

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерным трубам для работы при обычном давлении, к полимерным композициям для таких труб и к способу получения полимерных композиций для данных труб.

Техническая предыстория создания изобретения

Трубы из полимерных материалов часто используют для различных целей, таких как транспортировка текучих сред, т.е. транспортировка газов или жидкостей. К текучей среде может быть приложено давление, например, при транспортировке природного газа или водопроводной воды, или давление не прилагается, например, при транспортировке сточных вод (сброса), дренажных вод (грунтовой и дорожный дренаж), для отвода ливневых вод или бытовых отходов и стоков. Кроме того, транспортируемая жидкая среда может иметь различные температуры, обычно в температурном интервале от примерно 0 до примерно 50°C. Трубы для работы при обычном давлении также могут быть использованы для защиты кабеля и трубопроводов.

Такие трубы для работы при обычном давлении также называются в данном описании попеременно как сточные трубы и канализационные трубы для обычного давления.

Термин "труба", как он используется в тексте настоящего описания, означает трубы в широком смысле слова, а также вспомогательные части, такие как фитинги, клапаны, камеры и все детали, которые обычно необходимы, например, для системы сточного трубопровода.

Трубы согласно настоящему изобретению включают одно- или многослойные трубы, где, например, один или несколько слоев представляют металлические слои и которые могут включать адгезионный слой. Трубы со структурными стенками, такие как гофрированные трубы, трубы с двойными стенками с полыми секциями или без них, также охватываются настоящим изобретением.

К трубам для транспортировки жидких сред под давлением (так называемые напорные трубы) и к трубам для транспортировки жидких сред, не находящихся под давлением, таких как стоки (так называемые трубы для обычного давления) предъявляются различные требования. Если напорные трубы должны быть способны выдерживать внутреннее избыточное давление, т.е. давление внутри трубы, которое выше, чем давление снаружи трубы, то трубы для обычного давления не должны выдерживать никакого внутреннего избыточного давления, но, вместо этого, они должны выдерживать наружное повышенное давление, т.е. давление снаружи трубы выше, чем давление внутри трубы. Такое повышенное наружное давление может быть обусловлено давлением грунта на трубопровод в случае подземного трубопровода, давлением грунтовых вод, транспортной нагрузкой или усилием зажатия в случае использования в домах. Таким образом, существует четкое отличие между напорными трубопроводами, с одной стороны, и трубопроводами для обычного давления, с другой стороны. Как упоминалось выше, настоящее изобретение относится к трубам для работы при обычном давлении.

Что касается известных технических решений, относящихся к пропиленовым полимерам и трубам из полипропилена, можно упомянуть следующие ссылки.

Европейский патент 1028985 относится к полученным в присутствии зародышеобразователей кристаллизации пропиленовым гомо- и сополимерам, например, для трубок, труб и фитингов. Пропиленовый полимер получают полимеризацией в присутствии каталитической системы, в основном, трансэтерифицированной парой "сложный эфир фталевой кислоты-низший спирт", и включающей донор и полимеризованное виниловое соединение, такое как винилциклогексан (VCH), в качестве агента-зародышеобразователя.

WO 97/13790 относится к способу получения пропиленовых полимеров или сополимеров в среде пропилена и условиях сверхкритической температуры и давления.

Европейский патент EP 0808870 относится к высокомолекулярной реакционной смеси полипропилена и этилен-пропиленового сополимера с содержанием этилена 0,1-2 мас.%. Смесь имеет скорость течения расплава MFR (5/230) самое большое 5 дг/мин и широкое молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) 6-20.

Европейский патент EP 0791609 относится к высокомолекулярному полипропилену с широким молекулярно-массовым распределением. Полипропилен представляет собой высокомолекулярный сополимер этилена и пропилена с содержанием этилена 1-10%, и индексом течения расплава MFR (5/230) менее чем 5 дг/мин, и M_w/M_n 6-20.

WO 99/35430 (=патенту США 6433087) относится к гетерофазному пропиленовому сополимеру с матрицей из пропиленового гомополимера и этилен-пропиленовым сополимером в качестве диспергированного эластомерного компонента.

Гетерофазный пропиленовый сополимер имеет модуль упругости 1300-2300 Н/мм² и ударную прочность при 23°C 60-110 кДж/м².

Европейский патент EP 0877039 относится к реакторной смеси пропиленового гомополимера и этилен-пропиленового сополимера, которая может быть использована как композиция для формования автомобильных деталей, таких как бамперы, панели управления и т.п. Реакторная смесь имеет содержание этилена 0,5-25 мас.%, скорость течения расплава MFR (5/30) по меньшей мере 5 дг/мин, и сополимер

содержит 13-40 мас.% этиленовых повторяющихся звеньев.

Трубы для работы при обычном давлении, такие как сточные трубы, изготавливают различных размеров от примерно 0,1 до примерно 3 м в диаметре и из различных материалов, таких как керамика (в основном, застеклованная глина), бетон, поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). Хотя керамика и бетон являются дешевыми материалами, к сожалению, они тяжелые и хрупкие. Поэтому за последние годы развилась тенденция заменять сточные трубы из керамики или бетона трубами из полимерных материалов, таких как ПВХ, ПЭ или ПП. Хотя стоимость ПВХ меньше чем ПП на единицу массы, но ПП имеет преимущества перед ПВХ в других аспектах, обладая более низкой плотностью и, таким образом, более низкой массой на метр трубы, превосходными высоко- и низкотемпературными свойствами и способностью к свариванию.

Сточные трубы из ПП должны показывать достаточную жесткость, чтобы выдерживать нагрузку от грунта без дополнительного противодействия за счет внутреннего давления. Жесткость трубы обусловлена, в основном, материалом трубы, и как мера жесткости может быть принят модуль эластичности (или для краткости модуль) материала трубы. Чем выше модуль материала трубы, тем жестче будет труба. Жесткость трубы дополнительно может быть увеличена конструкцией стенок трубы, например гофрированием трубы.

Кроме того, трубы для работы при обычном давлении часто подвергаются воздействию как высоких, так и низких температур. Поэтому они должны быть долговечными при работе в широком температурном интервале, что означает, что они должны обладать высокой ударной прочностью, особенно при низких температурах.

Трубы не должны быть хрупкими, потому что если трубы слишком хрупкие, то они выйдут из строя вследствие хрупкого растрескивания. Мерой хрупкости трубы является ее сопротивление медленному росту трещин. Чем выше сопротивление медленному росту трещин, тем лучше.

Когда используется материал с более высоким модулем упругости, тогда могут быть использованы более тонкостенные трубы при достижении одинаковой или более высокой (кольцевой) жесткости, что и у более низко модульной трубы с более толстыми стенками.

Более тонкие стенки трубы более чувствительны к растрескиванию, поскольку любое повреждение или царапина на поверхности трубы будет расти легче через стенку трубы. Трубы со структурными стенками (гофрированные, рифленые, трубы со сдвоенными стенками и т.д.) являются наиболее чувствительными к трещинам и показателям медленного роста трещин материала, поскольку конструкция структурной трубы часто включает тонкие секции.

Трубы со структурными стенками включают, например, однослойные гофрированные трубы, рифленые трубы, трубы со сдвоенными стенками с полыми секциями, многослойные трубы с полыми секциями или без них или вспененными слоями и спиральные трубы с полыми секциями или без них с гладкой или гофрированной конструкцией трубы.

В основном, более чувствительными к растрескиванию являются трубы с тонкими секциями, гладкие трубы с твердыми стенками меньших диаметров или трубы со структурными стенками с тонкими стенками. Вследствие высокоструктурной и 3-мерной структуры труб со структурными стенками также локально повышаются и напряжения, когда на трубу действует внешняя нагрузка, по сравнению с гладкими толстостенными трубами, т.е. они обладают повышенной чувствительностью к растрескиванию.

