和120MPa的注射压力的结果。

表8

注射压力 80MPa

聚合物	PFA 1	State 1	PFA 2	State 2
MFR	29.2	8	12.6	4
注射重量 (g)	9.6	9.0	6.0	4.5

表9

注射压力 120MPa

聚合物	PFA 2	State 2
MFR	12.6	4
注射重量(g)	13.1	12.7

结果表明本发明的熔体混合组合物在注塑条件下具有比将由它们的低MFR预测的高得多的熔体可流动性，因此显示本发明核/壳型聚合物的剪切变稀（触变性）行为。能够采用低MFR核/壳型聚合物获得高注射重量的重要性的一个方面由该抗挠寿命试验结果显示。

对本发明的State 1和State 2核/壳型聚合物和PFA 1和PFA 2测量1.27mmMIT挠曲寿命。结果概括在表10中。

表10

聚合物	PFA 1	State 1	PFA 2	State 2
MFR	29.2	8	12.6	4
挠曲寿命（循环）	139	362	418(1)	880

(1)PFA 2的8mil（0.21mm）厚的薄膜的MIT挠曲寿命为大约15,000个循环。

挠曲寿命试验结果表明 States 1 和 2 熔体混合组合物虽然在熔体加工中表现得像具有高得多的熔体流动速率的聚合物那样但是通过显示高的 MIT 挠曲寿命仍表现得像具有低熔体流动速率的聚合物那样。