

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041625**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

| | |
|--|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента 2022.11.15</p> <p>(21) Номер заявки 202091584</p> <p>(22) Дата подачи заявки 2017.12.27</p> | <p>(51) Int. Cl. C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01) F16L 57/00 (2006.01) G02B 6/44 (2006.01) H01B 3/30 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)</p> |
|--|--|

(54) ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ

| | |
|---|--|
| <p>(43) 2020.09.18</p> <p>(86) PCT/RU2017/000995</p> <p>(87) WO 2019/132694 2019.07.04</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец: ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР ХОЛДИНГ") (RU)</p> <p>(72) Изобретатель: Волков Алексей Михайлович, Рыжикова Ирина Геннадьевна, Бауман Николай Александрович, Жукова Оксана Валентиновна (RU)</p> <p>(74) Представитель: Медведев В.Н. (RU)</p> | <p>(56) WO-A1-2005041214 WO-A1-2004094526 US-A1-20140127438 WO-A1-2006132747 WO-A1-2016082211 RU-C2-2436815</p> |
|---|--|

(57) Изобретение относится к композициям на основе смесей полиэтиленов (ПЭ) различной структуры, таких как полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен (ЛПЭ) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), которые могут быть использованы в кабельной, трубной отрасли промышленности, в производстве упаковочных материалов и изделий с хорошими низкотемпературными свойствами. Полиэтиленовая композиция включает от 10 до 89,99 мас.% полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), от 5 до 84,99 мас.% линейного полиэтилена (ЛПЭ), от 5 до 84,99 мас.% полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), 0,01 до 15 мас.% нуклеирующего агента и от 0 до 5 мас.% необязательно другой добавки.

B1

041625

041625 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композициям на основе смесей полиэтиленов (ПЭ) различной структуры, таких как полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен (ЛПЭ) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), которые могут быть использованы в кабельной, трубной отрасли промышленности, в производстве упаковочных материалов и изделий с хорошими низкотемпературными свойствами.

Уровень техники

Из уровня техники известны материалы на основе полиэтилена (ПЭ) высокой, средней и низкой плотности, получаемые различными способами, как по радикальному механизму при высоком давлении и температуре - ПЭНП (ПЭВД, LDPE), так и каталитическим способом при низком давлении и температуре: гомо- и сополимер - ПЭВП (ПЭНД, HDPE) и сополимеры этилена с высшими α -олефинами - линейный ПЭ низкой (ЛПЭНП, LLDPE) и средней (MDPE) плотности. Известны также композиции, получаемые на базе этих отдельных видов ПЭ, ориентированные на использование в определенных узких областях техники ввиду ограниченности комплекса свойств.

Так, известны композиции на основе ПЭНП для использования в кабельной отрасли. Например, композиция ПЭНП для оболочки электрических кабелей марки 153-10К имеет следующий набор основных характеристик: предел текучести при растяжении (σ_{PT}) не менее 9,8 МПа; прочность при растяжении (σ_{PP}) не менее 13,7 МПа; относительное удлинение при разрыве (ϵ_{PP}) не менее 600%; стойкость к растрескиванию не менее 500 ч и ПТР_{190°C/2,16 кг} не более 0,39 г/10 мин. Однако даже небольшое увеличение ПТР такой композиции для повышения производительности кабельных линий ведет к резкому падению ее стойкости к растрескиванию. Другими недостатками представленной композиции являются недостаточный уровень прочности, теплостойкости (теплостойкость по Вика 10Н не более 90°C), невысокая твердость поверхности, придающая ей низкую износостойкость, что, в свою очередь, сужает возможные области применения такой композиции и снижает объемы ее использования как в кабельной, так и в трубной и других отраслях промышленности.

Улучшенными деформационно-прочностными характеристиками, в том числе при низкой температуре, обладают композиции на основе ЛПЭ низкой и средней плотности (LLDPE и MDPE). Так, в патенте JP 3495391 представлена композиция на основе ЛПЭНП, которая характеризуется ПТР от 0,1 до 1,5 г/10 мин и широким ММР. Особенностью такой композиции является значение показателя относительной прочности при разрыве (ϵ_{PP}), определяемого при температуре -45°C, и составляющего не менее 200%. Представленные свойства композиции позволяют использовать ее в трубной отрасли в качестве антикоррозионного покрытия стальных труб, предназначенных к эксплуатации в том числе и в условиях холодного климата.

В заявке US 20070254990 описана композиция на основе мономодального ЛПЭ низкой и средней плотности с расширенным спектром применения за счет повышения текучести расплава (ПТР от 1 до 10 г/10 мин) и сужения ММР (M_w/M_n от 2,0 до 3,0).

Однако основными недостатками композиции на основе ЛПЭ являются недостаточный уровень теплостойкости, трудности при переработке (пульсация и низкая прочность расплава), низкие барьерные свойства и ряд других, что также сужает возможные области применения таких композиций.

Указанные недостатки возможно устранить при использовании в композиции полиэтилена его гомо- и сополимера высокой плотности ПЭВП. Основным преимуществом этого материала перед всеми видами полиэтиленов является наличие в его структуре значительного количества кристаллической фазы, определяющей его превосходство, прежде всего, по прочностным показателям, теплостойкости и барьерным свойствам. Однако, с другой стороны, повышенная кристалличность влечет и ряд существенных недостатков: пониженную стойкость к растрескиванию высокотекучих композиций - при ПТР_{190/2,16} > 1 г/10 мин стойкость к растрескиванию менее 50 ч, жесткость - модуль упругости при изгибе выше 1000 МПа. Кроме того, ввиду высокой скорости кристаллизации ПЭВП характеризуется неудовлетворительными оптическими свойствами, в частности мутность пленки, полученной из ПЭВП, составляет более 40%.

Такой недостаток, как низкая стойкость к растрескиванию высокотекучих композиций на основе ПЭВП, может быть устранен использованием в составе композиции бимодального ПЭВП, содержащего в своем составе две фракции, отличающиеся по молекулярно-массовым характеристикам. Низкомолекулярная часть обеспечивает его хорошую перерабатываемость, а наличие высоко- и даже сверхвысокомолекулярной фракции решает задачи обеспечения ему требуемого уровня прочностных характеристик, теплостойкости и стойкости к растрескиванию.

В US 6645588 представлена композиция бимодального ПЭВП. Согласно указанному изобретению текучесть расплава низкомолекулярной фракции ПЭ составляет от 50 до 2000 г/10 мин. Текучесть расплава высокомолекулярной фракции обеспечивает суммарный ПТР композиции на уровне от 0,1 до 50 г/10 мин. Согласно RU 2333924 было заявлено, что состав высокомолекулярной фракции бимодального ПЭВП может быть также сополимерным.

Из RU 2408620 известна тримодальная смесевая композиция ПЭ для покрытия стальных труб с вы-

сокой стойкостью к растрескиванию. Плотность композиции составляет от 0,94 до 0,95 г/см³. Состав композиции включает 45-55 мас.% низкомолекулярного ПЭ, 30-40 мас.% высокомолекулярного сополимера этилена с высшими α -С₄₋₈-олефинами и 10-20 мас.% ультравысокомолекулярного сополимера этилена и С₄₋₈ α -олефинами. ПТР_{190/5 кг} композиции составляет от 1,2 до 2,1 г/10 мин.

В патентах RU 2446197, RU 2453569 и RU 2453570 представлен мультимодальный состав композиции с широким варьированием параметров состава и свойств. Наиболее сбалансированный состав би- и мультимодального сополимера, предназначенный для внешней изоляции стальных труб, эксплуатируемых при низких температурах (до -45°C), был предложен в заявке WO 2007141022. Особенностью полимера, входящего в состав этой композиции, является узкий интервал допустимых значений плотности от 0,937 до 0,945 г/см³, обеспечивающий преимущество данного материала в параметре относительное удлинение при разрыве при температуре (-45)°C (до 200-250%).

Тем не менее, композиции на основе мультимодального ПЭВП имеют низкие значения жесткости, эластичности и стойкости к удару при низких и сверхнизких температурах, вследствие высококристаллической природы ПЭВП, а также обладают неудовлетворительными оптическими свойствами, что в свою очередь исключает использование таких композиций в производстве пленочных материалов.