При использовании материалов с повышенной жесткостью напряжение в стенках трубы будет выше, когда трубу укладывают под грунт, вследствие повышенной несущей способности трубы и условий постоянной деформации.

Жесткость и хрупкость являются двумя противоречащими друг другу свойствами. Соответственно, чем жестче труба, тем более хрупкой она обычно будет. Таким образом, высокие модули упругости обычно сопровождаются низким сопротивлением медленному росту трещин.

Учитывая вышеизложенное, следует отметить, что существует потребность в усовершенствованных трубах для работы при обычном давлении из полимерных материалов, которые сочетают высокую жесткость, высокую ударную прочность и предпочтительно также низкую хрупкость, т.е. трубы должны иметь высокий модуль упругости, быть долговечными, особенно при низких температурах, и иметь высокое сопротивление медленному росту трещин.

Краткое изложение сущности изобретения

Целью настоящего изобретения является разработка полимерной трубы для работы при обычном давлении, которая сочетает высокую жесткость и низкую хрупкость, т.е. имеет высокий модуль упругости и высокую ударную прочность при низких температурах.

Также целью настоящего изобретения является разработка полимерной трубы для работы при обычном давлении, которая имеет высокое сопротивление медленному росту трещин.

Другой целью настоящего изобретения является разработка полимерной композиции для данных труб для работы при обычном давлении.

Еще одной целью настоящего изобретения является разработка способа получения полимерной композиции для данных труб для работы при обычном давлении.

Таким образом, настоящее изобретение относится к полимерной трубе для работы при обычном

давлении, отличающейся тем, что полимер включает композицию на основе пропиленового полимера, в которой базовый полимер пропилен

представляет собой гетерофазный сополимер пропилен, имеющий матрицу из гомополимера пропилен и дисперсную фазу из эластомерного сополимера пропилен и по меньшей мере одного олефинового сомономера;

имеет содержание сомономера 2-7 мас.%, в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилен;

имеет скорость течения расплава MFR (2/230), определенную согласно ISO 1133 C4, 0,1-2,0 г/10 мин;

имеет молекулярно-массовое распределение, определенное по реологическому коэффициенту сужения при сдвиге, $SHI_{0/50}$, измеренному при 200°C, 9-30;

имеет модуль упругости, определенный согласно ISO 527-2/1B при 1 мм/мин и 23°C, по меньшей мере 1800 МПа;

имеет ударную вязкость, определенную согласно ISO 179/1eA, по меньшей мере 6 кДж/м² при 0°C и по меньшей мере 2 кДж/м² при 20°C.

Настоящее изобретение также относится к композиции на основе полимера пропилен для изготовления полимерных труб для работы при обычном давлении, отличающейся тем, что базовый полимер пропилен

представляет собой гетерофазный сополимер пропилен, включающий матрицу из гомополимера пропилен и дисперсную фазу из эластомерного сополимера пропилен и по меньшей мере одного олефинового сомономера;

имеет содержание сомономера 2-7 мас.%, в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилен;

имеет скорость течения расплава MFR (2/230), определенную согласно ISO 1133 C4, 0,1-2,0 г/10 мин;

имеет молекулярно-массовое распределение, определенное по реологическому коэффициенту сужения при сдвиге, $SHI_{0/50}$, измеренному при 200°C, 9-30;

имеет модуль упругости при растяжении, определенный согласно ISO 527-2/1B при 1 мм/мин и 23°C, по меньшей мере 1800 МПа;

имеет ударную вязкость, определенную согласно ISO 179/1eA, по меньшей мере 6 кДж/м² при 0°C и по меньшей мере 2 кДж/м² при -20°C.

Настоящее изобретение также относится к способу получения полимерной композиции для изготовления полимерных труб для работы при обычном давлении, отличающемуся тем, что в присутствии стереоспецифического катализатора Циглера-Натта, содержащего донор электронов, проводят полимеризацию:

(i) матрицы на основе гомополимера пропилен по меньшей мере в одном петлевом реакторе при температуре по меньшей мере 80°C и давлении 4600-10000 кПа и;

(ii) эластомерного сополимера пропилен и по меньшей мере одного олефинового сомономера по меньшей мере в одном газофазном реакторе при более низкой температуре, чем на стадии (i);

с получением базового полимера из гетерофазного сополимера пропилен, содержащего матрицу из указанного гомополимера пропилен и дисперсную фазу из указанного эластомерного сополимера пропилен; указанный гетерофазный сополимер пропилен имеет

содержание сомономера 2-7 мас.%, в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилен;

скорость течения расплава MFR (2/230), определенную согласно ISO 1133 C4, 0,1-2,0 г/10 мин;

молекулярно-массовое распределение, определенное по реологическому коэффициенту сужения при сдвиге, $SHI_{0/50}$, измеренному при 200°C, 9-30;

модуль упругости при растяжении, определенный согласно ISO 527-2/1B при 1 мм/мин и 23°C, по меньшей мере 1800 МПа и

ударную вязкость, определенную согласно ISO 179/1eA, по меньшей мере 6 кДж/м² при 0°C и по меньшей мере 2 кДж/м² при -20°C.

Дополнительные отличительные признаки и преимущества настоящего изобретения будут ясны из следующего описания и прилагаемой формулы изобретения.

Подробное описание изобретения

Как указано выше, важным свойством трубы и полимерной композиции настоящего изобретения является их модуль упругости (или для краткости модуль). Под модулем упругости, упоминаемым в тексте настоящего описания, подразумевается модуль упругости при растяжении, определенный на образце для испытаний толщиной 4 мм согласно методу ISO 527-2/1B при 1 мм/мин и 23°C. Прессованные образцы для испытаний получают в пресс-форме согласно ISO 1873-2. Как упоминалось выше, модуль упругости пропиленового полимера настоящего изобретения составляет по меньшей мере 1800 МПа для базового полимера (т.е. полимерной композиции как таковой (только с технологической и тепловой стабилизацией) без вспомогательных веществ, таких как другие добавки, наполнители и усиливающие агенты). Предпочтительно модуль составляет по меньшей мере 1900 МПа. Кроме того, предпочтительно, чтобы величина модуля лежала в интервале 1800-2500 МПа, более предпочтительно 1850-2100 МПа. Эти величины указывают на очень высокую жесткость и должны сравниваться с величинами модулей ПП материалов известных решений, обычно составляющими самое большее 1700 МПа.

Свойством полимерной трубы, связанным с его модулем, является кольцевая жесткость трубы. Кольцевую жесткость определяют согласно EN ISO 9969.

Кольцевая жесткость, определенная согласно EN ISO 9969 для трубы, имеющей диаметр 110 мм и толщину стенок 4 мм, при 23°C связана с модулем упругости E следующим выражением (I):

$$E = \text{кольцевая жесткость} \times 12 \times [(D-t)/t]^3 \quad (I)$$

где E означает модуль упругости в МПа;

D означает наружный диаметр трубы в мм и

t означает толщину стенки трубы в мм.

Диаметр измеряют следующим образом: наружный диаметр трубы измеряют "рулеткой" в трех различных точках с точностью 0,1 мм. Рассчитывают среднее значение из трех измерений и результат представляют в мм с точностью до одной десятой.

Толщину стенки измеряют в шести точках, равно отстоящих на 60° друг от друга, с точностью до 0,01 мм. Рассчитывают среднее значение из шести измерений и результат представляют в мм с точностью до третьего знака.

Модуль E, рассчитанный по кольцевой жесткости, часто является наилучшим методом для оценки жесткости материала, предназначенного для изготовления труб, поскольку кольцевая жесткость является конечным свойством жесткость/модуль, которое важно для конечной области использования. Использование величины кольцевой жесткости для расчета жесткости материала позволяет также учесть влияние формы трубы и технологических условий (традиционная экструзия труб) на измеренные величины, т.е. позволяет получить величины, соответствующие области использования.

