



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035575

(51)⁷ C08J 3/22; C08L 23/06; F16L 9/12;
C08K 3/04

(13) B

-
- (21) 1-2016-02621 (22) 30/12/2014
(86) PCT/EP2014/079442 30/12/2014 (87) WO 2015/101623 09/07/2015
(30) 13199824.7 30/12/2013 EP
(45) 25/05/2023 422 (43) 25/11/2016 344A
(73) 1. ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED (BOROUGE) LLC. (AE)
Sheikh Khalifa Energy Complex, Borouge Tower, Corniche Road, Abu Dhabi, P.O.
Box 6925, United Arab Emirates
2. Borealis AG (AT)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19, A-1220 Vienna, Austria
(72) DEVECHI, Suleyman (TR); BURYAK, Andrey (RU); MOTHAK, Kshama (FI);
KUMAR, Ashish (IN); ÄÄRILÄ, Jari (FI); HRISTOV, Velichko (BG); MARTIN,
Sanna (FI); BERGMAN, Nicke (SE).
(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)
-

(54) HỖN HỢP NƯỚC CÁI, CHẾ PHẨM POLYETYLEN CHỨA HỖN HỢP NÀY,
VẬT PHẨM CHỨA CHẾ PHẨM NÀY, QUY TRÌNH TẠO RA HỖN HỢP NƯỚC
CÁI VÀ QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM POLYETYLEN

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp nước cái (MB, masterbatch) chứa, tốt hơn là chỉ chứa:

(I) 20-50% trọng lượng chất màu tính theo tổng lượng hỗn hợp nước cái (100% trọng lượng);

(II) ít nhất 40% trọng lượng ít nhất một polyme mang là polyme polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density polyethylene) đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1 đến 20 g/10 phút, tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 965 kg/m³ (tốt hơn là nằm trong khoảng từ 950 đến 960 kg/m³) và Mw/Mn nằm trong khoảng từ 5,5 đến 20; và

(III) tùy ý, các chất phụ gia khác.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chế phẩm polyetylen chứa nhựa nền và hỗn hợp nước cái, vật phẩm chứa chế phẩm polyetylen này và quy trình tạo ra hỗn hợp nước cái và quy trình điều chế chế phẩm polyetylen này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme phù hợp để sản xuất vật phẩm dùng cho các ứng dụng ống, dây và cáp (W&C, wire and cable) và màng, cụ thể là dùng cho các ứng dụng ống, tốt hơn nữa là các ứng dụng ống chịu áp. Sáng chế còn đề cập đến hỗn hợp nước cái, mà khi kết hợp với nhựa nền phù hợp, tạo ra chế phẩm polyme có các đặc tính thích hợp cho các ứng dụng trên. Sáng chế còn đề cập đến vật phẩm, như ống, các lớp cáp hoặc màng, chứa chế phẩm polyme theo sáng chế và quy trình tạo ra hỗn hợp nước cái, chế phẩm polyme và chính vật phẩm nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất màu (chất tạo màu hoặc muội than) được dùng, ví dụ làm chất tạo màu và/hoặc chất ổn định UV (muội than), trong nhiều ứng dụng polyetylen bao gồm các ứng dụng ống, W&C và màng. Chất màu, ví dụ muội than (CB, carbon black), thường được bổ sung vào polyme ở dạng hỗn hợp nước cái (MB, masterbatch) đã biết đến, mà bao gồm chất màu, như muội than, cùng với polyme mang.

MB chất màu, ví dụ MB muội than, thường chứa đến 40% trọng lượng chất màu. Việc nạp một lượng lớn chất màu vào polyme mang về cơ bản sẽ làm tăng độ nhớt của hỗn hợp MB thu được. Độ nhớt tăng khiến cho việc đạt được mức phân tán tốt đối với các hạt chất màu trong chế phẩm polyetylen cuối là rất khó.

Để giải quyết vấn đề về mức phân tán trên, một giải pháp là tăng tốc độ dòng nóng chảy (MFR, melt flow rate) và theo đó, làm giảm độ nhớt của hỗn hợp nước cái. Do đó, tốc độ dòng nóng chảy (MFR) của polyme mang phải đủ cao để kết hợp một lượng chất màu tương đối lớn. MFR đủ cao thường đạt được khi sử dụng PE một hình thái có phân tử lượng (M_w , molecular weight) trung bình thấp làm polyme mang cho MB chất màu. Tuy nhiên, việc dùng polyme một hình thái MFR cao trong MB đang hạn chế do MB này không thể tương thích với tất cả các nhựa nền mà nó được kết hợp.

Ngoài ra, đối với các ứng dụng ống, đặc biệt là ứng dụng ống chịu áp, ống có xu hướng võng xuống trong quá trình gia công ống do trọng lượng của bản thân ống.

Hiện tượng võng dùng để chỉ dòng vật liệu đi đến phần thấp hơn của ống dưới tác dụng của trọng lực (như được thể hiện trên Fig.1), trước khi nó đông rắn hoàn toàn trong quá trình gia công ống. Điều này dẫn đến ống có hình dạng ovan và độ dày ống không đều trên chu vi của ống. Các ống bất đối xứng này không được người sử dụng trực tiếp ưa chuộng.

Một cách để ngăn ngừa hiện tượng võng trong các ứng dụng ống là tăng độ nhớt nóng chảy của nhựa nền polyetylen được dùng trong quá trình sản xuất ống. Polyme có độ nhớt nóng chảy của dòng cao hơn không có và ít có khả năng bị võng xuống. Nếu độ nhớt nóng chảy của nhựa nền polyetylen tăng thì hiện tượng võng chắc chắn giảm. Tuy nhiên, việc tăng độ nhớt nóng chảy cũng làm phát sinh một số vấn đề, cụ thể là, polyme nền có độ nhớt nóng chảy cao khó nóng chảy và khó ép đùn và theo đó, làm giảm khả năng gia công (tốc độ sản xuất) của nguyên liệu. Kết luận là, mức tiêu thụ năng lượng tăng và tốc độ sản xuất giảm khi sản xuất ống sử dụng polyme nền có độ nhớt nóng chảy cao. Giải pháp cho vấn đề này là tăng độ nhớt nóng chảy tại khu vực có tỷ lệ biến dạng thấp (độ nhớt biến dạng thấp) nơi mà đã xuất hiện hiện tượng võng. Nếu độ nhớt nóng chảy trong khu vực có tỷ lệ biến dạng cao được giữ vững thì khả năng gia công của polyme cũng sẽ giữ được ở mức tốt. Việc giải quyết hiện tượng võng này có thể được thực hiện bằng cách thiết kế polyme cẩn thận, cụ thể là tối ưu hóa phân tử lượng và sự phân bố theo phân tử lượng.