Из уровня техники известны возможные способы решения задачи улучшения баланса низкотемпературных свойств и теплостойкости полиэтиленовых композиций. Основой этих подходов является использование бинарного сочетания ПЭВП и ЛПЭНП в композиции. Так, одновременно улучшить стойкость к пенетрации при температурах до 70°C и высокие низкотемпературные характеристики полиэтиленовой изоляции труб удалось в JP 09241437, где представлена смесь на основе от 60 до 90 мас.% ЛПЭНП и от 10 до 40 мас.% ПЭВП. Показатель относительного удлинения при разрыве (ϵ_{pp}), определяемый при температуре (-45)°C, для этой композиции составляет более 400%. Недостатком композиции является ее высокая вязкость, значение ПТР_{190/2,16} ниже 1 г/10 мин ограничивающая ее широкое применение.

В изобретении CN 101747552 раскрыта композиция для покрытия стальных труб на основе смеси ЛПЭ и ПЭВП, отличающаяся содержанием от 45 до 80 мас.% ПЭВП и от 15 до 45 мас.% ЛПЭНП. При этом компонент ПЭВП включает смесь марок различного предназначения: 1 трубная, 2 литевых, 1 пленочная и 1 кабельная марки в определенной пропорции. Кроме этого, данная композиция включает от 0,3 до 1 мас.ч. антиоксиданта, от 0,5 до 1,5 мас.ч. процессинговой добавки и от 3 до 7 мас.ч. концентрата сажи. Предложенный материал отличается балансом прочности от 20 до 27,5 МПа, теплостойкости от 110 до 123°C и ударопрочности при низких температурах. Недостатком является сложность состава и низкий ПТР_{190/2,14} от 0,2 до 0,44 г/10 мин, что ограничивает возможности его переработки.

Из уровня техники известны также другие сочетания полиэтиленов с различной структурной организацией макроцепей. Этими композициями являются бинарные смеси, составленные из ЛПЭНП и ПЭНП (ПЭВД). Свойства такой композиции включают комбинацию свойств отдельных компонентов, входящих в состав данной композиции. Так, в JP 08134287 показано, что композиции на основе смеси ЛПЭНП и ПЭНП проявляют более высокую устойчивость стабилизирующего действия антиоксидантов фенольной природы с ММ не ниже 500 у.е. после экспозиции материала в горячей воде в течение не менее одного месяца. При этом соотношение ЛПЭНП и ПЭНП может варьироваться в широком диапазоне: ЛПЭНП от 5 до 95 мас.% и ПЭНП от 5 до 95 мас.%. Предлагаемый материал используется для покрытия стальных трубопроводов. Недостатком его является низкая теплостойкость, так T_{ВИКА10Н} составляет менее 90°C.

В патенте US 8981007 предлагается композиция для силовых кабелей с улучшенным процессингом и диэлектрическими свойствами, достигаемыми за счет добавки от 5 до 30 мас.% ПЭНП к базовому ЛПЭНП. Для улучшения стойкости к водным триингам она может дополнительно содержать от 1 до 20 мас.% полиэтилена с 0,1-2 мас.% привитых полярных групп. Недостатком данной композиции, как и предыдущей, являются невысокие теплостойкость: T_{ВИКА10Н} менее 90°C и прочностные параметры: предел прочности при растяжении менее 15 МПа.

С целью расширения областей применения таких материалов, которые могут быть использованы не только для изоляции стальных труб, но и для ламинирования различных твердых поверхностей, в EP 0679704 используют композицию на основе ЛПЭНП и ПЭНП. В указанной композиции содержание ПЭНП составляет от 55 до 90 мас.%, ЛПЭНП составляет от 10 до 45 мас.%. Используемый в составе композиции ПЭНП характеризуется значением ПТР_{190/2,16 кг} от 0,1 до 3,0 и плотностью от 0,915 до 0,930 г/см³. ЛПЭНП обладает следующими характеристиками: ПТР_{190/2,16 кг} от 0,5 до 10,0 и плотность от 0,895 до 0,920 г/см³. Композиция обладает антикоррозионной стойкостью, стойкостью к абразивному износу, химической стойкостью, хорошей перерабатываемостью, высокой твердостью и улучшенной ударопрочностью при низких температурах. Недостатком ее, как и предыдущих подобных бинарных систем, является низкая для ряда областей использования теплостойкость, прочность и стойкость к пенетрации при повышенных температурах.

Из уровня техники известна также бинарная смесь из мульти-(би)модального ПЭВП и ПЭНП. Основной целью реализации этого сочетания является устранение либо минимизация недостатков в реоло-

гии расплава материалов из мульти-(би)модального ПЭВП, заключающихся в низких значениях прочности расплава (MS), проблемах пульсации (draw resonance) и провисания (neck-in) расплава мульти-(би)модального ПЭВП, выходящего из фильеры экструдера. Подобные проблемы характерны также и для ЛПЭНП. Они проистекают из линейной природы макроцепей ЛПЭНП, так же как и у ПЭВП. Таким образом, метод сочетания полиэтиленов, обладающих линейной структурой макроцепей, с высоко- и длинноцепочечно-разветвленным ПЭНП позволяет решить подобные задачи. Однако бинарное сочетание мульти-(би)модального ПЭВП и ПЭНП представляется более выгодным по сравнению со смесью ЛПЭНП и ПЭНП, ввиду очевидных преимуществ его в теплостойкости, прочности и барьерных свойствах.

В WO 2005068548 заявлена смесь от 40 до 99% (преимущественно от 40 до 70 мас.%) мульти-(би)модального ПЭВП с плотностью от 0,950 до 0,968 г/см³, состоящего как минимум из двух фракций: низкомолекулярного гомополимера этилена с плотностью до 0,978 г/см³ с ПТР_{190/5 кг} от 100 до 2000 г/10 мин и высокомолекулярного сополимера с содержанием сомомера от 0,2 до 2,0 мол.% при суммарном значении ПТР мульти-(би)модального ПЭВП от 5 до 20 г/10 мин, с 1-60% (предпочтительно от 30 до 60 мас.%) ПЭНП, обладающим плотностью преимущественно от 0,915 до 0,930 г/см³ и ПТР_{190/2,16 кг} от 3 до 15 г/10 мин, и имеющего высокоразветвленную структуру макроцепей: не менее 60 ответвлений на макромолекулу с предпочтительной длиной этих ответвлений не менее 100 атомов углерода. Следует отметить, что приведенный бинарный состав композиции из мульти-(би)модального ПЭВП и ПЭНП предназначен для узкой области применения: в основном только для ламинирования и покрытия тонким полимерным барьерным слоем твердых поверхностей ввиду высоких значений ПТР обоих полимерных компонентов, входящих в состав композиции: ПТР мульти-(би)модального ПЭВП не менее 5 г/10 мин и ПЭНП не менее 3 г/10 мин. Очевидно, что следствием столь высокой текучести представленной композиции будет являться существенное падение таких параметров, как стойкость к растрескиванию и прочность расплава. Кроме того, неустранимыми недостатками бинарной смеси из мульти-(би)модального ПЭВП и ПЭНП, остаются недостаточный по сравнению с ЛПЭНП уровень низкотемпературных свойств, относительно низкие деформационно-прочностные характеристики, такие как прочность и относительное удлинение при разрыве, плохие оптические свойства и ряд других. Кроме этого, в бинарной смеси высококристаллического мульти-(би)модального ПЭВП и высокоразветвленного ПЭНП возникают существенные проблемы из-за термодинамической несовместимости этих полимерных матриц, что в особенности сказывается при низкой скорости или неравномерности охлаждения расплава данной композиции. Такой режим переработки вызывает заметную потерю всех свойств и качества поверхности получаемого изделия.

Достичь высокий уровень значений для трудно сочетаемых характеристик, таких как прочность при растяжении, теплостойкость, твердость поверхности, эластичность и растяжимость при низких и сверхнизких температурах, а также высокий уровень стойкости к растрескиванию под напряжением и прочность расплава, которые бы позволили расширить область применения таких композиций, возможно, если в состав одной композиции включить как минимум три полимера с различной структурной организацией макроцепей. Однако зачастую основным недостатком таких композиций является термодинамическая и композиционная несовместимость компонентов.

Наиболее близкой по составу к заявляемой в настоящем изобретении композиции является композиция, содержащая три компонента (WO 0248258). Данная композиция предназначена для изготовления экструзионного покрытия и пленок.