В настоящем изобретении модуль E, рассчитанный по кольцевой жесткости, предпочтительно должен иметь величину по меньшей мере 1800 МПа, предпочтительно по меньшей мере 1900 МПа.

Другим важным свойством трубы и полимерной композиции настоящего изобретения является их ударная вязкость, особенно при низких температурах. Ударную вязкость определяют согласно ISO 179/1eA, используя прессованные образцы для испытаний, как описано в EN ISO 1873-2 (80×10×4 мм). Ударная вязкость при 0°C составляет по меньшей мере 6 кДж/м², предпочтительно по меньшей мере 7 кДж/м². Ударная вязкость при -20°C составляет по меньшей мере 2 кДж/м², предпочтительно по меньшей мере 4 кДж/м².

Другой путь определения ударной вязкости полимерной трубы согласно настоящему изобретению представляет собой так называемый метод определения ударной вязкости с падающим грузом, определяемой согласно EN 1411. Согласно EN 1411 величина H₅₀ (высота падения, когда происходит 50% разрушения образца) для трубы с наружным диаметром 110 мм и толщиной стенок 4 мм при использовании копра массой 4 кг должна составлять по меньшей мере 1 м при максимум одном разрушении ниже 0,5 м при 0°C. Труба согласно изобретению обычно имеет значительно лучшее свойство ударной вязкости, определенное методом падающего маятника, соответствующее величине H₅₀, по меньшей мере 1 м, более предпочтительно по меньшей мере 2 м, наиболее предпочтительно по меньшей мере 4 м, при значительно более низкой температуре -20°C.

Хотя настоящее изобретение относится к трубам для работы при обычном давлении, желательнее, чтобы полимерная труба настоящего изобретения имела хорошее сопротивление воздействию внутреннего давления. Предпочтительно полимерная труба настоящего изобретения имеет сопротивление воздействию давления значительно выше требований согласно EN 1852 (включая EN 1852-1/A1). Таким образом, полимерная труба настоящего изобретения предпочтительно имеет сопротивление воздействию внутреннего давления свыше 200 ч, более предпочтительно свыше 400 ч при 4,2 МПа/80°C и свыше 1500 ч, более предпочтительно свыше 2000 ч при 2,5 МПа/95°C, определенное согласно EN 921 в водной среде на трубе калибром наружный диаметр/толщина 32 мм/3,0 мм или 110 мм/4,0 мм.

Как упомянуто выше, полимер по настоящему изобретению представляет собой гетерофазный сополимер пропилена или ударопрочный сополимер пропилена (также известный как пропиленовый блок-сополимер или ПП-Б). Это означает, что пропиленовый полимер имеет многофазную структуру с матрицей из гомополимера и включениями, содержащими эластомерный ("каучуковый") сополимер пропилена. Гомополимерная матрица состоит исключительно или, по существу, исключительно из пропиленовых повторяющихся звеньев. Гомополимер матрицы является унимодальным или мультимодальным, предпочтительно бимодальным гомополимером пропилена.

Под выражением "по существу, исключительно", использованным в тексте настоящего описания, подразумевается, что гомополимер пропилена может включать самое большее примерно до 1 мас.%, предпочтительно самое большее 0,5 мас.% повторяющихся звеньев, образованных другим мономером(ами). Такой другой мономер(ы) выбран из группы, включающей этилен и C₄-C₁₀ α-олефины, предпочтительно этилен.

Выражение "мультимодальный", использованное в тексте настоящего описания, относится к модальности полимера, т.е. форме кривой его молекулярно-массового распределения, которая представляет собой зависимость массовых долей полимера от его молекулярной массы. Если полимер получен способом последовательной полимеризации, предусматривающим использование реакторов, соединенных

последовательно и использующих различные условия в каждом реакторе, то различные фракции, образованные в различных реакторах, будут иметь каждая свое молекулярно-массовое распределение. Когда кривые молекулярно-массового распределения этих фракций накладывают на одну кривую молекулярно-массового распределения для общего результирующего полимерного продукта, то данная кривая может показать два или более максимумов или, по меньшей мере, быть заметно шире в сравнении с кривыми для отдельных фракций. Данный полимерный продукт, полученный в две или более последовательных стадий, называется бимодальным или мультимодальным, в зависимости от числа стадий. В последующем все полимеры, полученные таким образом в две или более последовательных стадий, названы "мультимодальными". Следует отметить, что различными могут быть также химические составы фракций.

Матрица из пропиленового гомополимера настоящего изобретения представляет собой полимер высокой изотактичности с тактичностью более 98%, предпочтительно более 99%, определенной ИКФТ. Данная высокая изотактичность приводит к кристалличности (измеренной с помощью ДСК) более чем 50%, предпочтительно 52-53% для матрицы.

Другим компонентом гетерофазного сополимера пропилена, а именно эластомерным или каучукоподобным сополимером пропилена, является сополимер пропилена и по меньшей мере одного олефинового сомономера, выбранного из группы, включающей этилен и α -олефины C_4 - C_{10} , предпочтительно этилен. Содержание сомономера составляет 2-7 мас.%, предпочтительно 3-4 мас.%, в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилена.

Пропиленовый сополимер имеет содержание полимера, растворимого в ксилоле (XS) при 25°C, составляющее 4-10 мас.%, предпочтительно 6-8 мас.%, в расчете на массу пропиленового ударопрочного сополимера. XS измеряют растворением полимера в ксилоле при 135°C, охлаждением раствора до 25°C и фильтрованием нерастворимой части.

Кроме того, пропиленовый сополимер предпочтительно имеет содержание аморфной фракции (AM), измеренной отделением вышеупомянутой растворимой в ксилоле фракции и осаждением аморфной части ацетоном, 4-10 мас.% и более предпочтительно 5-8 мас.%, в расчете на массу ударопрочного сополимера пропилена.

Скорость течения расплава (MFR), определенная согласно ISO 1133 C4 при 230°C и нагрузке 2,16 кг (MFR (2/230)), гетерофазного сополимера пропилена составляет 0,1-2,0 г/10 мин, предпочтительно 0,1-1,5 г/10 мин, более предпочтительно 0,2-0,9 г/10 мин и наиболее предпочтительно 0,2-0,5 г/10 мин.

Гетерофазный сополимер пропилена настоящего изобретения имеет широкое молекулярно-массовое распределение, как определено по его коэффициенту снижения вязкости при сдвиге (SHI), измеренному при 200°C по реологии. SHI представляет собой отношение комплексной вязкости (η^*) при двух различных напряжениях сдвига и является мерой расширения (или сужения) молекулярно-массового распределения. Согласно настоящему изобретению гетерофазный сополимер пропилена имеет коэффициент снижения вязкости при сдвиге $SHI_{0/50}$, т.е. отношение комплексной вязкости при 200°C и напряжении сдвига 0 кПа (η^*) к комплексной вязкости при 200°C и напряжении сдвига 50 кПа (η^*_{50}), составляющий 9-30, предпочтительно 10-20.

Для определения η^*_0 были проведены динамические реологические измерения на реометре Rheometrics RDA-II QC на прессованных образцах для испытаний, полученных под атмосферой азота при 200°C с использованием плит диаметром 25 мм и геометрии плиты. Эксперименты в режиме осциллирующего сдвига были проведены в области линейной вязкоупругости напряжения при частотах от 0,01 до 500 рад/с (ISO 6721-1).

Величины модуля накопления (G'), модуля потерь (G''), и комплексного модуля (G^*), и комплексной вязкости (η^*) были получены как функции частоты (ω).