Để dùng cho sản xuất, không kể những vật phẩm khác, ống polyetylen đen polyme mang trong muối than MB thường là polyetylen khác không phải nhựa nền. Nhựa nền polyetylen được dùng cho các ứng dụng ống chịu áp có phân tử lượng rất lớn, và do đó MFR thấp. Như đã nêu trên, một số hỗn hợp nước cái chất màu dùng polyme mang có MFR cao. Trong trường hợp này, sự khác nhau về phân tử lượng giữa polyme mang trong MB và polyme chính trong ống chịu áp (nhựa nền trong bản mô tả này) sẽ lớn. Polyme mang một hình thái thường được sử dụng có thể có M_w thường là 55000 g/mol, trong khi đó nhựa ống có thể có phân tử lượng (M_w) trung bình theo trọng lượng là lớn hơn hoặc bằng 180000 g/mol. Do đó, ví dụ trong ống chịu áp, sự có mặt của polyme mang phân tử lượng thấp hơn dưới dạng một phần của MB có thể ảnh hưởng tiêu cực đến hiện tượng võng, nghĩa là làm tăng hiện tượng võng do giảm độ nhớt nóng chảy khi có mặt polyme mang phân tử lượng thấp hơn (MFR cao hơn). Vấn

đề này không thể chỉ được giải quyết bằng cách sử dụng polyme mang có Mw cao hơn (MFR thấp hơn) trong MB, vì, như đã nêu trên, hỗn hợp của polyme mang có Mw cao hơn và lượng chất màu (ví dụ, muội than) có mặt trong MB cao sẽ làm tăng rõ rệt độ nhớt của hỗn hợp MB.

Do đó các tác giả sáng chế đã tìm kiếm các biện pháp khác nhằm đảm bảo việc hỗn hợp nước cái sẽ phân tán tốt trong nhiều chế phẩm polyetylen cuối cùng. Các tác giả cũng tìm kiếm giải pháp cho các vấn đề cụ thể xuất hiện khi kết hợp hỗn hợp nước cái chất màu có Mw thấp với nhựa nền polyetylen có Mw cao khác, ví dụ về hiện tượng vồng ở ống.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì vậy, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất hỗn hợp nước cái (MB, masterbatch) chứa, tốt hơn là chỉ chứa,

(I) từ 20% đến 50% trọng lượng chất màu tính theo tổng lượng hỗn hợp nước cái (100% trọng lượng);

(II) ít nhất 40% trọng lượng của ít nhất một polyme mang mà là polyme polyetylen tỷ trọng cao đa hình thái (HDPE, high density polyethylene) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1 đến 20 g/10 phút, tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 965 kg/m³ và Mw/Mn nằm trong khoảng từ 5,5 đến 20; và

(III) tùy ý, các chất phụ gia khác.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng polyme mang đa hình thái có phân tử lượng cao (MFR thấp) thay vì sử dụng polyetylen MFR cao một hình thái thông thường sẽ thu được MB có độ phân tán tốt trong nhựa nền mà chúng kết hợp vào.

Các tác giả sáng chế cũng đã bất ngờ phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng HDPE đa hình thái như được bảo hộ và được mô tả ở đây làm polyme mang trong hỗn hợp nước cái chất màu, như hỗn hợp nước cái muội than, sẽ đảm bảo rằng khả năng làm ẩm chất độn và phân tán chất màu trong polyme mang ít nhất là tương đương với hỗn hợp nước cái thông thường.

MB theo sáng chế rất thích hợp cho các nhựa nền khác và cho các ứng dụng cuối cùng khác nhau, tốt hơn là cho các ứng dụng ống, các ứng dụng W&C và màng.

Mức độ phân tán tốt cũng tạo ra đặc tính cơ học mà ít nhất tương đương với các đặc tính thu được khi sử dụng các polyme mang một hình thái thông thường, ví dụ về mặt khả năng làm hỏng ống.

MB theo sáng chế rất thích hợp cho nhựa nền có các tỷ trọng khác nhau.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm polyetylen thích hợp cho các ứng dụng ống, lớp cáp và màng, thích hợp hơn cho các ứng dụng ống, chứa, tốt hơn là chỉ chứa,

(i) ít nhất 80% trọng lượng nhựa nền chứa, tốt hơn là chỉ chứa, polyme polyetylen có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5,0 g/10phút và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 920 đến 960 kg/m³; và

(ii) ít nhất 1% trọng lượng hỗn hợp nước cái như được xác định ở trên;

trong đó chế phẩm polyetylen có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 930 đến 970 kg/m³.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm polyetylen thích hợp cho các ứng dụng ống, lớp cáp hoặc màng, thích hợp hơn cho các ứng dụng ống, chứa, tốt hơn là chỉ chứa,

(i) ít nhất 80% trọng lượng nhựa nền mà chứa, tốt hơn là chỉ chứa, polyme polyetylen có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5,0 g/10phút và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 920 đến 960 kg/m³; và

(ii) hỗn hợp nước cái chứa chất màu và ít nhất một polyme mang mà là polyme polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density polyethylene) đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1 đến 20 g/10 phút, tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 965 kg/m³ và Mw/Mn nằm trong khoảng từ 5,5 đến 20;

trong đó chế phẩm polyetylen có tỷ trọng nằm trong khoảng 930 đến 970 kg/m³ và trong đó chế phẩm polyetylen gồm khoảng từ 1% đến 10% trọng lượng là chất màu.

Hơn nữa, việc dùng hỗn hợp nước cái đa hình thái cũng cho phép dùng polyme mang có MFR thấp hơn cùng với việc nạp chất màu giống như thường được dùng trong các MB một hình thái có MFR cao (nghĩa là không làm giảm lượng chất màu). Theo đó, MB theo sáng chế phù hợp để dùng với nhựa nền polyetylen có MFR thay đổi. Ví dụ, MB có MFR thấp hơn theo sáng chế có thể được phân tán tốt với nhựa nền polyetylen ống có MFR thấp và trong chế phẩm polyme thu được, trong đó sự khác

nhau giữa MFR của nhựa nền và MFR của polyme mang là nhỏ một cách thuận lợi. Điều đó mang lại lợi ích trong các ứng dụng ống như làm giảm hiện tượng võng.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất vật phẩm chứa, tốt hơn là chỉ chứa, chế phẩm polyetylen như được xác định ở trên, tốt hơn là ống, lớp, tốt hơn là lớp bọc, của cáp hoặc lớp màng, đặc biệt là ống, đặc biệt hơn nữa là ống chịu áp chứa, tốt hơn là chỉ chứa, chế phẩm polyetylen như được xác định ở trên.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hỗn hợp nước cái như được xác định ở trên bao gồm bước pha trộn:

- (I) từ 20% đến 50% trọng lượng là chất màu;
- (II) ít nhất 40% trọng lượng là ít nhất một polyme mang mà là polyme polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density polyethylene) đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1 đến 20 g/10 phút, tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 965 kg/m³ và Mw/Mn nằm trong khoảng từ 5,5 đến 20; và

hỗn hợp nóng chảy tương tự với nhau.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất chế phẩm polyetylen như được xác định trước trong bản mô tả này bao gồm bước trộn ít nhất 1% trọng lượng hỗn hợp nước cái như được xác định ở trên với ít nhất 80% trọng lượng là nhựa nền chứa, tốt hơn là chỉ chứa, polyme polyetylen có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5,0 g/10phút và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 920 đến 960 kg/m³; và hỗn hợp nóng chảy tương tự. Tốt hơn là, sáng chế còn gồm quá trình biến đổi nguyên liệu được trộn lẫn nóng chảy đó thành vật phẩm như ống, lớp cáp hoặc lớp màng.

Định nghĩa

Thuật ngữ Mw dùng để chỉ phân tử lượng trung bình theo trọng lượng của polyme được đề cập. Mn dùng để chỉ phân tử lượng trung bình số.

Thuật ngữ nhựa nền được dùng để định nghĩa polyme tạo thành polyme chủ yếu mà hỗn hợp nước cái được bổ sung vào. Polyme mang là polyme dùng để mang chất màu trong hỗn hợp nước cái.

Chế phẩm polyetylen là chế phẩm được tạo thành bằng cách kết hợp ít nhất nhựa nền và hỗn hợp nước cái.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả một cách rõ ràng hơn bằng cách viện dẫn đến các ví dụ và hình vẽ không hạn chế dưới đây.

Fig.1 thể hiện ống vống theo lý thuyết.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sự phân tán tốt của hỗn hợp nước cái trong nhựa nền rất quan trọng đối với hiệu quả về tổng thể của chế phẩm polyetylen cuối cùng. Sáng chế đề xuất hỗn hợp nước cái mà được phân tán tốt trong nhựa nền, và, ngoài ra tốt hơn là, không kể những cái khác, giải pháp để khắc phục vấn đề gây ra bởi sự kết hợp của polyme mang có Mw thấp, là một phần của MB, với nhựa nền polyetylen có Mw cao khác về mặt phân tán của MB (và do đó sự phân tán của polyme mang có Mw thấp) trong nhựa nền polyetylen có Mw cao.

Hỗn hợp nước cái được mô tả ở đây được phân tán tốt một cách bất ngờ trong nhựa nền của chế phẩm polyetylen cuối cùng. Bất ngờ là, chất màu cũng được phân tán tốt trong polyme mang của chính hỗn hợp nước cái.

Bằng cách sử dụng polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density polyethylene) đa hình thái như được mô tả ở đây đóng vai trò làm polyme mang của chất màu, điều này cải thiện việc làm ẩm chất độn và phân tán và tạo ra hỗn hợp nước cái có cả đặc tính bề mặt và độ bền tốt. Hơn nữa, việc làm ẩm và phân tán của hỗn hợp nước cái trong nhựa nền có thể tốt hơn là được kiểm soát bằng cách thay đổi tỷ lệ giữa MFR của thành phần phân tử lượng trung bình theo trọng lượng thấp (LMW) so với MFR cuối của polyme mang và/hoặc bằng cách kiểm soát tỷ lệ chia giữa thành phần LMW so với thành phần HMW của polyme mang.

Sự phân tán tốt này dẫn đến đặc tính cơ học mà có thể so sánh được với đặc tính đạt được sử dụng polyme mang một hình thái thông thường, ví dụ về mặt lõi ống. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, sự phân tán tốt của chất màu, ví dụ muội than, trong hỗn hợp nước cái cũng như sự phân tán của hỗn hợp nước cái trong nhựa nền được tin là kết quả của hình thái của polyme mang của hỗn hợp nước cái.

Tốt hơn nữa là, các tác giả sáng chế có phát hiện bất ngờ rằng bằng cách sử dụng polyme mang đa hình thái có phân tử lượng cao hơn (MFR thấp hơn) thay vì sử

dụng nguyên liệu một hình thái có MFR cao hơn, sau đó độ nhớt nóng chảy, và cụ thể là độ nhớt nóng chảy trong khu vực có tỷ lệ biến dạng thấp được cải thiện, và độ nhớt nóng chảy ở tỷ lệ biến dạng cao được duy trì tương ứng với hiện tượng vồng giảm mà không làm ảnh hưởng đến khả năng gia công. Hơn nữa, điều này có thể đạt được khi vẫn duy trì đặc tính cơ học tốt. Do đó, MB theo sáng chế là rất thích hợp cho các ứng dụng ống, tốt hơn là với các ứng dụng ống chịu áp.

Cuối cùng, tác giả sáng chế tin rằng việc sử dụng HDPE đa hình thái trong hỗn hợp nước cái có thể cho phép sử dụng nhựa có MFR thấp hơn làm polyme mang ở cùng việc nạp chất màu, ví dụ muội than. Điều đó dẫn đến sự sai khác nhỏ hơn giữa MFR của nhựa nền và MFR của polyme mang trong chế phẩm polyme cuối cùng và do đó hiện tượng vồng giảm.

Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp nước cái có thể được kết hợp với nhựa nền để tạo thành chế phẩm polyme mà lý tưởng để sản xuất vật phẩm polyme nhất định như ống, cụ thể là ống chịu áp.

Hỗn hợp nước cái (MB, masterbatch) - polyme mang

Hỗn hợp nước cái bao gồm ít nhất một chất màu và ít nhất một polyme mang. Tốt nhất là, chỉ một polyme mang có mặt. Tốt nhất là chỉ một chất màu có mặt. Sẽ được đánh giá rằng hỗn hợp nước cái có thể chứa các chất phụ gia polyme chuẩn khác.

Polyme mang được sử dụng trong hỗn hợp nước cái là polyme polyetylen tỷ trọng cao đa hình thái (HDPE đa hình thái). Polyme mang đa hình thái đối với sự phân bố phân tử lượng của nó, tốt hơn là hai hình thái đối với sự phân bố phân tử lượng của nó.