Композиция включает

от 25 до 40 мас.% линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), представляющего собой сополимер этилена и C₆-C₈ α-олефина, имеющего показатель текучести расплава при 190°C от 0,5 до 10 дг/мин, плотность в диапазоне от 0,90 до 0,93 г/см³ и индекс полидисперсности от 1 до 4;

от 25 до 40 мас.% полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), представляющего собой гомополимер этилена или сополимер этилена и α-олефина с числом углеродных атомов от 3 до 10, имеющего плотность от 0,94 до 0,97 г/см³, показатель текучести расплава при 190°C от 6 до 20 дг/мин; и

от 25 до 40 мас.% полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), представляющего собой гомополимер этилена с широким молекулярно-массовым распределением (индекс полидисперсности от 9 до 12), имеющего показатель текучести расплава при 190°C от 3 до 40 дг/мин и плотность от 0,90 до 0,93 г/см³.

Указанную композицию согласно примерам осуществления изобретения получают сухим смешиванием компонентов. Данная композиция характеризуется следующими показателями: прочность на растяжение при разрыве 27600-34000 кПа, удлинение 839-927%, сопротивление проколу 378-510 н/см², которые позволяют использовать ее для изготовления пленок. Однако низкий показатель стойкости к растрескиванию (312 ч) не позволяет расширить область применения данной композиции.

Таким образом, по-прежнему является актуальной задача создания композиции с уникальным сочетанием свойств, позволяющих значительно расширить области их использования.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является получение композиции, характеризующейся сочетанием

следующих свойств: высокая прочность при растяжении, теплостойкость, твердость поверхности, эластичность и растяжимость при низких и сверхнизких температурах, а также высокий уровень стойкости к растрескиванию под напряжением и прочность расплава.

Задача решается, и технический результат достигается за счет использования в составе композиции нескольких полиэтиленов с различной структурой макроцепей, а именно полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), линейного полиэтилена (ЛПЭ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), а также нуклеирующих агентов, регулирующих скорость кристаллизации макромолекул.

Композиция согласно настоящему изобретению позволяет повысить прочность при растяжении до 25 МПа, характеризуется теплостойкостью по Вика (10Н) до 115°C, твердостью поверхности - Шор Д до 60 отн.ед., высокой эластичностью, а именно относительным удлинением при разрыве до 800% и растяжимостью (относительным удлинением при разрыве) при низких и сверхнизких температурах (-45)°С до 400%. Кроме этого, композиция согласно изобретению обладает высоким уровнем стойкости к растрескиванию под напряжением - не менее 2000 ч и прочностью расплава до 40 сN, что немаловажно в ряде областей применения. Пленки, получаемые на основе композиции по изобретению, характеризуются высокими значениями прочности при разрыве, а также высокими значениями относительного удлинения при разрыве в продольном и поперечном направлении. Также композиция по изобретению, характеризуется удовлетворительными оптическими свойствами (прозрачность) и качеством поверхности (гладкость, однородность).

Получение композиции с таким сочетанием свойств позволяет обеспечить универсальность ее применения.

В частности, получение композиции, которая характеризуется: значением ПТР_{190/2,16} более 0.7 г/10 мин, стойкостью к растрескиванию более 1000 ч, пределом прочности при растяжении более 20 МПа, относительным удлинением при разрыве более 600%, твердостью по Шору более 55 отн.ед., теплостойкостью по Вика свыше 105°C, а также хорошим качеством поверхности (гладкость и однородность поверхности) позволит использовать указанную композицию в качестве внешней оболочки волоконно-оптических кабелей, а также для изоляции стальных труб.

Для получения пленочных материалов требуется удовлетворение следующих ключевых свойств: прочность при растяжении 13,7 МПа и более, относительное удлинение при разрыве не менее 600%, прочность в продольном/поперечном направлении для пленки более чем 15/15 МПа, относительное удлинение в продольном/поперечном направлении для пленки более чем 250/500%, сопротивление разрыву пленки в продольном/поперечном направлении более чем 40/30 кгс/см, прозрачность, блеск, гладкость поверхности. Кроме того, важным свойством является прочность расплава композиции (не менее 20 сN).

Кроме того, композиция, которая характеризуется прочностью расплава более 25 сN и более, а также теплостойкостью по Вика 100°C и более, обеспечит возможность ее использования для получения вспененных материалов.

Ключевыми требованиями к свойствам композиции, позволяющими использовать композицию для изоляции электрических кабелей, являются удельное объемное электрическое сопротивление 10¹⁵ Ом·см и более, электрическая прочность более чем 25 кВ/мм, температура хрупкости не менее (-50)°С.

Подробное описание изобретения

Вклад различных полиэтиленов в конечные свойства композиций специфичен. Так, содержание в составе композиции ПЭВП, как самого высококристаллического компонента, способствует увеличению прочностных характеристик композиции, твердости поверхности и теплостойкости. Увеличение относительного содержания ЛПЭ в составе композиции способствует улучшению эластичности - относительного удлинения при разрыве, особенно при низких и сверхнизких температурах, стойкости к растрескиванию и оптических свойств получаемых на его основе пленок. Вклад ПЭНП заключается в снижении вязкости и увеличении прочности расплава, что способствует улучшению перерабатываемости композиции, снижению технологических и энергетических издержек, а также получению новых изделий, которые невозможно изготовить для бинарных составов ПЭВП/ЛПЭ: вспененные материалы, раздувные пленки и емкости и т.д. Также содержание в составе композиции ПЭНП способствует снижению отрицательных эффектов при ламинации: *draw-resonance* и *neck-in* для линейных полимеров ПЭВП и ЛПЭ.

Однако известно, что использование смеси полиэтиленов с определенными свойствами, недостаточно для получения качественных композиций, которые характеризовались бы высокими показателями физико-механических свойств. Как правило, это объясняется отсутствием композиционной совместимости полиэтиленов с различной структурной организацией. Последнее обстоятельство является одним из главных причин фазового разделения и значительного ухудшения характеристик композиции, в частности прочностных характеристик. Причина композиционной несовместимости композиции может быть связана с тем, что указанные полиэтилены (ПЭВП, ПЭНП, ЛПЭ) содержат в своем составе макромолекулы с различной степенью разветвленности и различной молекулярной массой, а также характеризуются различной скоростью кристаллизации. В результате этого в процессе кристаллизации полиэтиленов происходит фазовое разделение с образованием кристаллических и аморфных областей. И в зависимости от того, как и каким образом происходит формирование межфазной области в указанных полиэтиленах, зависит способность к совместимости кристаллических и аморфных областей.

В связи с этим, ввиду различной структуры используемых в составе композиции полиэтиленов, а также различной скорости их кристаллизации возникает необходимость в обеспечении их композиционной совместимости.

Авторами настоящего изобретения было неожиданно обнаружено значительное повышение композиционной совместимости и улучшение однородности структурной организации композиции, состоящей из не менее трех полиэтиленов различной природы, с существенным улучшением качества таких систем за счет использования нуклеирующих агентов неорганической и/или органической природы, используемых в качестве регуляторов скорости кристаллизации макромолекул.

Известно, что обычно нуклеирующие агенты вводят в расплав полимера с целью регулирования процесса кристаллизации, искусственно создавая центры кристаллизации [Hoffmann, K., Huber, G., Mader, D. Nucleating and clarifying agents for polyolefins, *Macromol. Symp.* 2001, 176, 83-91].

Скорость и степень кристаллизации полимеров, а также размер образующихся кристаллитов определяется как условиями кристаллизации (температура, давление), так и молекулярно-массовыми характеристиками (ММ, ММР) и структурной организацией макромолекул полимера. Все перечисленные факторы напрямую влияют на физико-механические, оптические и др. свойства получаемых в результате кристаллизации полимеров и изделий из них.

При использовании нуклеирующих агентов процесс кристаллизации полимера начинается и протекает на поверхности новой фазы (т.е. на поверхности агента) и отличается высокой равномерностью по всему объему полимера. Использование нуклеирующих агентов дает возможность регулировать параметры процесса кристаллизации, влияя, таким образом, на свойства закристаллизованного полимера, что позволяет получать, например, полимеры с высокой степенью кристалличности и малыми размерами кристаллитов, близкими по форме, обеспечивающими хорошие оптические и физические свойства таких материалов. Так, нуклеирующие агенты широко используют в процессе кристаллизации таких полимеров, как полипропилен, полиэферы (полиэтилентерефталат), полиамиды и другие.

Однако существуют полимеры, на процесс кристаллизации которых нуклеирующие агенты не оказывают влияния, такие полимеры характеризуются очень высокой или очень низкой скоростью роста кристаллов. Например, для такого быстро кристаллизующегося полимера, как полиэтилен, в частности полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), использование нуклеирующих агентов неоправданно, поскольку они либо неэффективны, либо малоэффективны (<http://plastinfo.ru/information/articles/149/>).