Вязкость при нулевом сдвиге (η_0) была рассчитана с использованием комплексной текучести, определенной как величина, обратная комплексной вязкости. Действительная и мнимая части определяются, таким образом, по следующим зависимостям:

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2] \text{ и}$$

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

Из следующих уравнений:

$$\eta' = G''/\omega \text{ и } \eta'' = G'/\omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) \cdot \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) \cdot \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

Существует линейная зависимость между f' и f'' с величиной нулевой ординаты $1/\eta_0$ ("Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L.; Lehtinen, A.; Tanner, J.; Seppälä, J.; Neste Oy, Porvoo, Finland. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1360-362). Для полипропилена это справедливо при низких частотах, и первые 5 знаков (5 десятичных знаков) используют для расчета η_0 .

Показатели упругости (G') и коэффициенты снижения вязкости при сдвиге (SHI), которые коррелируют с ММР и не зависят от M_w , были рассчитаны согласно методикам, представленным в публикациях "Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L.; Lehtinen, A.; Tanner, J.; Seppälä, J.;

Neste Oy, Porvoo, Finland. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1360-362 и "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, Eeva-Leena, Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.

SHI рассчитан делением величины вязкости при нулевом сдвиге на величину комплексной вязкости, полученную при некоторой постоянной величине напряжения сдвига, G^* . Обозначение SHI (0/50) представляет собой отношение между вязкостью при нулевом сдвиге и вязкостью при напряжении сдвига 50000 Па.

Плотность гетерофазного сополимера пропилена составляет 0,900-0,906 г/см³.

Настоящее изобретение также включает усовершенствованный способ полимеризации гетерофазного сополимера пропилена.

В качестве катализатора полимеризации может быть использован любой стереоспецифический катализатор для полимеризации пропилена, который способен катализировать полимеризацию и сополимеризацию пропилена и сомономеров при давлении 500-10000 кПа, в частности 2500-8000 кПа, и при температуре 40-110°C, в частности 60-110°C.

Предпочтительно катализатор включает высокопроизводительный катализатор Циглера-Натта, который может быть использован при высоких температурах полимеризации 80°C или выше.

Обычно катализатора Циглера-Натта, используемый в настоящем изобретении, включает каталитический компонент, компонент сокатализатора, внешний донор, причем каталитический компонент каталитической системы, в основном, содержит магний, титан, галоген и внутренний донор. Доноры электронов регулируют стереоспецифические свойства и/или улучшают активность каталитической системы. Ряд доноров электронов, включающих простые эфиры, сложные эфиры, полисиланы, полисилоксаны и алкоксииланы, известен в данной области.

Катализатор предпочтительно содержит в качестве прокаталитического компонента соединение переходного металла. Соединение переходного металла выбрано из группы, включающей соединения титана, имеющие степень окисления 3 или 4, соединения ванадия, соединения циркония, соединения кобальта, соединения никеля, соединения вольфрама и соединения щелочно-земельных металлов, причем трихлорид титана и тетрахлорид титана являются особенно предпочтительными.

Предпочтительно использовать катализаторы, которые могут выдерживать высокие температуры, преобладающие в петлевом реакторе. Обычные катализаторы Циглера-Натта для изотактической полимеризации пропилена обычно имеют предел рабочей температуры порядка 80°C, выше которой они либо дезактивируются, либо теряют свою стереоспецифичность. Такая низкая температура полимеризации может наложить практическое ограничение на эффективность теплоотвода из петлевого реактора.

Предпочтительный катализатор, предназначенный для использования согласно настоящему изобретению, раскрыт в европейском патенте EP 591224, который раскрывает способ получения прокаталитической композиции из дихлорида магния, соединения титана, низшего спирта и сложного эфира фталевой кислоты, содержащего по меньшей мере 5 атомов углерода. Согласно EP 591224 реакция перэтерификации протекает при повышенной температуре между низшим спиртом и сложным эфиром фталевой кислоты, в результате которой сложноэфирные группы из низшего спирта и сложного эфира фталевой кислоты меняются местами.

Дихлорид магния может быть использован как таковой, или его можно объединить, например, с диоксидом кремния путем абсорбции диоксида кремния раствором или суспензией, содержащей дихлорид магния. Низшим спиртом предпочтительно может быть метанол или этанол, особенно этанол.

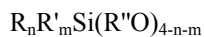
Соединение титана, используемое при получении прокатализатора, предпочтительно является органическим или неорганическим соединением титана, который находится в степени окисления 3 или 4. Кроме того, с соединением титана могут быть смешаны соединения других переходных металлов, таких как ванадий, цирконий, хром, молибден и вольфрам. Соединением металла обычно является галогенид или оксигалогенид, органический галогенид металла или чисто органическое соединение металла, в котором только органические лиганды присоединены к переходному металлу. Особенно предпочтительными являются галогениды титана, особенно тетрахлорид титана.

Алкоксигруппа используемого сложного эфира фталевой кислоты включает по меньшей мере 5 атомов углерода, предпочтительно по меньшей мере 8 атомов углерода. Таким образом, в качестве сложного эфира может быть использован, например, пропиленгексилфталат, диоктилфталат, диизодецилфталат и дитридецилфталат. Молярное отношение сложного эфира фталевой кислоты и галогенида магния предпочтительно составляет примерно 0,2:1.

Перэтерификацию можно провести, например, выбором пары сложный эфир фталевой кислоты-низший спирт, которая самопроизвольно или с помощью катализатора, который не вредит прокаталитической композиции, перэтерифицирует катализатор при повышенной температуре. Предпочтительно проводить трансэтерификацию при температуре, которая составляет 110-150°C, предпочтительно 120-140°C.

Катализатор также может быть модифицирован, как описано в европейском патенте EP 1028985.

Катализатор, полученный вышеуказанным способом, используют вместе с металлоорганическим сокатализатором и с внешним донором. Обычно внешний донор имеет формулу



где R и R' могут быть одинаковыми или различными и представляют линейную, разветвленную или циклическую алифатическую или ароматическую группу;

R'' означает метил или этил;

n означает целое число от 0 до 3;

m означает целое число от 0 до 3 и

n+m представляет величину от 1 до 3.

В частности, внешний донор выбран из группы, состоящей из циклогексил метилметоксисилана (CHMMS), дициклопентилдиметоксисилана (DCPDMS), диизопропилдиметоксисилана, диизобутилдиметоксисилана и ди-т-бутилдиметоксисилана.

В качестве сокатализатора используют алюминийорганическое соединение. Алюминийорганическое соединение предпочтительно выбрано из группы, включающей триалкилалюминий, диалкилалюминийхлорид и алкилалюминийсесквихлорид.

Согласно изобретению данные катализаторы обычно вводят только в первый реактор. Компоненты катализатора могут быть поданы в реактор по отдельности или одновременно, или компоненты каталитической системы могут быть предварительно смешаны перед подачей в реактор.

Такое предварительное смешение также может включать каталитическую форполимеризацию перед подачей в соответствующий реактор для полимеризации. При форполимеризации осуществляют контактное взаимодействие каталитических компонентов в течение короткого промежутка времени с мономером перед подачей в реактор.

Процесс полимеризации согласно изобретению разделен на две основные стадии: (i) получение матрицы из гомополимера пропилена и (ii) получение эластомерного (каучукоподобного) сополимера пропиленолефиновый сомономер. Стадия (i) может предпочтительно включать стадию форполимеризации перед основной полимеризацией пропиленовой гомополимерной матрицы. Полимеризацию в форполимеризационном реакторе проводят с пропиленом, обычно при более низкой температуре, чем основная полимеризация. Предпочтительно весь катализатор, используемый в процессе полимеризации, добавляют в реактор форполимеризации.