Polyme mang được đề cập dưới đây trong bản mô tả này là polyme mang của HDPE đa hình thái.

Polyme mang là polyme etylen tỷ trọng cao đa hình thái và có thể là polyme đồng nhất etylen hoặc copolyme etylen. Copolyme etylen trong bản mô tả này có nghĩa là ít nhất một thành phần của HDPE đa hình thái là copolyme của etylen với (các) comonome không phải etylen, trong đó phần lớn trọng lượng của polyme thu được từ các đơn vị monome etylen. Sự góp phần của comonome tốt hơn là lên đến 10% theo mol, tốt hơn nữa là lên đến 5% theo mol, dựa vào tổng lượng (các) monome

có mặt trong HDPE đa hình thái. Tốt hơn là, giới hạn dưới của comonome có mặt trong HDPE đa hình thái theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% mol, ví dụ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1% mol.

Monome hoặc các monome có thể copolyme hóa còn lại tốt hơn là comonome C3-20 alpha olefin, đặc biệt là comonome C3-10, alpha olefin, cụ thể là các comonome không no ở một hoặc nhiều etylen, cụ thể là C3-10-alpha olefin như propen, but-1-en, hex-1-en, oct-1-en, và 4-metyl-pent-1-en. Việc dùng hexen và buten được ưu tiên đặc biệt. Tốt hơn nữa là chỉ một comonome có mặt.

Sẽ được ưu tiên nếu polyme mang là copolyme HDPE đa hình thái và do đó gồm etylen và ít nhất một comonome, như chỉ một comonome. Tốt hơn nữa comonome đó là 1-buten.

Polyme mang là đa hình thái và do đó bao gồm ít nhất hai thành phần. Polyme mang tốt hơn là bao gồm

(A) thành phần copolyme hoặc polyme đồng nhất etylen thứ nhất có phân tử lượng trung bình theo trọng lượng thấp hơn (LMW), và

(B) thành phần copolyme hoặc polyme đồng nhất etylen thứ hai có phân tử lượng trung bình theo trọng lượng cao hơn (HMW), tốt hơn là thành phần copolyme.

Thành phần LMW có Mw thấp hơn so với thành phần HMW. Thường được ưu tiên nếu thành phần có phân tử lượng cao hơn có Mw hơn ít nhất là 5000 so với thành phần phân tử lượng thấp hơn, như hơn ít nhất là 10000.

Thông thường, polyetylen chứa ít nhất hai thành phần polyetylen, mà được sản xuất trong các điều kiện phản ứng trùng hợp khác nhau dẫn đến phân tử lượng (trung bình trọng lượng) và sự phân bố phân tử lượng của các thành phần khác nhau, được đề cập đến là "đa hình thái". Do đó, trong trường hợp này, polyme mang dùng trong hỗn hợp nước cái theo sáng chế là polyetylen đa hình thái. Tiền tố "nhiều" đề cập đến số thành phần polyme khác nhau có mặt trong polyme mang. Vì vậy, ví dụ, polyme mang chỉ bao gồm hai thành phần được gọi "hai hình thái".

Dạng của đường cong phân bố phân tử lượng, nghĩa là sự xuất hiện của đồ thị thành phần trọng lượng polyme dưới dạng hàm của phân tử lượng của nó, polyetylen

đa hình thái này sẽ thể hiện hai hoặc nhiều cực đại hoặc ít nhất được mở rộng rõ ràng khi so sánh với đường cong của các thành phần độc lập.

Ví dụ, nếu polyme được sản xuất theo quá trình tuần tự nhiều giai đoạn, sử dụng thiết bị phản ứng cặp đôi theo dây và sử dụng các điều kiện khác nhau ở từng thiết bị phản ứng, mỗi thành phần polyme được sản xuất trong các thiết bị phản ứng khác nhau sẽ có sự phân bố phân tử lượng riêng của chúng và phân tử lượng trung bình theo trọng lượng. Khi đường cong phân bố phân tử lượng của polyme này được ghi, các đường cong độc lập từ các thành phần này chồng lên đường cong sự phân bố phân tử lượng của tổng sản phẩm polyme thu được, thường cho ra đường cong có hai hoặc nhiều cực đại riêng biệt.

Polyme mang có MFR_2 nhỏ hơn hoặc bằng 20 g/10 phút, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 18 g/10 phút. Polyme mang tốt hơn là có MFR_2 nhỏ nhất là 1 g/10 phút. Tốt hơn nữa là, polyme mang có MFR_2 nằm trong khoảng từ 1,5 đến 15 g/10 phút, chẳng hạn như nằm trong khoảng từ 1,8 đến 10 g/10 phút.

Tỷ trọng của polyme mang tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 940 kg/m³. Do đó, polyme mang là polyetylen tỷ trọng cao, HDPE. Tốt hơn nữa là, polyme có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 945 đến 960 kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 950 đến 960 kg/m³.

Có đánh giá rằng phân tử lượng và sự phân bố phân tử của polyme mang là quan trọng. Polyme mang tốt hơn là có sự phân bố phân tử lượng (MWD, molecular weight distribution), M_w/M_n là tỷ lệ giữa phân tử lượng trung bình theo trọng lượng M_w so với phân tử lượng trung bình số M_n , nằm trong khoảng từ 5,8 đến 18, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6,0 đến 15.

Phân tử lượng trung bình theo trọng lượng M_w của polyme mang tốt hơn ít nhất là 50 kg/mol, tốt hơn nữa ít nhất là 55 kg/mol, tốt hơn nữa ít nhất là 60 kg/mol, và tốt hơn cả ít nhất là 70 kg/mol. Hơn nữa, M_w của chế phẩm tốt hơn nhiều nhất là 300 kg/mol, tốt hơn nữa là 275 kg/mol.

Như đã nêu trên, polyme mang, nghĩa là HDPE đa hình thái, theo sáng chế tốt hơn là gồm thành phần phân tử lượng thấp hơn (A) và thành phần phân tử lượng cao hơn (B). Tỷ lệ trọng lượng giữa thành phần (A) so với thành phần (B) trong polyme

mang nằm trong khoảng từ 30:70 đến 70:30, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 35:65 đến 65:35, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 38:62 đến 58:42.

Như được đề cập ở trên, các thành phần (A) và (B) có thể cùng là copolyme etylen hoặc polyme đồng nhất etylen, mặc dù tốt hơn là ít nhất một trong số các thành phần là copolyme etylen. Tốt hơn là, polyme mang gồm polyme đồng nhất etylen và thành phần copolyme etylen.