Таким образом, согласно литературным данным широко раскрыто применение нуклеирующих добавок для получения материалов с требуемым комплексом эксплуатационных и технологических свойств, однако нет информации об их применении в качестве добавок, улучшающих совместимость полиэтиленов различных классов друг с другом в их многокомпонентных композициях.

Учитывая, что процесс кристаллизации фаз ПЭВП и ЛПЭ происходит отдельно и кристаллизация ПЭВП опережает в этом ЛПЭ, можно предположить, что образующаяся пространственная структура кристаллической фазы ПЭВП за счет равномерно распределенных центров нуклеирующего агента тормозит процесс способных к кристаллизации макромолекул ЛПЭ, создавая им пространственные барьеры и повышая вязкость системы в целом. Данный эффект торможения процесса кристаллизации макромолекул ЛПЭ кристаллической фазой ПЭВП, в свою очередь, приводит к тому, что фаза ЛПЭ не успевает достигнуть критических размеров своих доменов и, тем самым, разделиться с совмещенной с ней фазой ПЭВП, в том числе и потому, что вся композиция к этому моменту уже успевает охладиться и достигнуть значений вязкости, препятствующих трансляционному течению макромолекул относительно друг друга. Таким образом, использование нуклеирующих агентов в составе композиции на основе полиэтиленов различной структурной организации позволяет значительно улучшить их композиционную совместимость и обеспечить получение композиции, которая характеризуется комплексом свойств, которым не обладают компоненты, взятые в отдельности.

Под термином "композиционная совместимость" в настоящем изобретении понимают взаимную "смешиваемость" полимеров, обеспечивающую получение композиции с высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается композиция, которая включает следующие компоненты:

- от 10 до 89,99 мас.% полиэтилен низкой плотности (ПЭНП);
- от 5 до 84,99 мас.% линейный полиэтилен (ЛПЭ);
- от 5 до 84,99 мас.% полиэтилен высокой плотности (ПЭВП);
- 0,01 до 15 мас.% нуклеирующий агент;
- от 0 до 5 мас.% необязательно другая добавка.

В качестве ПЭНП используют полиэтилен, получаемый по механизму радикально-цепного инициирования полимеризации этилена при высоком давлении (до 2000 атм и более) в реакторах трубчатого или автоклавного типов. Используемый в составе композиции ПЭНП характеризуется ПТР_{190°C/2,16 кг} от 0,1 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 0,3 до 5 г/10 мин, плотностью от 0,910 до 0,935 г/см³, предпочтительно от 0,910 до 0,930 г/см³, более предпочтительно от 0,915 до 0,925 г/см³, и молекулярной массой в диапазоне от 50000 до 400000, предпочтительно от 240000 до

350000.

При этом под молекулярной массой в настоящем изобретении понимают средневесовую молекулярную массу, если не сказано иное.

Содержание ПЭНП в композиции составляет от 10 до 89,99 мас.%, предпочтительно от 30 до 80 мас.%.

В качестве ПЭНП также могут быть использованы любые полиэтилены известных торговых марок или их смеси. Например, могут быть использованы ПЭНП таких марок, как PE 15303-003, PE 15803-020, PE 10803-020, PE 11503-070, PE 16803-070, Novex 20P730, LDPE 19N430, CA 8200, MA 8200 и др.

В качестве ЛПЭ используют полиэтилен, получаемый методом анионно-координационной сополимеризации этилена с высшими C_{3-10} α -олефинами при низком давлении на катализаторах Циглера-Натта по стандартным промышленным технологиям. Используемый в составе композиции ЛПЭ характеризуется ПТР_{190°C/2,16 кг} от 0,1 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 0,3 до 10, более предпочтительно от 0,5 до 5 г/10 мин, плотностью от 0,895 до 0,935 г/см³, предпочтительно от 0,910 до 0,925 г/см³ и молекулярной массой в диапазоне от 50000 до 400000, предпочтительно от 70000 до 250000, наиболее предпочтительно от 80000 до 100000.

Предпочтительно использование ЛПЭ низкой или средней плотности.

Содержание ЛПЭ в композиции составляет от 5 до 84,99 мас.%, предпочтительно от 10 до 50 мас.%.

В качестве ЛПЭ также могут быть использованы любые полиэтилены известных торговых марок или их смеси. Например, могут быть использованы ЛПЭ таких марок, как XR 9400, XR 9200, XR 9100, 3306WC4, PE 5118Q, UF414C4, 3840, SABIC LLDPE 318B, SABIC LLDPE 6318 BE, SABIC LLDPE R500035 и др.

В качестве ПЭВП используют полиэтилен, получаемый методом анионно-координационной сополимеризации этилена с высшими C_{3-10} α -олефинами при низком давлении на катализаторах Циглера-Натта по стандартным промышленным технологиям и/или мульти-(би)модальный полиэтилен (мульти-(би)модальный ПЭВП), получаемый по двухреакторной схеме методом анионно-координационной гомо- или сополимеризации этилена с высшими C_{3-10} α -олефинами при низком давлении на катализаторах Циглера-Натта по известным промышленным технологиям.

В композиции согласно настоящему изобретению может использоваться как ПЭВП, так и мульти-(би)модальный ПЭВП, а также их смесь.

Используемые в составе композиции ПЭВП характеризуются ПТР_{190°C/2,16 кг} от 0,1 до 5 г/10 мин, предпочтительно от 0,3 до 10, более предпочтительно от 0,5 до 5 г/10 мин и имеют плотность от 0,935 до 0,970 г/см³, предпочтительно от 0,940 до 0,960 г/см³. При этом ПЭВП имеют молекулярную массу от 50000 до 400000, предпочтительно от 75000 до 200000, и мульти-(би)модальный ПЭВП содержит низкомолекулярную фракцию с молекулярной массой от 30000 до 60000 и высокомолекулярную фракцию с молекулярной массой в диапазоне от 100000 до 800000.

Содержание ПЭВП и/или мульти-(би)модального ПЭВП в композиции составляет от 5 до 84,99 мас.%, предпочтительно от 10 до 50 мас.% и от 10 до 40 мас.%, предпочтительно от 10 до 30 мас.%, более предпочтительно от 10 до 20 мас.% соответственно.

В качестве ПЭВП также могут быть использованы полиэтилены известных торговых марок или их смеси. Например, могут быть использованы ПЭВП таких марок, как PE 6948C, ПНД-276-73, ПЭНТ22-12, ПНД 273-83, SABIC HDPE B5205, SABIC HDPE B5429, SABIC HDPE F04660, ПНДРЕЗОТ-49, Yuzex 6100, P601 KU, H1000P и др.

В качестве нуклеирующего агента используют известные из уровня техники соединения неорганической и/или органической природы.

В качестве нуклеирующего агента неорганической природы могут быть использованы технический углерод (сажа), тальк, диоксид титана, мел, каолин, диоксид кремния, предпочтительно использование технического углерода (сажи) и талька.

В качестве нуклеирующего агента органической природы могут быть использованы производные дибензилиденсорбитола, в частности производные дибензилиденсорбитола с температурой плавления менее 230°C, например 3,4-диметилдибензилиденсорбитол, 1,2,3-тридезокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонитолсорбитол, солей карбоновых, фосфоновых и других органических кислот алифатической, циклоалифатической, ароматической, гетероциклической природы и др., например стеарат цинка и кальциевая соль 1,2-циклогександикарбоновой кислоты. Предпочтительно использование 3,4-диметилдибензилиденсорбитола, стеарата цинка и кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты.

Возможно использование смеси неорганического и органического нуклеирующего агента.

Содержание нуклеирующего агента в композиции составляет от 0,01 до 15%, предпочтительно от 0,02 до 10 мас.%.

Предпочтительным является использование дисперсного нуклеирующего агента с размером частиц не более 10 мкм, предпочтительно от 1 до 3 мкм. При этом предпочтительно, чтобы аспектное отношение частиц составляло от 1:1 до 20:1, предпочтительно от 3:1 до 5:1. При этом в настоящем изобретении

под термином "аспектное отношение" понимают отношение длины частиц к диаметру.

Дополнительно композиция может содержать другие добавки, такие как антиоксиданты, термостабилизаторы, светостабилизаторы или их смеси и др. В качестве таких добавок могут быть использованы серосодержащие антиоксиданты, антиоксиданты фенольного и фосфитного типов, например эфир 3,5-дигидрокси-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита под торговой маркой Irganox 1010, три-(фенил-2,4-ди-трет-бутил)фосфит под торговой маркой Irgafos 168, и/или аналогичные термостабилизаторы других торговых марок, а также светостабилизаторы аминного типа и другие типы стабилизаторов или синергетические смеси стабилизаторов под такими торговыми марками, как Irganox B225, Irganox B215 и др.