После форполимеризации полимеризацию гомополимера пропилена можно проводить в одну стадию, но предпочтительно ее проводить по меньшей мере в две стадии, для того чтобы получить мультимодальный, предпочтительно бимодальный, гомополимер пропилена. Полимеризационная система на стадии (i) может включать один или несколько обычных петлевых реакторов или один или несколько газофазных реакторов. Предпочтительно реакторы выбраны из петлевых и газофазных реакторов и на конкретной стадии (i) используют два петлевых реактора или последовательно один петлевой реактор и один газофазный реактор. Это особенно подходит для получения бимодального полипропилена. Осуществляя полимеризацию в различных полимеризационных реакторах в присутствии различных количеств водорода, можно расширить молекулярно-массовое распределение продукта и улучшить его физико-механические и технологические свойства. Возможно также использовать несколько реакторов каждого типа, например один петлевой реактор и два или три газофазных реактора или два петлевых реактора и один газофазный реактор, последовательно.

Обычно температура петлевого реактора составляет по меньшей мере 800°C, а давление составляет по меньшей мере 4600-10000 кПа.

Особенно предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает осуществление полимеризации стадии (i) способом, включающим последовательно петлевой реактор и газофазный реактор, когда петлевой реактор работает с жидким пропиленом и при высокой температуре полимеризации по меньшей мере 80°C, наиболее предпочтительно в условиях сверхкритической температуры и давления. Вторую стадию полимеризации проводят в газофазном реакторе(ах) для того, чтобы расширить молекулярно-массовое распределение полимера стадии (i).

Термин "сверхкритические" условия означает, что и температура, и давление в реакторе находятся выше соответствующих сверхкритической температуры и давления реакционной среды. Для реакционной среды из пропилена это означает температуру по меньшей мере 92°C и давление по меньшей мере 4600 кПа. Конечный верхний предел температуры представляет точку плавления образующегося полимера, но необязательно высокие температуры вызывают повышение растворимости полимера. Предпочтительные температуры находятся поэтому в интервале 92-110°C и особенно самое большее 100°C. Предпочтительные давления находятся в интервале 4600-10000 кПа, более предпочтительно 5000-7000 кПа.

Последующую полимеризацию в газофазном реакторе(ах) стадии (i) проводят при температуре 50-115°C, предпочтительно 60-110°C, более предпочтительно 80-105°C и давлении 500-5000 кПа, предпочтительно 1500-3500 кПа. Предпочтительно, когда стадию петлевой полимеризации (i) осуществляют в сверхкритических условиях, температура в газофазном реакторе составляет 85-95°C и давление составляет 2000-3000 кПа.

Отношение производительностей по массе (так называемый "сплит") между петлевым реактором и газофазным реактором на стадии (i) составляет от 20:80 до 80:20, предпочтительно от 30:70 до 70:30, бо-

лее предпочтительно от 40:60 до 60:40.

Как было упомянуто ранее, матрица из гомополимера состоит исключительно или, по существу, исключительно из пропиленовых повторяющихся звеньев. Это означает, что возможно, хотя и не предпочтительно, вводить небольшие количества сомономеров, выбранных из группы, включающей этилен и/или C_4 - C_{10} α -олефины, такие как этилен, бутен, пентен, гексен и т.п., и предпочтительно этилен, в реактор(ы) полимеризации стадии (i).

Газофазный реактор(ы) стадии (i) может представлять собой обычный реактор с псевдооживленным слоем, хотя могут быть использованы газофазные реакторы других типов. В реакторах с псевдооживленным слоем слой состоит из образующихся и растущих частиц полимера, а также еще сохранившего активность катализатора, который переносится вместе с полимерной фракцией. Слой поддерживается в псевдооживленном состоянии за счет введения газообразных компонент, например мономера, с такой скоростью движения, при которой частицы будут вести себя как жидкость. Псевдооживляющий газ также может содержать инертные газообразные носители, такие как азот, а также водород в качестве модификатора. Газофазный реактор с псевдооживленным слоем может быть снабжен механической мешалкой.

Упомянутый выше процесс позволяет изготавливать матрицу из пропиленового гомополимера, имеющего высокую жесткость и повышенную общую степень кристаллизации. Степень кристаллизации, измеренная ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрией) на матрице из пропиленового гомополимера, обычно составляет более 50%, предпочтительно 52-53%.

На стадии (ii) процесса полимеризации продукт со стадии (i) подвергается дальнейшей полимеризации в одном или нескольких реакторах для получения эластомерного сополимера пропилен-гетерофазного пропиленового сополимера согласно изобретению.

Полимеризацию стадии (ii) проводят как газофазную полимеризацию в одном или нескольких газофазных реакторах. Особенно предпочтительно, чтобы полимеризация стадии (ii) протекала в одном газофазном реакторе, в который подают продукт со стадии (i) вместе с пропиленом, сомономером и водородом по потребности.

Как упоминалось ранее, сомономером является по меньшей мере один олефин, выбранный из группы, содержащей этилен и C_4 - C_{10} α -олефины, такие как этилен, бутен, пентен, гексен и т.п., и предпочтительно этилен.

Эластомерный сополимер пропилен со стадии (ii) будет давать гетерофазный пропиленовый сополимер с улучшенной ударной вязкостью. Условия для сополимеризации лежат в пределах обычных условий производства этилен-пропиленового каучука (ЭПК), как те, что раскрыты, например, в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol. 6, p. 545-558.

Каучукоподобный продукт образуется, если содержание сомономера (предпочтительно этилена) в полимере лежит в пределах определенного интервала. Таким образом, предпочтительно этилен и пропилен сополимеризуются с образованием эластомера при таком соотношении, когда аморфная часть сополимера содержит от 10 до 70 мас.% звеньев этилена.

Желательно, чтобы эластомерный пропиленовый сополимер стадии (ii), а также весь гетерофазный пропиленовый сополимер содержали низкое количество "каучука", т.е. чтобы величина XS была низкой, для того чтобы отрицательно не повлиять на целевой высокий модуль гетерофазного пропиленового сополимера. С другой стороны, количество каучука, выраженное как величина XS, не должно быть слишком низким, но достаточным, чтобы получить полимер с достаточной ударной вязкостью. Поэтому XS этилен-пропиленового ударопрочного сополимера должна лежать в интервале 4-10, предпочтительно 6-8 мас.%, в расчете на массу этилен-пропиленового ударопрочного сополимера.

Желательная низкая величина XS означает, что на стадии (ii) процесса полимеризации должна образоваться относительно низкая доля эластомерного сополимера этилен-пропилен, содержащего низкое количество этилена. Стабильная полимеризация такой низкой доли этилен-пропиленового эластомерного сополимера с низким содержанием этилена обычно считается трудно осуществимой. Однако настоящее изобретение решает эту задачу осуществлением стадии (ii) полимеризации при низкой активности катализатора. Низкая активность катализатора на стадии (ii) достигается повышением температуры на стадии (i), и увеличением, таким образом, активности катализатора на стадии (i), и, соответственно, снижением ее на стадии (ii). Активность катализатора на стадии (ii) дополнительно уменьшают снижением температуры на стадии (ii). Таким образом, температура при полимеризации на стадии (ii) должна составлять 40-90°C, и более предпочтительно 60-70°C. Давление при полимеризации на стадии (ii) должно составлять 500-3000 кПа, предпочтительно 1000-2000 кПа.

Парциальное давление этилена на стадии (ii) должно быть достаточным, чтобы обеспечить содержание сомономера, т.е. предпочтительно этилена, 2-7, предпочтительно 3-4 мас.%, в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилен.

Помимо гетерофазного сополимера пропилен базовая полимерная композиция согласно настоящему изобретению может включать традиционные вспомогательные вещества, такие как добавки, наполнители и усиливающие агенты.

В качестве примеров добавок можно упомянуть агенты зародышеобразования, технологические и

теплостабилизаторы, пигменты и другие окрашивающие агенты, включая технический углерод. В зависимости от типа добавок, последние обычно могут быть включены в количестве 0,01-5 мас. %.