Trong trường hợp một trong các thành phần là polyme đồng nhất etylen, điều này tốt hơn là thành phần có phân tử lượng (M_w) trung bình theo trọng lượng thấp hơn, tức là thành phần (A). Do đó, polyme lý tưởng là thành phần polyme đồng nhất có phân tử lượng thấp hơn (A) với thành phần có phân tử lượng cao hơn (B), tốt hơn nữa là thành phần có phân tử lượng cao hơn etylen 1-buten. Thậm chí tốt hơn nữa là thành phần HMW (B) là copolyme etylen.

Thành phần có phân tử lượng thấp hơn (A) tốt hơn là có MFR_2 lớn hơn hoặc bằng 10 g/10phút, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 30 g/10phút.

Ngoài ra, thành phần (A) tốt hơn là, có MFR_2 nhỏ hơn hoặc bằng 1000 g/10 phút, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 800 g/10 phút, và tốt nhất là nhỏ hơn hoặc bằng 700 g/10phút.

Như đã nêu trên, đã phát hiện bất ngờ rằng việc dùng HDPE đa hình thái nhất định làm polyme mang có thể cải thiện sự phân tán của chất màu trong hỗn hợp nước cái. Cụ thể, thành phần LMW có MFR_2 nằm trong khoảng từ 30 đến 700 g/10phút.

Tốt hơn là, thành phần (A) là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen có tỷ trọng ít nhất là 965 kg/m^3 , tốt hơn ít nhất là 968 kg/m^3

Nếu thành phần (A) là copolyme, comonome tốt hơn là 1-buten. Tốt nhất là, thành phần (A) là polyme đồng nhất etylen.

Tốt hơn là, thành phần (B) là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen có tỷ trọng nhỏ hơn 965 kg/m^3 , tốt hơn là nhỏ hơn 940 kg/m^3 .

Tốt nhất là, thành phần (B) là copolyme. Copolyme etylen được ưu tiên dùng alpha olefin (ví dụ C3-12 alpha olefin) làm comonome. Ví dụ về alpha olefin phù hợp bao gồm but-1-en, hex-1-en và oct-1-en. But-1-en là comonome được ưu tiên đặc biệt.

Đặc điểm khác theo sáng chế là tối đa hóa sự phân tán của chất màu trong polyme mang mà tỷ lệ của MFR giữa MFR₂ toàn phần của polyme mang và MFR₂ của thành phần LMW nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,2. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, tỷ lệ này được tin rằng thu được hiệu quả làm ẩm (chất màu với polyme mang) tốt nhất. Ngoài ra, ứng suất trượt đủ cao để đảm bảo khối kết tụ chất độn phân tán trong chất mang. Vì vậy, thành phần LMW đảm bảo sự làm ẩm và thành phần HMW đảm bảo rằng khối kết tụ phân tán trong polyme mang.

Trong bản mô tả này, đặc điểm của các thành phần (A) và/hoặc (B) của polyme mang theo sáng chế được đưa ra, các giá trị này thường có giá trị đối với các trường hợp trong đó chúng có thể được đo trực tiếp trên thành phần tương ứng, ví dụ khi thành phần được sản xuất tách biệt hoặc được sản xuất trong giai đoạn thứ nhất của quá trình nhiều giai đoạn. Tuy nhiên, polyme mang cũng có thể và tốt hơn là được sản xuất trong quá trình nhiều giai đoạn, trong đó, ví dụ các thành phần (A) và (B) được sản xuất trong giai đoạn tiếp theo. Trong trường hợp này, đặc tính của các thành phần được sản xuất trong bước thứ hai (hoặc các bước khác) của quá trình nhiều giai đoạn có thể hoặc được suy ra từ polyme, mà được sản xuất tách biệt trong một giai đoạn bằng cách sử dụng các điều kiện phản ứng trùng hợp giống nhau (ví dụ nhiệt độ giống nhau, áp suất riêng phần của chất phản ứng/chất pha loãng, môi trường huyền phù, thời gian phản ứng) liên quan đến giai đoạn của quá trình nhiều giai đoạn trong đó thành phần được sản xuất, và bằng cách sử dụng chất xúc tác mà không có mặt polyme đã sản xuất trước đó. Ngoài ra, đặc tính của các thành phần đã sản xuất trong giai đoạn cao hơn của quá trình nhiều giai đoạn cũng có thể được tính, ví dụ theo B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13.

Vì vậy, mặc dù không trực tiếp đo được trên các sản phẩm của quá trình nhiều giai đoạn, đặc tính của thành phần đã sản xuất ở giai đoạn cao hơn trong quá trình nhiều giai đoạn này có thể xác định bằng cách áp dụng một hoặc cả hai phương pháp trên. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể sẽ chọn được phương pháp phù hợp.

Polyetylen đa hình thái (ví dụ hai hình thái) như được mô tả ở trên có thể được sản xuất bằng cách trộn cơ học hai hoặc nhiều polyetylen (ví dụ polyetylen một hình

thái) có cực đại trung tâm khác nhau về phân bố phân tử lượng của chúng. Polyetylen một hình thái cần để pha trộn có thể có bán trên thị trường hoặc có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình thông thường bất kỳ được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Mỗi polyetylen sử dụng trong hỗn hợp có thể có các đặc tính được mô tả ở trên với thành phần có phân tử lượng thấp hơn, thành phần có phân tử lượng cao hơn và chế phẩm, tương ứng.

Polyme mang tốt hơn là được sản xuất, tuy nhiên, trong quá trình liên quan đến polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin để tạo thành thành phần có phân tử lượng thấp hơn (A); và sau đó

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin khi có mặt thành phần (A) để tạo thành thành phần có phân tử lượng cao hơn (B).

Sẽ được ưu tiên nếu ít nhất một thành phần được sản xuất theo phản ứng pha khí. Được ưu tiên nữa là, một trong các thành phần (A) và (B) của HDPE đa hình thái, tốt hơn là thành phần (A), được sản xuất theo phản ứng huyền phù, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng vòng, và một trong các thành phần (A) và (B), tốt hơn là thành phần (B), được sản xuất theo phản ứng pha khí.

Tốt hơn là, polyme mang HDPE đa hình thái có thể được sản xuất bằng phản ứng trùng hợp sử dụng các điều kiện mà tạo ra sản phẩm polyme đa hình thái (ví dụ hai hình thái), ví dụ sử dụng hệ hoặc hỗn hợp chất xúc tác có hai hoặc nhiều vị trí xúc tác khác nhau, mỗi vị trí thu được từ tiền thân vị trí xúc tác riêng của nó, hoặc sử dụng quy trình phản ứng trùng hợp hai hoặc nhiều giai đoạn, nghĩa là nhiều giai đoạn, có các điều kiện của quy trình khác nhau ở các giai đoạn hoặc vùng khác nhau (ví dụ nhiệt độ, áp suất, môi trường phản ứng trùng hợp, áp suất riêng phần hydro, v.v. khác nhau).