Содержание других добавок в композиции составляет от 0 до 5%, предпочтительно от 0,05 до 3,5 мас. %.

Композиция согласно настоящему изобретению может быть получена с использованием любого способа, известного в данной области.

Композиция может быть получена смешением компонентов в любой последовательности при температуре выше температуры плавления полиэтиленовых компонентов, входящих в состав композиции, и ниже температуры их разложения.

Один вариант осуществления способа получения композиции включает стадию предварительного получения смеси (а), содержащей нуклеирующий агент и один из используемых в составе композиции полиэтиленов, предпочтительно с ЛПЭ или ПЭВП. При получении смеси (а) используют все количество нуклеирующего агента, входящего в состав композиции. Содержание нуклеирующего агента в предварительно приготовленной смеси (а) составляет от 20 до 60 мас.%, предпочтительно от 30 до 50 мас.%. Также смесь (а) может содержать добавку, например антиоксидант, в случае его использования. Затем смесь (а) смешивают с остальными компонентами композиции.

В случае использования в композиции других добавок один из вариантов осуществления способа получения композиции включает стадию предварительного получения смеси (b), содержащей другую добавку, например антиоксидант, и один из используемых в составе композиции полиэтиленов, предпочтительно ПЭВП. При получении смеси (b) используют все количество добавки(ок), входящее в состав композиции. Содержание другой добавки в предварительно приготовленной смеси (b) составляет от 5 до 20 мас.%, предпочтительно от 10 до 15 мас.%. Затем смесь (b) смешивают с остальными компонентами композиции.

Также в одном из вариантов осуществления способа получения композиции с целью улучшения распределения полимеров в массе композиции предпочтительным является предварительное получение смеси (с) ПЭВП и/или ПЭНП с ЛПЭ в соотношении от 1:1 до 5:1, предпочтительно 4:1. Предпочтительно смесь (с) содержит ПЭВП и ЛПЭ. Затем полученную смесь (с) смешивают с остальными компонентами композиции.

Наиболее предпочтительный способ получения композиции включает стадии получения промежуточных смесей: а) смеси нуклеирующего агента и одного из используемых в составе композиции полиэтиленов; б) в случае использования других добавок, смесь добавок и одного из используемых в составе композиции полиэтиленов; в) смесь ПЭВП и/или ПЭНП с ЛПЭ в соотношении от 1:1 до 5:1, предпочтительно 4:1. После чего полученные промежуточные смеси (а), (b) и (с) смешивают друг с другом и, при необходимости, с ПЭВП, и/или ПЭНП, и/или ЛПЭ таким образом, что достигается необходимое содержание каждого из полиэтиленов в композиции, и перерабатывают в экструдере.

Смешение компонентов осуществляют при температуре выше температуры плавления полиэтиленов, входящих в состав композиции, и ниже температуры их разложения. Предпочтительно температура смешения компонентов составляет от 140 до 280°C, более предпочтительно от 150 до 250°C, наиболее предпочтительно от 170 до 210°C.

Смешение компонентов осуществляют в любом смесительном оборудовании, в частности, с использованием смесителей с вращающимися лопастями, гребковых смесителей, червячных пластификаторов, планетарных смесителей, ленточно-винтовых смесителей, пневматических смесителей, а также лопастных мешалок, пропеллерных мешалок, турбинных мешалок, якорных мешалок, циркуляционных мешалок и др.

Режимы переработки не отличаются от стандартных, используемых в каждом конкретном случае в зависимости от реологических характеристик полиэтиленов. Наиболее предпочтительным способом переработки является экструзия расплава ПЭ. Экструзию полученной композиции осуществляют при температуре от 150 до 215°C.

Композиции, получаемые способом по изобретению, пригодны для применения в качестве полноценного сырья для получения изделий, например, таких как внешние оболочки волоконно-оптических кабелей, изоляции электрических кабелей, изоляции стальных труб, пленочных материалов, получаемых рукавным способом, вспененных материалов и т.д.

Осуществление изобретения

В качестве исходных компонентов композиции использовали полиэтилены

1) ПЭНП:

ПЭВД 15303-003 и ПЭВД 15803-020, базовые марки, производимые на ООО "ТНХ" г. Томск;

2) ЛПЭ:

PE 5118Q: $d=0,916-0,920$ г/см³, ПТР_{190/2,16 кг}=2,8-3,4 г/10 мин, производства ОАО "Нижнекамскнефтехим", Россия;

Daelim XR 9400: $d=0,915$ г/см³, ПТР_{190/2,16 кг}=3,7 г/10 мин, производства компании Daelim Industrial co., ltd, Корея;

3) ПЭВД:

PE 6948C: $d=0,946-0,950$ г/см³, ПТР_{190/5 кг}=0,1-0,4 г/10 мин, производства ПАО "Нижнекамскнефтехим", Россия;

ПЭНД 276-73: $d=0,958-0,963$ г/см³, ПТР_{190/5 кг}=2,6-3,2 г/10 мин и ПЭНТ-22-12: $d=0,958-0,965$ г/см³, ПТР_{190/2,16 кг}=6-9 г/10 мин, производства ПАО "Казаньнефтеоргсинтез", Россия;

4) бимодальный ПЭВП - Yuzex 6100: $d=0,952$ г/см³, ПТР_{190/5 кг}=0,05 г/10 мин, производства компании SK, Корея;

нуклеирующие агенты (НА):

неорганические НА - сажа N-339 производства компании ООО "Омскарбонгрупп", Россия;

тальк Jettfine 3CA производства компании Luzenas, Франция;

органические НА - Millad 3988 (3,4-диметилдипензилиденсорбитол) и Hyperform HPN-20E (34% стеарата цинка и 66% кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты) производства компании Milliken (США);

другие добавки:

антиоксидант - Irganox B225.

Методы исследований композиций.

Метод определения показателя текучести расплава проводили при температуре 190°C и нагрузке 2,16 Н по ГОСТ 11645.

Метод определения предела текучести при растяжении, предела прочности на разрыве и относительном удлинении при разрыве проводили по ГОСТ 11262 при скорости испытания 50 мм/мин.

Метод определения модуля упругости на изгибе проводили по ASTM D 790, вид испытания - трехточечный изгиб, скорость испытания 1,3 мм/мин.

Метод определения твердости по Шору D/1 проводили по ГОСТ 24621.

Метод определения теплостойкости по Вика (10Н) проводили по ASTM 1525.

Метод определения стойкости к растрескиванию под напряжением проводили по ГОСТ 13518.

Прочность расплава измеряли с помощью капиллярного реометра Smart Rheo 2000. Расплав продавливали через капилляр, заправляли в тянущее устройство и вытягивали с постоянным ускорением. При достижении определенной скорости вытяжки происходил разрыв вытягиваемой нити. Фиксируемое в момент разрыва нити на тензодатчике усилие считали прочностью расплава. Для определения прочности расплава полиэтилена использовали капилляр диаметром 2 мм, температура измерений 190°C.

Прочность пленок в продольном и поперечном направлении, а также относительное удлинение при разрыве в продольном и поперечном направлении определяли по ГОСТ 14236-81 с использованием испытательной машины Zwick Z2.5 ф. Zwick/Roell, Германия. Образцы кондиционировали перед испытанием, затем испытывали при комнатной температуре и ненормируемой влажности.

Удельное объемное, поверхностное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 6433.2-71. Метод определения электрических сопротивлений при постоянном напряжении проводили с использованием прибора Teraohmeter ф. Ceast, Италия. Образцы перед испытанием кондиционировали, после чего испытывали при температуре 23(±2)°C, влажности 50(±5)%.

Электрическую прочность (пробивное напряжение) определяли по ГОСТ 6433.3-71. Метод определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении проводили с использованием прибора Dielectric Rigidity ф. Ceast, Италия. Образцы перед испытанием кондиционировали, после чего испытывали при температуре 23(±2)°C, влажности 50(±5)%.

Примеры

Получение композиции согласно настоящему изобретению.

Композиции ПЭ получали с использованием стадии предварительного получения смесей нуклеирующего агента, антиоксиданта и любого из используемых ПЭ.

Предварительно были получены смеси нуклеирующего агента и ЛПЭ или ПЭВП, смеси антиоксиданта, в случае его использования, и ПЭНП, смеси ПЭВП и/или ПЭНП с ЛПЭ. Указанные смеси получали в смесителе типа Брабендер при температуре от 160 до 190°C.