Таким образом, предпочтительно полимерная композиция включает 0,05-3 мас. % одного или нескольких агентов α -зародышеобразования, таких как тальк, полимеризованные виниловые соединения, такие как поливинилциклогексан (поли ВЦГ), дибензилиденсорбитол (ДБС), бензоат натрия и ди(алкилбензилиден)сорбитол. Агенты α -зародышеобразования способствуют повышению модулей эластичности при растяжении и, таким образом, повышению жесткости полимерной композиции. За исключением талька, агенты α -зародышеобразования обычно добавляют в небольших количествах 0,0001-1, предпочтительно 0,001-0,7 мас. %. Тальк представляет собой специфический случай, так как его можно добавлять и как агент зародышеобразования, и как наполнитель. При введении в качестве агента зародышеобразования количество талька составляет 0,05-3, предпочтительно 0,1-2 мас. %.

В качестве примеров наполнителей можно упомянуть, например, тальк, слюду, карбонат кальция, каолин и глину. Обычно наполнители добавляют в количестве от более чем 3 до 60 мас. %. В конкретном случае тальк предпочтительно добавляют в количестве более чем от 3 до 30 мас. %, карбонат кальция - в количестве 10-50 мас. %, каолин и глину - в количестве 10-50 мас. %.

Введение наполнителя в полимер повышает жесткость последнего, т.е. увеличивает модуль эластичности, рассчитанный по кольцевой жесткости. Таким образом, добавление 10 мас. % талька повышает модуль эластичности примерно на 1000 МПа; добавление 20 мас. % талька повышает модуль эластичности примерно на 1400 МПа и добавление 25 мас. % талька повышает модуль эластичности примерно на 1800 МПа. Соответственно, если базовый полимер (т.е. полимерная композиция как таковая, без вспомогательных веществ, за исключением технологических и тепловых стабилизаторов) согласно изобретению имеет модуль эластичности по меньшей мере 1800 МПа, то он увеличивается примерно до 2300-2500 МПа при добавлении 10 мас. % талька. Соответственно, добавление 20 мас. % талька повышает модуль эластичности примерно до 3000-3200 МПа и 30 мас. % талька дает модуль эластичности примерно 3700-3800 МПа.

Как примеры подходящих усиливающих наполнителей, можно назвать волокна, такие как измельченное или непрерывное стекловолокно, углеродное волокно, стальное волокно и целлюлозное волокно. Обычно волокно добавляют в количестве 5-80, предпочтительно 10-50 и более предпочтительно 15-40 мас. %.

Вспомогательные вещества могут быть введены в полимерную композицию известными методами, например смешением полимерных компонентов со вспомогательными веществами в желательном массовом отношении с использованием периодического или непрерывного процесса. В качестве примеров типичных периодических смесителей можно упомянуть смеситель Бэнбери и смесительные вальцы с обогревом. В качестве примеров непрерывных смесителей можно назвать смеситель Фаррела, смеситель Бусса и одночервячные и двухчервячные экструдеры.

Обычно полимерные трубы изготавливают методом экструзии или, в меньшей степени, литьем под давлением. Обычная установка по экструзии полимерных труб включает одно- или двухчервячный экструдер, сопло, калибровочное устройство, охлаждающее оборудование, тянущее устройство и устройство для резки или наматывания труб. Полимер экструдировать в форме трубы через экструдер. Эта технологическая стадия требует того, чтобы труба имела достаточную прочность расплава, так чтобы труба не распалась. Данный метод экструзии хорошо известен специалистам в данной области, и поэтому нет необходимости излагать дополнительно особенности, касающиеся данного аспекта. Таким образом, будучи, в целом, описанным, настоящее изобретение далее будет пояснено не ограничивающими объема притязаний примерами предпочтительных вариантов его осуществления, чтобы облегчить понимание существа изобретения.

В примерах готовили композиции на основе гетерофазного сополимера пропилена согласно изобретению в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления, описанным выше, полимеризацией в лабораторной установке пропиленовой гомополимерной матрицы на стадии (i), включающей форполимеризацию в реакторе форполимеризации, полимеризацию на первой стадии в петлевом реакторе и полимеризацию на второй стадии в газофазном реакторе (ГФР1) и последующую полимеризацию на стадии (ii) эластомерного этилен-пропиленового сополимера в газофазном реакторе (ГФР2). Полученные композиции гетерофазного пропиленового сополимера были затем гранулированы и переработаны в гладкие трубы калибром 110 мм по наружному диаметру (НД), 4 мм толщиной стенок известным методом. Композиция содержала примерно 0,8 мас. % тепловых и технологических стабилизаторов.

В примерах представлены условия полимеризации и свойства полимера и полученных труб.

Примеры 1-3.

В данных примерах условия полимеризации в петлевом реакторе и ГФР1, т.е. для полимеризации матрицы на основе пропиленового гомополимера, были примерно одинаковыми. Для полимеризации эластомерного этилен-пропиленового сополимера в ГФР2 температуру полимеризации поддерживали на 70°C в обоих примерах 1 и 2, но парциальное давление пропилена в примере 2 повышали. В примере 3 температуру полимеризации в ГФР2 снижали до 60°C.

Особенности, касающиеся условий полимеризации, представлены в табл. 1. В табл. 2 представлены результаты испытаний полимеров и труб, полученных в примерах 1-3.

Таблица 1

Условия полимеризации и свойства полимера

	Пр.1	Пр.2	Пр.3
<u>Стадия (i)</u>			
Летлевой реактор			
Темп. (°С)	80,0	80,0	80,0
Давление (кПа)	5500	5500	5500
Сплит (%)	50,2	50,3	48,6
MFR (10/230) (г/10 мин)	0,61	0,8	0,83
<u>ГФР1</u>			
Темп. (°С)	85,0	85,0	85,0
Давление (кПа)	2050	2050	2050
Сплит (%)	49,8	49,7	51,4
MFR (10/230) (г/10 мин)	0,34	0,37	0,33
<u>Стадия (ii)</u>			
<u>ГФР2</u>			
Темп. (°С)	70,0	70,0	60,0
Парциальное давление пропилена (кПа)	413	551	456
MFR (10/230) (г/10 мин)	0,31	0,31	0,30
XS (%)	6,3	6,2	7,0
AM (%)	6,3	5,5	5,8
Всего этилена (%)	3	3,1	3,0
SHI _{0/50}	16	15	12

Таблица 2

Свойства полимер/труба

	Пр.1	Пр.2	Пр.3
Внутренний диаметр	101,8	101,85	101,96
D ₁ (мм)			
Толщина стенок t (мм)	4,458	4,173	4,122
Кольцевая жесткость S (Н/м ²) ¹⁾	11250	10420	9448
Модуль упругости, E (МПа) ²⁾	1800	2050	1930
Модуль упругости, E (МПа) ³⁾	1930	1880	1870
Ударная вязкость по Шарпи			
ISO 179/1eA			
0°С кДж/м ²	6,4	6,4	7,8
-20°С кДж/м ²	4	4	4,3
Ударная вязкость, Н ₅₀ (EN1411, НД 110 мм, -20°С) (м)	3,9	3,9	>4,0
Сопротивление трубы давлению (EN921, НД 110 мм; час/разрушение ⁴⁾			
80°С, 4,2 МПа	1013/I	708/I	1218/I
95°С, 2,5 МПа	1680/1680/I/I	1700/1700/I/I	1700/1700/I/I

- 1) Измерения проведены на образце для испытаний через 21 ± 2 дня после экструзии.
 - 2) Расчетная величина согласно формуле (I).
 - 3) Согласно ISO 527.
 - 4) R=текущее; B=разрушение; I=прервано.
- НД - наружный диаметр.

Из результатов, представленных в табл. 2, очевидно, что трубы согласно изобретению имеют очень высокий модуль эластичности или жесткость примерно 1800 МПа или больше, в сочетании с высокой ударной вязкостью при низких температурах и высоким сопротивлением давления трубы, т.е. высоким сопротивлением медленному росту трещин.