Tốt hơn là, HDPE đa hình thái (ví dụ hai hình thái) làm polyme mang được sản xuất bằng phản ứng trùng hợp etylen nhiều giai đoạn, ví dụ sử dụng dây thiết bị phản ứng, với sự bổ sung comonome tùy ý, tốt hơn là chỉ trong (các) thiết bị phản ứng được dùng để sản xuất (các) thành phần có phân tử lượng cao hơn/cao nhất hoặc các comonome khác nhau được dùng trong từng giai đoạn. Quy trình nhiều giai đoạn được xác định là quy trình phản ứng trùng hợp trong đó polyme chứa hai hoặc nhiều thành phần được sản xuất bằng cách tạo mỗi hoặc ít nhất hai thành phần polyme ở giai đoạn

phản ứng tách biệt, thường với các điều kiện phản ứng khác nhau ở mỗi giai đoạn, khi có mặt sản phẩm phản ứng của giai đoạn trước đó mà gồm chất xúc tác phản ứng trùng hợp. Phản ứng trùng hợp dùng trong mỗi giai đoạn có thể gồm các phản ứng polyme hóa đồng nhất etylen hoặc các phản ứng copolyme hóa thông thường, ví dụ pha khí, pha huyền phù, phản ứng trùng hợp pha lỏng, sử dụng thiết bị phản ứng thông thường, ví dụ thiết bị phản ứng vòng, thiết bị phản ứng pha khí, thiết bị phản ứng mẻ v.v. (xem ví dụ WO97/44371 và WO96/18662).

Polyme đa hình thái được sản xuất theo quy trình nhiều giai đoạn cũng được biểu thị là hỗn hợp "in-situ".

Do đó, sẽ được ưu tiên là các thành phần (A) và (B) của polyme mang polyetylen được sản xuất ở các giai đoạn khác nhau trong quá trình nhiều giai đoạn.

Tốt hơn là, quá trình nhiều giai đoạn gồm ít nhất một giai đoạn pha khí trong đó, tốt hơn là, thành phần (B) được sản xuất.

Được ưu tiên nữa là, thành phần (B) được sản xuất ở giai đoạn tiếp theo khi có mặt thành phần (A) mà được sản xuất ở giai đoạn trước.

Việc sản xuất các polyme olefin đa hình thái, cụ thể hai hình thái, như polyetylen đa hình thái, đã được biết trước đó, theo quá trình nhiều giai đoạn bao gồm hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng được kết nối theo dãy. Ví dụ về tình trạng kỹ thuật này, có thể được đề cập ở EP 517 868, mà được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ, bao gồm tất cả các phương án được ưu tiên của nó như được mô tả ở đây, là quy trình nhiều giai đoạn được ưu tiên để sản xuất polyme mang HDPE theo sáng chế.

Tốt hơn là, các giai đoạn phản ứng trùng hợp chính của quy trình nhiều giai đoạn tạo chế phẩm theo sáng chế như được mô tả ở EP 517 868, nghĩa là việc sản xuất các thành phần (A) và (B) được thực hiện là sự kết hợp phản ứng trùng hợp huyền phù của thành phần (A)/phản ứng trùng hợp pha khí của thành phần (B). Phản ứng trùng hợp huyền phù tốt hơn là được thực hiện trong thiết bị được gọi là thiết bị phản ứng vòng. Còn được ưu tiên là, giai đoạn phản ứng trùng hợp huyền phù thực hiện trước giai đoạn pha khí.

Tùy ý và thuận lợi, các giai đoạn phản ứng trùng hợp chính có thể được thực hiện trước bằng quá trình tiền trùng hợp, trong đó có trường hợp lên đến 20% trọng

lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5% trọng lượng, trong tổng chế phẩm được sản xuất. Chất tiền trùng hợp tùy ý tốt hơn là polyme đồng nhất etylen (PE tỷ trọng cao). Ở phản ứng tiền trùng hợp tùy ý, tốt hơn là tất cả chất xúc tác được nạp vào thiết bị phản ứng vòng và phản ứng tiền trùng hợp được thực hiện là phản ứng trùng hợp huyền phù. Phản ứng tiền trùng hợp này dẫn đến ít hạt mịn hơn được sản xuất trong thiết bị phản ứng sau đây và cuối cùng thu được sản phẩm đồng nhất hơn. Theo phép tính chia bất kỳ, MFR, tỷ trọng và v.v., chất tiền trùng hợp tùy ý được coi là một phần của thành phần LMW.

Chất xúc tác phản ứng trùng hợp bao gồm sự phối hợp các chất xúc tác của kim loại chuyển tiếp, như Ziegler-Natta (ZN), metaloxen, không phải metaloxen, các chất xúc tác Cr v.v. Chất xúc tác có thể được trợ giúp, ví dụ bằng chất hỗ trợ thông thường bao gồm silic oxit, chất hỗ trợ chứa Al và chất hỗ trợ gốc magie diclorua. Tốt hơn là chất xúc tác là chất xúc tác ZN, tốt hơn nữa là chất xúc tác là chất xúc tác ZN được hỗ trợ bởi silic oxit.

Chất xúc tác Ziegler-Natta tốt hơn nữa là bao gồm hợp chất kim loại nhóm 4 (nhóm đánh số theo hệ IUPAC mới), tốt hơn là titan, magie diclorua và nhôm.

Chất xúc tác có thể được điều chế bằng cách cho chất mang tiếp xúc tuần tự với các hợp chất nêu trên, như được mô tả trong EP 688794 hoặc WO 99/51646. Ngoài ra, chất xúc tác này có thể được điều chế bằng cách: đầu tiên chuẩn bị dung dịch từ các thành phần và sau đó cho dung dịch này tiếp xúc với chất mang, như được mô tả trong WO 01/55230.

Nhóm chất xúc tác Ziegler – Natta phù hợp khác bao gồm hợp chất titan cùng với hợp chất magie halogenua hoạt động như chất hỗ trợ. Vì vậy, chất xúc tác chứa hợp chất titan trên magie dihalogenua, như magie diclorua. Các chất xúc tác này được bộc lộ, ví dụ, trong WO 2005/118655 và EP 810235.