Затем осуществляли получение композиции путем смешения полученных смесей с использованием лопастного смесителя.

Полученную композицию перерабатывали на экструзионной линии. Максимальная температура переработки в расплаве экструзионным методом составляла 210°C.

Образцы для физико-механических, тепло-физических и других испытаний готовили методом горя-

чего прессования в стандартных условиях при температуре от 160 до 190°C.

Составы композиций и результаты их исследований представлены в табл. 1-4, включающих примеры 1-44. Примеры 1-4, 6-12, 17-22, 26-28, 30-32, 35-45 относятся к композициям по изобретению. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Таблица 1

Составы и свойства композиций по примерам 1-11

| Материалы | | Состав, % мас. | | | | | | | | | | |
|---|----------------|----------------|----------|----------|----------|--------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| | | Пример 1 | Пример 2 | Пример 3 | Пример 4 | Пример 5 (сравни.) | Пример 6 | Пример 7 | Пример 8 | Пример 9 | Пример 10 | Пример 11 |
| ПЭНП | ПЭВД 15303-003 | 42,5 | 47,5 | 52,5 | 67,5 | 67,5 | 67,5 | 62,5 | 57,5 | 67,5 | 67,5 | 57,5 |
| | ПЭВД 15803-020 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ЛПЭ | PE 5118Q | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Daelim XR 9400 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 10,0 | 3,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| ПЭВП | PE 6948C | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 5,0 | 7,0 | - | - | - | 6,0 | - | - |
| | ПЭНД 276-73 | 30,0 | 25,0 | 20,0 | 15,0 | 20,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | - | - | 16,0 |
| | ПЭЭНТ-22-12 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Бимод-й ПЭВП | Yuzex 6100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6,0 | - |
| Сажа N-339 | | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Irganox B225 (сверх рецептуры) | | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Результаты исследования: | | | | | | | | | | | | |
| ПТР _{190/2,16, т/10 мин} | | 0,26 | 0,25 | 0,24 | 0,34 | 0,27 | 0,51 | 0,50 | 0,60 | 0,47 | 0,45 | 0,51 |
| Предел текучести, МПа | | 18,0 | 16,8 | 16,0 | 13,1 | 14,5 | 10,8 | 11,3 | 12,3 | 10,3 | 10,8 | 12,7 |
| Прочность при растяжении, МПа | | 19,4 | 19,1 | 19,5 | 18,4 | 16,8 | 21,3 | 20,1 | 21,0 | 20,7 | 20,7 | 20,5 |
| Отн. удл. при разрыве +23°C, % | | 780 | 740 | 770 | 760 | 680 | 800 | 780 | 790 | 790 | 770 | 780 |
| Отн. удл. при разрыве -45°C, % | | 200 | 205 | 215 | 250 | 165 | 360 | 325 | 250 | 400 | 400 | 290 |
| Твёрдость по Шору D/1с, ед. | | 57 | 56 | 55 | 52 | 53 | 53 | 54 | 54 | 53 | 52 | 54 |
| Твика 10Н, °C | | 116 | 114 | 112 | 105 | 108 | 104 | 106 | 107 | 104 | 104 | 109 |
| Стойкость к растрескиванию, час | | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | 900 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 |
| Прочность расплава _{(190/212), сN} | | 16 | 18 | 19 | 26 | 20 | 25 | 23 | 22 | 25 | 25 | 22 |
| Качество поверхности | | + | + | + | + | -- | + | + | + | + | + | + |

Таблица 2

Составы и свойства композиций по примерам 2-22

| Материалы | | Состав, % мас. | | | | | | | | | | |
|---|----------------|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | Пример 12 | Пример 13 (сравни.) | Пример 14 (сравни.) | Пример 15 (сравни.) | Пример 16 (сравни.) | Пример 17 | Пример 18 | Пример 19 | Пример 20 | Пример 21 | Пример 22 |
| ПЭНП | ПЭВД 15303-003 | 57,5 | 67,5 | 70,0 | 67,5 | - | 57,5 | 57,5 | - | 57,5 | 39,0 | 34,0 |
| | ПЭВД 15803-020 | - | - | - | - | - | 10,0 | 10,0 | 47,5 | 10,0 | 13,2 | 13,2 |
| ЛПЭ | PE 5118Q | - | - | - | - | - | - | - | - | 24,0 | - | - |
| | Daelim XR 9400 | 32,0 | 30,0 | 24,0 | - | 67,5 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | - | 24,0 | 24,0 |
| ПЭВП | PE 6948C | 8,0 | - | 6,0 | - | - | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | ПЭНД 276-73 | - | - | - | 30,0 | 30,0 | - | - | 20,0 | - | 10,0 | 10,0 |
| | ПЭЭНТ-22-12 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 5,0 | 10,0 |
| Бимод-й ПЭВП | Yuzex 6100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Сажа N-339 | | 2,5 | 2,5 | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Irganox B225 (сверх рецептуры) | | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Результаты исследования: | | | | | | | | | | | | |
| ПТР _{190/2,16, т/10 мин} | | 0,52 | 0,61 | 0,47 | 0,51 | 0,94 | 0,52 | 0,52 | 1,10 | 0,51 | 0,74 | 0,89 |
| Предел текучести, МПа | | 11,3 | 10,1 | 10,7 | 13,2 | 15,7 | 10,6 | 10,6 | 14,3 | 12,5 | 13,2 | 14,8 |
| Прочность при растяжении, МПа | | 21,0 | 17,5 | 18,6 | 15,5 | 25,5 | 19,7 | 19,7 | 19,3 | 17,3 | 20,2 | 20,9 |
| Отн. удл. при разрыве +23°C, % | | 680 | 570 | 580 | 450 | 690 | 720 | 720 | 770 | 700 | 750 | 750 |
| Отн. удл. при разрыве -45°C, % | | 360 | 150 | 180 | 95 | 250 | 270 | 270 | 200 | 210 | 250 | 225 |
| Твёрдость по Шору D/1с, ед. | | 55 | 48 | 52 | 55 | 57 | 50 | 50 | 53 | 52 | 55 | 56 |
| Твика 10Н, °C | | 107 | 95 | 100 | 111 | 113 | 101 | 101 | 104 | 103 | 104 | 106 |
| Стой-сть к растрескиванию, час | | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 |
| Прочность расплава _{(190/212), сN} | | 23 | 15 | 20 | 13 | 3 | 20 | 20 | 15 | 22 | 21 | 20 |
| Качество поверхности | | + | -- | -- | -- | + | + | + | + | + | + | + |

Таблица 3

Составы и свойства композиций по примерам 23-33

| Материалы | | Состав, % мас. | | | | | | | | | | |
|---|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| | | Пример 23 (контр.) | Пример 24 (контр.) | Пример 25 (контр.) | Пример 26 | Пример 27 | Пример 28 | Пример 29 (контр.) | Пример 30 | Пример 31 | Пример 32 | Пример 33 (контр.) |
| ПЭНП | ПЭВД 15303-003 | 22,2 | 22,2 | 41,5 | 41,0 | 35,5 | 30,5 | 25,5 | 41,0 | 38,5 | 36,5 | 30,5 |
| | ПЭВД 15803-020 | - | - | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 |
| ЛПЭ | PE 6948C | 5,0 | 5,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | Daelim XP 9400 | 65,0 | 5,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| ПЭВП | PE 6948C | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ПЭНД 276-73 | 5,0 | 65,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| | ПЭ2НТ-22-12 | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Бимод-й ПЭВП | Yuzex 6100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Сажа N-339 | | 2,5 | 2,5 | - | 0,5 | 5,0 | 10,0 | 15,0 | - | - | - | - |
| Тальк Jettfine 3СА | | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 | 3,0 | 5,0 | 11,0 |
| Игалох В225 (сверх рецептуры) | | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Результаты исследования: | | | | | | | | | | | | |
| ПТР1 ^{190/2,16} , г/10 мин | | 0,78 | 0,43 | 0,73 | 0,72 | 0,71 | 0,70 | 0,65 | 0,74 | 0,72 | 0,70 | 0,68 |
| Предел текучести, МПа | | 10,2 | 16,5 | 12,1 | 12,7 | 13,4 | 13,6 | 13,7 | 12,4 | 13,2 | 13,7 | 14,0 |
| Прочность при растяжении, МПа | | 18,5 | 15,2 | 16,8 | 20,3 | 23,5 | 22,5 | 21,5 | 19,2 | 23,0 | 23,9 | 22,1 |
| Отн. удл. при разрыве, % | | 580 | 550 | 400 | 600 | 740 | 600 | 450 | 500 | 690 | 640 | 470 |
| Отн. удл. при разрыве -45°C, % | | 190 | 120 | 100 | 250 | 340 | 270 | 190 | 200 | 280 | 220 | 180 |
| Твёрдость по Шору D/1с, от.ед. | | 48 | 57 | 53 | 54 | 55 | 56 | 56 | 55 | 56 | 57 | 58 |
| Твикс 10Н, °С | | 98 | 111 | 102 | 103 | 104 | 105 | 105 | 104 | 105 | 106 | 107 |
| Стойкость к растрескиванию, час | | 500 | 100 | 550 | >2000 | >2000 | >2000 | 600 | >2000 | >2000 | >2000 | 700 |
| Прочность расплава ^{190/2,12} , сН | | 10 | 12 | 18 | 20 | 20 | 18 | 13 | 23 | 25 | 26 | 24 |
| Качество поверхности | | -- | -- | -- | + | + | + | -- | + | + | + | -- |