Примеры 4-5.

В данных примерах условия полимеризации для стадии (ii) были примерно теми же, тогда как полимеризацию пропиленовой гомополимерной матрицы в петлевом реакторе проводили в сверхкритических условиях.

Особенности, касающиеся условий полимеризации, и свойства полимера и трубы представлены с табл. 3 и 4, соответственно.

Таблица 3

Условия полимеризации и свойства полимера

	Пр. 4	Пр. 5
<u>Стадия (i)</u>		
Петлевой		
Темп. (°C)	93,0	93,0
Давление (кПа)	5500	5500
Сплит (%)	49,6	48,9
MFR (10/230) (г/10 мин)	0,77	0,75
ГФР1		
Темп. (°C)	85,0	85,0
Давление (кПа)	2900	2900
Сплит (%)	50,4	51,1
MFR (2/230) (г/10 мин)	0,27	0,28
<u>Стадия (ii)</u>		
ГФР2		
Темп. (°C)	70,0	70,0
Парциальное давление пропилена, (кПа)	431	437
MFR (2/230) (г/10 мин)	0,25	0,27
XC (%)	6,2	6,2
AM (%)	5,8	5,3
Всего этилена (%)	2,9	3,1
SHI _{0/50}	11	12

Таблица 4

Свойства полимер/труба

	Пр. 4	Пр. 5
Внутренний диаметр D_1 (мм)	101,77	101,69
Толщина стенок t (мм)	4,215	4,253
Кольцевая жесткость; S (Н.м ²) ¹⁾	9885	10070
Модуль упругости, E (МПа) ²⁾	1890	1870
Модуль упругости, E (МПа) ³⁾	1850	1840
Ударная вязкость по Шарпи; (ISO 179/1eA)		
0°C кДж/м ²	6,6	7,3
-20°C кДж/м ²	3,9	4,2
Ударная вязкость, H_{50} (EN1411, НД 110 мм, -20°C) (м)	4,0	>4,0
Сопротивление трубы давлению (EN921, НД 110 мм; час/разрушение ⁴⁾		
80°C, 4,2 Мпа	432/R	432/R
95°C, 2,5 Мпа	1700/1700/I/I	1680/1680/I/I

- 1) Измерения проведены на образце для испытаний через 21 ± 2 дня после экструзии.
 - 2) Расчетная величина согласно формуле (I).
 - 3) Согласно ISO 527.
 - 4) R=текущее; B=разрушение; I=прервано.
- НД - наружный диаметр.

Из результатов, представленных в табл. 3-4, очевидно, что в данных примерах также получены трубы с очень желательным сочетанием свойств, т.е. высоким модулем эластичности, высокой ударной вязкостью и высоким сопротивлением давления трубы.

Примеры 6-7.

Данные примеры поясняют влияние добавления талька на свойства полимерной композиции согласно изобретению.

Полимерная композиция для изготовления трубы согласно примеру 6 была той же, что и в примере 3, за исключением того, что вводили 1 мас.% талька.

Полимерная композиция примера 7 была той же, что и в примерах 4-5. Условия полимеризации представлены в табл. 5. Как и в примере 6, в полимерную композицию примера 7 вводили 1 мас.% талька смешением перед экструзией композиции в трубу. Свойства полимера и трубы даны в табл. 6.

Таблица 5

Условия полимеризации и свойства полимера

	Пр. 7
<u>Стадия (i)</u>	
Петлевой	
Темп. (°C)	93,0
Давление (кПа)	5500
Сплит (%)	48,5
MFR (10/230) (г/10 мин)	0,65
<u>ГФР1</u>	
Темп. (°C)	85,0
Давление (кПа)	2900
Сплит (%)	51,5
MFR (2/230) (г/10 мин)	0,27
<u>Стадия (ii)</u>	
<u>ГФР2</u>	
Темп. (°C)	70,0
Парциальное давление пропилена (кПа)	428
MFR (2/230) (г/10 мин)	0,27
XS (%)	7,7
AM (%)	5,8
Всего этилена (%)	2,7
SHI _{0/50}	12

Таблица 6

Свойства полимер/труба		
	пр. 6	пр. 7
Внутренний диаметр D_1 (мм)	101,96	101,32
Толщина стенок t (мм)	4,222	4,242
Кольцевая жесткость; S (Н.м ²) ¹⁾	10190	10210
Модуль упругости, E (МПа) ²⁾	1940	1910
Модуль упругости, E (МПа) ³⁾	1990	1940
Ударная вязкость по Шарпи; (ISO 179/1eA; 0°C (кДж/м ²)	8,3	7,8
-20°C (кДж/м ²)	4,9	4,6
Ударная вязкость, H_{50} (EN1411, НД 110 мм, -20°C) (м)	>4	>4
Сопротивление трубы давлению (EN921, НД 110 мм; час/разрушение ⁴⁾		
80°C, 4,2 Мпа	2304/2304/2280/	432/R
95°C, 4,2 Мпа	R/R/R	1700/1700/
	2376/2376/2276/	I/I/
	R/R/R	

1) Измерения проведены на образце для испытаний через 21±2 дня после экструзии.

2) Расчетная величина согласно формуле (I).

3) Согласно ISO 527.

4) R=текущее; V=разрушение; I=прервано.

НД - наружный диаметр.

Из результатов, представленных в табл. 6, очевидно, что введение небольшого количества талька усиливает свойства трубы и приводит к более высокому модулю эластичности, более высокой ударной вязкости и более высокому сопротивлению давлению трубы.

Сравнительные примеры 1-2.

В качестве сравнительных были изготовлены трубы согласно известному техническому решению из композиций на основе гетерофазного сополимера пропилена и проведены их испытания. Конкретные сведения о композициях представлены в табл. 7.

Таблица 7

Условия полимеризации и свойства полимера

	Сравн. пр. 1-2
<u>Стадия (i)</u>	
<u>Петлевой</u>	
Темп. (°C)	80
Давление (кПа)	5416
Сплит (%)	34
MFR (10/230) (г/10 мин)	0,8
<u>ГФР1</u>	
Темп. (°C)	85
Давление (кПа)	1975
Сплит (%)	66
MFR (2/230) (г/10 мин)	0,30
<u>Стадия (ii)</u>	
<u>ГФР2</u>	
Темп. (°C)	70
Давление (кПа)	1185
Парциальное давление пропилена (кПа)	302
MFR (2/230) (г/10 мин)	0,28
XS (%)	10,2
AM (%)	10,0
Всего этилена (%)	3,1
SHI _{0/50}	13

Перед экструзией композиций в трубы композицию сравнительного примера 2 сначала смешали с 2,5% по массе талька. Свойства труб согласно сравнительным примерам 1-2 представлены в табл. 8.

Таблица 8

Свойства полимер/труба

	Сравн. пр.1	Сравн. пр.2
Внутренний диаметр D_1 (мм)	101,71	101,71
Толщина стенок t (мм)	4,145	4,187
Кольцевая жесткость; S (Н.м ²) ¹	8389	9482
Модуль упругости, E (МПа) ²⁾	1689	1770
Модуль упругости, E (МПа) ³⁾	1760	1940
Ударная вязкость, H_{50} (EN1411.	>4,0	>4,0
НД 110 мм, -20°C) (м)		
Сопротивление трубы давлению (EN921, НД 32 мм); 80°C, 4,2 МПа		
часов	390/390/502	302/418/294
режим/разрушения	В/В/В	В/В/В
95°C, 2,5 МПа		
часов	1201/1306/ 1118 (OD110)	1280/1412/114 3
режим/разрушения	В/В/В	В/В/В

1) Измерения проведены на образце для испытаний через 21 ± 2 дня после экструзии.

2) Расчетная величина согласно формуле (I).

3) Согласно ISO 527.