Sản phẩm cuối thu được bao gồm hỗn hợp trộn kỹ của các polyme từ hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng, các đường cong phân bố phân tử lượng khác nhau của các polyme này cùng nhau tạo thành đường cong phân bố phân tử lượng có mức tối đa lớn hoặc hai hoặc nhiều cực đại, nghĩa là sản phẩm cuối là hỗn hợp polyme hai hình thái hoặc đa hình thái.

Polyme mang được ưu tiên là polyetylen hai hình thái bao gồm các thành phần (A) và (B), tùy ý còn chứa thành phần phản ứng tiền trùng hợp nhỏ với lượng như được mô tả trên đây mà được coi là một phần của thành phần LMW. Cũng sẽ được ưu tiên rằng hỗn hợp polyme hai hình thái này được sản xuất bằng phản ứng trùng hợp như được mô tả trên đây trong các điều kiện phản ứng trùng hợp khác nhau ở hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng trùng hợp được kết nối theo dãy. Nhờ tính linh hoạt đối với các điều kiện phản ứng thu được, từ đó được ưu tiên nhất là phản ứng trùng hợp được thực hiện trong sự kết hợp thiết bị phản ứng vòng/ thiết bị phản ứng pha khí.

Tốt hơn là, các điều kiện phản ứng trùng hợp theo phương pháp hai giai đoạn được ưu tiên được lựa chọn sao cho polyme phân tử tương đối thấp không có hàm lượng comonome được sản xuất ở một giai đoạn, tốt hơn là giai đoạn thứ nhất, do hàm lượng chất chuyển mạch (khí hydro) cao, trong khi polyme cao phân tử có hàm lượng comonome được sản xuất ở giai đoạn khác, tốt hơn là giai đoạn thứ hai. Tuy nhiên, trình tự của các giai đoạn này có thể được đảo ngược.

Theo phương án được ưu tiên của phản ứng trùng hợp trong thiết bị phản ứng vòng, tiếp theo là thiết bị phản ứng pha khí, nhiệt độ phản ứng trùng hợp trong thiết bị phản ứng vòng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 85 đến 115°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 90 đến 105°C, và tốt hơn cả là nằm trong khoảng từ 92 đến 100°C, và nhiệt độ trong thiết bị phản ứng pha khí tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 105°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 100°C, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 82 đến 97°C.

Chất chuyển mạch, tốt hơn là hydro, được bổ sung khi cần vào thiết bị phản ứng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 800 mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào thiết bị phản ứng, khi thành phần LMW được sản xuất trong thiết bị phản ứng này, và nằm trong khoảng từ 50 đến 500 mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào thiết bị phản ứng pha khí khi thiết bị phản ứng này tạo thành phần HMW.

Lượng polyme mang trong hỗn hợp nước cái có thể ít nhất là 40% trọng lượng, như ít nhất là 45% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 49% trọng lượng. Theo một số phương án, polyme mang tạo thành khoảng từ 50 đến 80% trọng lượng hỗn hợp nước cái.

Tốt hơn nữa là, polyme mang sẽ tạo thành khoảng từ 1 đến 5% trọng lượng chế phẩm polyme cuối cùng.

Chất màu

Hỗn hợp nước cái cũng bao gồm ít nhất một chất màu. Chất màu này là chất màu vô cơ hoặc chất màu hữu cơ hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn nữa là, chất màu này là chất màu vô cơ. Tốt nhất là chất màu này là muối than.

Loại muối than được dùng trong hỗn hợp nước cái theo sáng chế không đặc biệt quan trọng và các loại muối than khác nhau như muối lò, muối axetylen và muối Ketjen có thể được dùng. Các muối than này đã biết đến trong lĩnh vực này. Trong khi hỗn hợp các muối than khác nhau có thể được dùng sẽ được ưu tiên nếu dùng một muối than, như muối lò.

Lượng muối than bao gồm trong hỗn hợp nước cái phụ thuộc vào lượng muối than mà mong muốn đưa vào chế phẩm polyme cuối và còn vào lượng muối than có thể bao gồm trong hỗn hợp nước cái. Nói chung, lượng muối than trong hỗn hợp nước cái nằm trong khoảng từ 20 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 35 đến 45% trọng lượng.

Các mức muối than này trong hỗn hợp nước cái được chỉ định để cho phép chế phẩm polyme chứa hỗn hợp nước cái này đạt được nằm trong khoảng từ 1 đến 5% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 4% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 2,5% trọng lượng muối than trong chế phẩm polyme.

Hỗn hợp nước cái cũng có thể bao gồm các chất phụ gia polyme chuẩn khác. Hỗn hợp nước cái có thể bao gồm lên đến khoảng 5% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 4% trọng lượng các chất phụ gia. Các chất phụ gia này bao gồm các chất phụ gia làm ổn định như chất chống oxy hóa để làm mất tác dụng phân hủy do sự oxy hóa, sự phát xạ, v.v., chất tạo hạt nhân, chất chống tĩnh điện, các chất độn không phải chất màu như được xác định trên đây, v.v.

Trong quy trình sản xuất hỗn hợp nước cái theo sáng chế, bước tạo hỗn hợp tốt hơn là được sử dụng trong đó polyme mang và chất màu được ép đùn nóng chảy trong

thiết bị ép đùn và sau đó được tạo viên thành các viên hỗn hợp nước cái theo cách đã biết trong lĩnh vực này.

Tùy ý, và thông thường, các chất phụ gia khác với chất màu có thể được bổ sung vào hỗn hợp nước cái trong bước tạo hỗn hợp với lượng như được mô tả trên đây.

Hỗn hợp nước cái theo sáng chế theo lý thuyết có thể cũng chứa các thành phần polyme khác như các HDPE khác hoặc các polyme khác như LLDPE hoặc LDPE. Tuy nhiên, điều này không được ưu tiên. Theo một phương án, hỗn hợp nước cái về cơ bản bao gồm polyme mang và chất màu. Thuật ngữ về cơ bản bao gồm có nghĩa là polyme mang và chất màu chỉ là các thành phần "không chất phụ gia" có mặt. Do đó đánh giá được rằng hỗn hợp nước cái có thể chứa các chất phụ gia polyme chuẩn khác.

Nhựa nền

Hỗn hợp nước cái theo sáng chế được chỉ định để kết hợp với nhựa nền để đưa lượng chất màu mong muốn như muối than vào nhựa nền đó. Kết hợp của hỗn hợp nước cái và nhựa nền tạo thành chế phẩm polyme theo sáng chế.

Bản chất của nhựa nền được sử dụng sẽ phụ thuộc vào ứng dụng cuối mong muốn của chế phẩm polyme mà được hình thành, ví dụ liệu với ứng dụng màng, cáp hoặc ống. Nhựa nền tốt hơn nữa là đã biết để dùng trong các ứng dụng ống cụ thể là ứng dụng ống chịu áp.