Таблица 4

Составы и свойства композиций по примерам 34-44

| Материалы | | Состав, % мас. | | | | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | Пример 34 | Пример 35 | Пример 36 | Пример 37 | Пример 38 | Пример 39 | Пример 40 | Пример 41 | Пример 42 | Пример 43 | Пример 44 | Пример 45 |
| ПЭНП | ПЭВД 15303-003 | 77,5 | 77,5 | 41,5 | 41,4 | 41,2 | 41,0 | 41,5 | 41,4 | 41,2 | 41,0 | 40,5 | 38,9 |
| | ПЭВД 15803-020 | - | - | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | - |
| ЛПЭ | PE 6948C | 4,0 | - | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | Daelim XP 9400 | 16,0 | 16,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| ПЭВП | PE 6948C | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ПЭНД 276-73 | - | 4,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 28,3 |
| | ПЭ2НТ-22-12 | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | - |
| Бимод-й ПЭВП | Yuzex 6100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Сажа N-339 | | 2,5 | 2,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,5 |
| Millad 3988 | | - | - | 0,05 | 0,10 | 0,30 | 0,50 | - | - | - | - | - | - |
| HPN-20E | | - | - | - | - | - | - | 0,05 | 0,10 | 0,30 | 0,50 | 1,0 | - |
| Игалох В225 (сверх рецептуры) | | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Свойства композиции: | | | | | | | | | | | | | |
| ПТР1 ^{190/2,16} , г/10 мин | | 0,41 | 0,45 | 0,74 | 0,73 | 0,72 | 0,70 | 0,74 | 0,74 | 0,73 | 0,72 | 0,72 | - |
| Предел текучести, МПа | | 10,3 | 10,6 | 13,0 | 13,1 | 13,5 | 13,6 | 13,3 | 13,5 | 13,7 | 13,8 | 13,7 | - |
| Прочность при растяжении, МПа | | 18,8 | 19,1 | 16,5 | 17,7 | 19,0 | 19,1 | 21,0 | 19,5 | 21,7 | 21,8 | 21,7 | 25,5 |
| Отн. удл. при разрыве, % | | 760 | 700 | 650 | 630 | 610 | 600 | 690 | 670 | 690 | 680 | 670 | 700 |
| Отн. удл. при разрыве -45°C, % | | 340 | 250 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 250 |
| Твёрдость по Шору D/1с, от.ед. | | 50 | 51 | 55 | 55 | 55 | 55 | 56 | 56 | 57 | 57 | 57 | 61 |
| Твикс 10Н, °С | | 101 | 102 | 103 | 103 | 103 | 103 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 107 |
| Прочность расплава ^{190/2,12} , сН | | 28 | 25 | 16 | 17 | 18 | 18 | 20 | 20 | 21 | 20 | 20 | - |
| Качество поверхности | | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - |
| Стойкость к растрескиванию, час (для примера 45) | | | | | | | | | | | | | >2000 |
| Т хрупкости, °С (для пр. 45) | | | | | | | | | | | | | -73 |

Из результатов экспериментов видно преимущество композиций, состоящих из трех компонентов, включающих ПЭНП, ЛПЭ, ПЭВП. Указанные композиции (примеры 1-4, 6-12, 17-22) демонстрируют лучшие свойства в сравнении с композициями, состоящими из двух компонентов, включающих ПЭНП и ЛПЭ (пример 13), ПЭНП и ПЭВП (пример 15), ЛПЭ и ПЭВП (пример 16).

Также показано, что в отсутствие нуклеирующего агента (пример 14) свойства композиций, состоящих из трех компонентов, значительно ухудшаются, в частности снижаются следующие параметры: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве при 23°C и при (-45)°C, теплоустойчивость по ВИКА и прочность расплава, а также ухудшается качество поверхности экструдированных стренг.

Таким образом, результаты вышеприведенных экспериментов показали, что для получения требуемого хорошего сочетания свойств поверхности, текучести и физико-механических показателей композиций ПЭ необходимо одновременное наличие в составе композиции смеси ПЭНП и ЛПЭ, ПЭВП и нуклеирующего агента.

Свойства получаемой согласно изобретению композиции позволяют использовать ее в различных областях, в том числе

- внешней оболочке волоконно-оптических кабелей;
- изоляции электрических кабелей;
- изоляции стальных труб;

пленочных материалов, получаемых рукавным способом; вспененных материалов и т.д.

Так, например, ключевыми свойствами, позволяющими использовать композиции в качестве внешней оболочки волоконно-оптических кабелей, характеризуются композиции, приведенные в примерах №№ 21, 22, 27 и 28.

Ключевым требованиям, позволяющим использовать композиции для изоляции электрических кабелей, удовлетворяет, в частности, композиция по примеру 21. С целью подтверждения реализации указанного назначения дополнительно были проведены исследования ее диэлектрических характеристик. Согласно проведенным исследованиям композиция характеризуется удельным объемным электрическим сопротивлением $9 \cdot 10^{18}$ Ом·см, электрической прочностью 55 кВ/мм, температурой хрупкости менее -73°C .

Ключевым требованиям, позволяющим использовать композиции для изоляции стальных труб, удовлетворяет, в частности, композиция по примеру 45.

Ключевым требованиям, позволяющим использовать композиции для получения вспененных материалов, удовлетворяют композиции, приведенные в примерах №№4, 6, 9, 10, 31, 32, 34 и 35.

Ключевым требованиям в сегменте рукавные пленки из ПЭ удовлетворяет, в частности, композиция из примера 21, имеющая прочность расплава 21 сН. Полученная из нее стандартным способом на лабораторной линии, прилагаемой к экструдеру Collin (Германия), рукавная пленка толщиной 50 мкм показала следующие результаты испытаний: прочность в поперечном направлении 24,5 МПа, прочность в продольном направлении 26,0 МПа, относительное удлинение в продольном направлении 470%, относительное удлинение в поперечном направлении 630%, сопротивление разрыву в продольном направлении 155 кг/см, сопротивление разрыву в поперечном направлении 203 кг/см, модуль упругости при растяжении 360 МПа. Следует отметить, что такой важный в практическом отношении показатель, как сопротивление разрыву, полученный для пленки из композиции по примеру 21, по своему значению в несколько раз превосходит обычный уровень такого параметра для пленок из ПЭВД и соответствует только уровню композитных (многослойных) пленок из ПЭ. Дополнительно в табл. 5 приведены свойства пленок на основе композиций, полученных согласно изобретению. Толщина пленок 50-60 мкм. Используемые в представленных примерах нуклеирующие агенты не являются просветлителями, поэтому оптические показатели (мутность) пленок практически не изменяются в присутствии НРН-20Е, а в присутствии талька мутность закономерно возрастает из-за присутствия дисперсных частиц минерального наполнителя.