НД - наружный диаметр

Из результатов, представленных в табл. 8, видно, что трубы из композиции согласно известному техническому решению имели более низкие модули эластичности, чем трубы согласно настоящему изобретению. Даже при введении талька труба из полимерной композиции согласно известному техническому решению не достигает очень высокого модуля эластичности труб согласно настоящему изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерная труба для работы при обычном давлении, отличающаяся тем, что полимер включает композицию на основе пропиленового полимера, в которой базовый пропиленовый полимер

представляет собой гетерофазный сополимер пропилена, имеющий матрицу из гомополимера пропилена и дисперсную фазу из эластомерного сополимера пропилена и по меньшей мере одного олефинового сомономера;

имеет содержание сомономера 2-7 мас.% в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилена;

имеет скорость течения расплава MFR (2/230), определенную согласно ISO 1133 C4, составляющую 0,1-2,0 г/10 мин;

имеет широкое молекулярно-массовое распределение, определенное по реологическому коэффициенту снижения вязкости при сдвиге, $SHI_{0/50}$, измеренному при 200°C, составляющее 9-30;

имеет модуль упругости, определенный согласно ISO 527-2/1В при 1 мм/мин и 23°C, составляющий по меньшей мере 1800 МПа;

имеет ударную вязкость, определенную согласно ISO 179/1eA, по меньшей мере 6 кДж/м² при 0°C и по меньшей мере 2 кДж/м² при -20°C, при этом композиция на основе полимера пропилена содержит агент зародышеобразования;

гетерофазный сополимер пропилена имеет содержание растворимой в ксилоле фракции (XS) 4-10 мас.% и

труба имеет модуль эластичности E , рассчитанный по кольцевой жесткости, определенной согласно EN ISO 9969 для трубы, имеющей диаметр 110 мм и толщину стенок 4 мм при 230°C, составляющий по меньшей мере 1800 МПа, причем указанный расчет проводят по следующей формуле (I):

$$E = \text{кольцевая жесткость} \times 12 \times [(D-t)/t]^3 \quad (I)$$

где E означает модуль эластичности, МПа;

D означает наружный диаметр трубы, мм,

t означает толщину стенок трубы, мм.

2. Труба по п.1, в которой олефиновый сомономер представляет собой по меньшей мере один оле-

фин, выбранный из группы, включающей этилен и C_4 - C_{10} α -олефины.

3. Труба по п.1 или 2, в которой сомономером является этилен.

4. Труба по любому из пп.1-3, в которой композиция на основе полимера пропилена включает вспомогательные вещества, выбранные из добавок, наполнителей и усиливающих агентов.

5. Труба по п.4, в которой композиция содержит тальк в количестве до 30 мас.%.
 6. Труба по любому из пп.1-5, в которой пропиленовый базовый полимер имеет модуль упругости при растяжении до 2500 МПа.

7. Труба по любому из пп.1-6, в которой гетерофазный сополимер пропилена имеет скорость течения расплава MFR (2/230) 0,2-0,5 г/10 мин.

8. Труба по любому из пп.1-7, в которой труба имеет сопротивление давлению трубы, определенное согласно EN 921, в водных условиях на трубе размером наружный диаметр/толщина стенок 32 мм/3,0 мм или 110 мм/4,0 мм, соответствующее более 200 ч при 4,2 МПа/80°C и более 1500 ч при 2,5 МПа/95°C.

9. Композиция на основе полимера пропилена для полимерных труб для работы при обычном давлении, отличающаяся тем, что пропиленовый базовый полимер представляет собой гетерофазный сополимер пропилена, содержащий матрицу из гомополимера пропилена и дисперсную фазу из эластомерного сополимера пропилена и по меньшей мере одного олефинового сомономера;

имеет содержание сомономера 2-7 мас.% в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилена; имеет скорость течения расплава MFR (2/230), определенную согласно ISO 1133 C4, составляющую 0,1-2,0 г/10 мин;

имеет широкое молекулярно-массовое распределение, определенное по реологическому коэффициенту снижения вязкости при сдвиге, $SHI_{0,50}$, измеренному при 200°C, составляющее 9-30;

имеет модуль упругости при растяжении, определенный согласно ISO 527-2/1B при 1 мм/мин и 23°C, составляющий по меньшей мере 1800 МПа;

имеет ударную вязкость, определенную согласно ISO 179/1eA, по меньшей мере 6 кДж/м² при 0°C и по меньшей мере 2 кДж/м² при -20°C, при этом композиция на основе полимера пропилена содержит агент зародышеобразования кристаллизации; и

гетерофазный сополимер пропилена имеет содержание растворимой в ксилоле фракции (XS) 4-10 мас.%.
 10. Композиция по п.9, в которой олефиновым сомономером является по меньшей мере один олефин, выбранный из группы, содержащей этилен и C_4 - C_{10} α -олефины.

11. Композиция по п.9 или 10, в которой олефиновым сомономером является этилен.

12. Композиция по любому из пп.9-11, которая включает вспомогательные вещества, выбранные из добавок, наполнителей и усиливающих агентов.

13. Композиция по любому из пп.9-12, в которой гетерофазный сополимер пропилена имеет скорость течения расплава MFR (2/230), составляющую 0,2-0,5 г/10 мин.

14. Способ получения полимерной композиции для полимерных труб для работы при обычном давлении, отличающийся тем, что в присутствии стереоспецифического катализатора Циглера-Натта, содержащего донор электронов, осуществляют полимеризацию:

(i) матрицы из гомополимера пропилена по меньшей мере в одном петлевом реакторе при температуре по меньшей мере 80°C и давлении 4600-10000 кПа; и

(ii) эластомерного сополимера пропилена и по меньшей мере одного олефинового сомономера по меньшей мере в одном газофазном реакторе при более низкой температуре, чем на стадии (i), где полимеризацию на стадии (ii) проводят при температуре 40-90°C и давлении 500-3000 кПа;

с получением базового полимера из гетерофазного сополимера пропилена, содержащего матрицу из указанного гомополимера пропилена и дисперсную фазу из указанного эластомерного сополимера пропилена;

причем указанный гетерофазный сополимер пропилена имеет

содержание сомономера 2-7 мас.% в расчете на массу гетерофазного сополимера пропилена;

скорость течения расплава MFR (2/230), определенную согласно ISO 1133 C4, составляющую 0,1-2,0 г/10 мин; широкое молекулярно-массовое распределение, определенное по реологическому коэффициенту сужения при сдвиге, $SHI_{0,50}$, измеренному при 200°C, составляющее 9-30;

модуль упругости, определенный согласно ISO 527-2/1B при 1 мм/мин и 23°C, составляющий по меньшей мере 1800 МПа;

ударную вязкость, определенную согласно ISO 179/1eA, составляющую по меньшей мере 6 кДж/м² при 0°C и по меньшей мере 2 кДж/м² при -20°C; и

содержание растворимой в ксилоле фракции (XS) 4-10 мас.%;

и композиция на основе полимера пропилена содержит агент зародышеобразования при кристаллизации.

15. Способ по п.14, в котором указанный по меньшей мере один олефиновый сомономер выбран из группы, включающей этилен и C_4 - C_{10} α -олефины.

16. Способ по п.14 или 15, в котором олефиновым сомономером является этилен.

17. Способ по любому из пп.14-16, в котором стадия (i) включает последовательную полимеризацию в петлевом реакторе и газофазном реакторе.

18. Способ по любому из пп.14-17, в котором полимеризацию в петлевом реакторе проводят в сверхкритических условиях.

19. Способ по п.18, в котором полимеризацию в петлевом реакторе проводят при температуре 92-100°C и давлении 4600-10000 кПа.

20. Способ по любому из пп.17-19, в котором полимеризацию в газофазном реакторе стадии (i) проводят при температуре 50-115°C и давлении 500-5000 кПа.