Таблица 5

Составы композиций ПЭ и физико-механические свойства пленок, полученных методом раздува

| Материалы | | Состав, % мас. | | | | |
|--|----------------|-------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | ПЭВД контрольный. | Смесь ПЭ, контрольный | Пример 46 | Пример 47 | Пример 48 |
| ПЭНП | ПЭВД 15303-003 | 100,0 | 55,0 | 50,0 | 54,95 | 54,70 |
| ЛПЭ | Daelim XP 9400 | | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| ПЭВП | ПЭНД 276-73 | | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 |
| Тальк Jettfine 3СА | | - | - | 5,0 | - | - |
| НРН-20Е | | - | - | - | 0,05 | 0,30 |
| Свойства пленок: | | | | | | |
| Прочность при растяжении в прод. напр., МПа | | 20,2 | 26,6 | 30,4 | 28,4 | 29,0 |
| Отн. удл. при разрыве в прод. напр., % | | 450 | 580 | 530 | 610 | 580 |
| Предел текучести в попер. напр., МПа | | 8,7 | 12,2 | 14,2 | 12,5 | 14,4 |
| Прочность при растяжении в попер. напр., МПа | | 20,8 | 27,2 | 30,1 | 28,5 | 30,7 |
| Отн. удл. при растяжении в попер. напр., % | | 460 | 710 | 710 | 710 | 700 |
| Мутность пленок, % | | 21 | 22 | 47 | 20 | 22 |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полиэтиленовая композиция для получения изделия, которая включает следующие компоненты: от 30,5 до 77,5 мас.% полиэтилена низкой плотности (ПЭНП); от 8 до 32 мас.% линейного полиэтилена (ЛПЭ); от 4 до 47 мас.% полиэтилена высокой плотности (ПЭВП); от 0,05 до 15 мас.% нуклеирующего агента, где отношение ПЭНП или ПЭВП к ЛПЭ составляет от 1:1 до 5:1.

2. Полиэтиленовая композиция для получения изделия по п.1, необязательно содержащая от 0 до 5 мас.% другой добавки.
3. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ПЭНП характеризуется ПТР_{190°C/2,16 кг} от 0,1 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 0,3 до 5 г/10 мин.
4. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ПЭНП характеризуется плотностью от 0,910 до 0,935 г/см³, предпочтительно от 0,910 до 0,930 г/см³, более предпочтительно от 0,915 до 0,925 г/см³.
5. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ПЭНП характеризуется молекулярной массой в диапазоне от 50000 до 400000, предпочтительно от 240000 до 350000.
6. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой в качестве ЛПЭ используют ЛПЭ низкой или средней плотности.
7. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ЛПЭ характеризуется ПТР_{190°C/2,16 кг} от 0,1 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 0,3 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 0,5 до 5 г/10 мин.
8. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ЛПЭ характеризуется плотностью от 0,895 до 0,935 г/см³, предпочтительно от 0,910 до 0,925 г/см³.
9. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ЛПЭ характеризуется молекулярной массой от 50000 до 400000, предпочтительно от 70000 до 250000, наиболее предпочтительно от 80000 до 100000.
10. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ПЭВП является мономодальным, и/или бимодальным, и/или мультимодальным.
11. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ПЭВП характеризуется ПТР_{190°C/2,16 кг} от 0,1 до 5 г/10 мин, предпочтительно от 0,3 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 0,5 до 5 г/10 мин.
12. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой ПЭВП характеризуется плотностью от 0,935 до 0,970 г/см³, предпочтительно от 0,940 до 0,960 г/см³.
13. Полиэтиленовая композиция по п.10, в которой мономодальный ПЭВП характеризуется молекулярной массой от 50000 до 400000, предпочтительно от 75000 до 200000.
14. Полиэтиленовая композиция по п.10, в которой бимодальный и/или мультимодальный ПЭВП содержит по меньшей мере две фракции низкомолекулярную фракцию с молекулярной массой от 30000 до 60000 и высокомолекулярную фракцию с молекулярной массой в диапазоне от 100000 до 800000.
15. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой в качестве нуклеирующего агента используют соединения неорганической природы, органической природы или их смеси.
16. Полиэтиленовая композиция по п.15, в которой в качестве неорганического нуклеирующего агента используют соединение, выбранное из группы, включающей технический углерод (сажа), тальк, диоксид титана, мел, каолин, диоксид кремния или их смесь.
17. Полиэтиленовая композиция по п.16, в которой в качестве неорганического нуклеирующего агента предпочтительно используют соединение, выбранное из группы, включающей технический углерод (сажа), тальк, диоксид титана или их смесь.
18. Полиэтиленовая композиция по п.15, в которой в качестве органического нуклеирующего агента используют соединение, выбранное из группы, включающей производные дибензилиденсорбитола, в частности производные дибензилиденсорбитола с температурой плавления менее 230°C, предпочтительно 3,4-диметилдобензилиденсорбитол, 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нитолсорбитол, солей карбоновых, фосфоновых кислот алифатической, циклоалифатической, ароматической, гетероциклической природы, предпочтительно стеарата цинка и кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты, или их смеси.
19. Полиэтиленовая композиция по п.18, в которой в качестве органического нуклеирующего агента используют 3,4-диметилдобензилиденсорбитол, стеарат цинка и кальциевую соль 1,2-циклогександикарбоновой кислоты или их смесь.
20. Полиэтиленовая композиция по любому из пп.1, 15-19, в которой в качестве нуклеирующего агента используют дисперсный нуклеирующий агент с размером частиц не более 10 мкм, предпочтительно от 1 до 3 мкм.
21. Полиэтиленовая композиция по любому из пп.1, 15-19, в которой в качестве нуклеирующего агента используют нуклеирующий агент с аспектным отношением частиц от 1:1 до 20:1, предпочтительно от 3:1 до 5:1.
22. Полиэтиленовая композиция по п.2, которая в качестве другой добавки содержит антиоксидант, термостабилизатор, светостабилизатор или их смеси.
23. Полиэтиленовая композиция по п.22, которая в качестве другой добавки содержит соединение, выбранное из группы, включающей серосодержащий антиоксидант, антиоксидант фенольного и фосфитного типов, предпочтительно эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита, три-(фенил-2,4-ди-трет-бутил)фосфит.
24. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой содержание ЛПЭ составляет от 10 до 32 мас.%.
25. Полиэтиленовая композиция по п.1, в которой содержание ПЭВП составляет от 10 до 47 мас.%.
26. Полиэтиленовая композиция по п.2, в которой содержание других добавок составляет 0,05 до 3,5 мас.%.
27. Способ получения полиэтиленовой композиции по любому из пп.1-26, который включает сме-

шение компонентов при температуре выше температуры плавления входящих в состав композиции полиэтиленов и ниже температуры их разложения.

28. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.27, который включает стадию предварительного получения смеси (а), содержащей нуклеирующий агент и один из используемых в составе композиции полиэтиленов, и последующее смешение смеси (а) с остальными компонентами композиции.

29. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.27, который включает стадию предварительного получения смеси (b), содержащей антиоксидант и один из используемых в составе композиции полиэтиленов, и последующее смешение смеси (b) с остальными компонентами композиции.

30. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.27, который включает стадию предварительного получения смеси (с), содержащей ПЭНП или ПЭВП и ЛПЭ, и последующее смешение смеси (с) с остальными компонентами композиции.

31. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.30, где отношение ПЭНП или ПЭВП к ЛПЭ составляет 4:1.

32. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.30, где смесь (с) содержит ПЭВП и ЛПЭ.

33. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.27, который включает стадии получения промежуточных смесей: а) смесь нуклеирующего агента и одного из используемых в составе композиции полиэтилена; b) смесь антиоксиданта и одного из используемых в составе композиции полиэтилена; с) смесь ПЭВП и/или ПЭНП с ЛПЭ в соотношении от 1:1 до 5:1, предпочтительно 4:1, и последующее смешение смесей (а), (b) и (с) друг с другом и, при необходимости, с ПЭВП, и/или ПЭНП, и/или ЛПЭ таким образом, чтобы достигалось необходимое содержание каждого из полиэтиленов в композиции.

34. Способ получения полиэтиленовой композиции по любому из пп.27-33, где смешение компонентов осуществляют при температуре выше температуры плавления входящих в состав композиции полиэтиленов и ниже температуры их разложения.

35. Способ получения полиэтиленовой композиции по п.34, где смешение компонентов осуществляют при температуре от 140 до 280°C, предпочтительно при температуре от 150 до 250°C, более предпочтительно при температуре от 170 до 210°C.

36. Применение композиции по любому из пп.1-26 для получения изделий.

37. Применение по п.36, где изделие представляет собой внешнюю оболочку волоконно-оптических кабелей, изоляцию электрических кабелей, изоляцию стальных труб, пленочный материал, полученный рукавным способом, вспененный материал.

38. Изделие, выполненное из композиции по любому из пп.1-26.

39. Изделие по п.38, представляющее собой внешнюю оболочку волоконно-оптических кабелей, изоляцию электрических кабелей, изоляцию стальных труб, пленочный материал, полученный рукавным способом, вспененный материал.