Nhựa nền tốt hơn là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen một hình thái hoặc đa hình thái, tốt hơn là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen đa hình thái, đặc biệt là copolyme etylen đa hình thái. Tương tự với polyme mang của hỗn hợp nước cái, copolyme etylen trong bản mô tả này có nghĩa là ít nhất một thành phần của copolyme etylen đa hình thái là copolyme của etylen với (các) comonome khác với etylen, trong đó phần lớn trọng lượng của polyme thu được từ các đơn vị monome etylen. Sự góp phần của comonome tốt hơn là lên đến 10% theo mol, tốt hơn nữa là lên đến 5% theo mol, dựa vào tổng lượng (các) monome có mặt trong copolyme etylen đa hình thái làm nhựa nền. Tốt hơn là, giới hạn dưới của comonome có mặt trong copolyme etylen đa hình thái làm nhựa nền theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% mol.

Nhựa nền có thể bao gồm etylen và ít nhất một monome hoặc các monome có thể copolyme còn lại, tốt hơn là comonome C3-20 alpha olefin, đặc biệt là comonome C3-10 alpha olefin, cụ thể là các comonome không no ở một hoặc nhiều etylen, cụ thể là C3-10-alpha olefin như propen, but-1-en, hex-1-en, oct-1-en, và 4-metyl-pent-1-en. Việc sử dụng hexen và buten được ưu tiên đặc biệt. Tốt hơn nữa là chỉ một comonome có mặt.

Được ưu tiên nếu nhựa nền là copolyme và chỉ gồm etylen và một comonome. Tốt hơn nữa nếu comonome đó là 1-buten.

Nhựa nền tốt hơn là có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 5,0 g/10 phút

Nhựa nền tốt hơn là có MFR₂₁ nằm trong khoảng từ 5 đến 100 g/10phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 g/10 phút.

Tỷ trọng của nhựa nền tốt hơn là nằm trong khoảng từ 930 đến 958 kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 935 đến 955 kg/m³, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 940 đến 955 kg/m³.

Như đã đề cập ở trên, nhựa nền tốt hơn là copolyme polyetylen đa hình thái. Thuật ngữ đa hình thái được định nghĩa ở trên liên quan đến polyme mang và định nghĩa đó cũng áp dụng cho nhựa nền mặc dù nhựa nền tốt hơn là khác với polyme mang.

Nhựa nền là đa hình thái và do đó bao gồm ít nhất hai thành phần. Nhựa nền tốt hơn là bao gồm:

(C) thành phần copolyme hoặc polymer đồng nhất etylen thứ nhất có phân tử lượng trung bình theo trọng lượng thấp hơn (thành phần LMW), và

(D) thành phần copolyme etylen thứ hai có phân tử lượng trung bình theo trọng lượng cao hơn (thành phần HMW).

Thành phần LMW (C) có Mw thấp hơn so với thành phần HMW (D). Thường được ưu tiên nếu thành phần có phân tử lượng cao hơn có Mw ít nhất là hơn 5000 so với thành phần có phân tử lượng thấp hơn, như ít nhất là hơn 10000.

Phân tử lượng và sự phân bố phân tử của các polyme theo sáng chế sẽ được đánh giá là quan trọng. Nhựa nền polyme tốt hơn là có sự phân bố phân tử lượng M_w/M_n , là tỷ lệ giữa phân tử lượng trung bình theo trọng lượng M_w so với phân tử lượng trung bình số M_n , là lớn hơn hoặc bằng 10, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 12, còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 14.

Nhựa nền tốt hơn là có M_w/M_n là nhỏ hơn hoặc bằng 40, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 35, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 đến 40, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 35.

Phân tử lượng trung bình theo trọng lượng M_w của polyme tốt hơn ít nhất là 50 kg/mol, tốt hơn nữa ít nhất là 80 kg/mol, và tốt hơn cả ít nhất là 100 kg/mol. Ngoài ra, M_w của chế phẩm tốt hơn là nhiều nhất là 300 kg/mol, tốt hơn nữa là 275 kg/mol.

Như đã nêu trên, nhựa nền tốt hơn là bao gồm thành phần LMW (C) và thành phần HMW (D). Tỷ lệ trọng lượng giữa thành phần LMW (C) so với thành phần HMW (D) trong chế phẩm nằm trong khoảng từ 30:70 đến 70:30, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 35:65 đến 65:35, tốt hơn cả là nằm trong khoảng từ 40:60 đến 60:40.

Các thành phần LMW và HMW (C) và (D) đều có thể là copolyme etylen hoặc một thành phần có thể là polyme đồng nhất etylen. Theo một phương án ưu tiên, nhựa nền bao gồm polyme đồng nhất etylen làm thành phần LMW (C). Theo phương án ưu tiên khác, nhựa nền bao gồm copolyme etylen làm thành phần LMW (C). Tốt hơn cả là nhựa nền bao gồm thành phần polyme đồng nhất etylen (C). Thậm chí tốt hơn nữa là thành phần HMW (D) là copolyme etylen.

Trường hợp một trong các thành phần (C) hoặc (D) là polyme đồng nhất etylen, tốt hơn là thành phần có phân tử lượng trung bình theo trọng lượng (M_w) thấp hơn, nghĩa là thành phần (C). Do đó, polyme được ưu tiên hơn cả là thành phần polyme đồng nhất có phân tử lượng thấp hơn (C) có thành phần copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn (D), mà tốt hơn cả là thành phần có phân tử lượng cao hơn etylen 1-buten (D).

Thành phần LMW (C) tốt hơn là có MFR₂ lớn hơn hoặc bằng 10 g/10 phút, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 50 g/10 phút, và tốt hơn cả là lớn hơn hoặc bằng 100 g/10 phút.

Ngoài ra, thành phần (C) tốt hơn là, có MFR₂ nhỏ hơn hoặc bằng 1000 g/10 phút, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 800 g/10 phút, và tốt hơn cả là nhỏ hơn hoặc bằng 700 g/10 phút.

Tốt hơn là, thành phần (C) là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen có tỷ trọng ít nhất là 965 kg/m³, như nằm trong khoảng từ 970 đến 975 kg/m³.

Tốt hơn cả là, thành phần (C) là polyme đồng nhất etylen. Nếu thành phần (C) là copolyme, comonome tốt hơn là 1-buten.

Tốt hơn là, thành phần (D) là copolyme etylen có tỷ trọng nhỏ hơn 950 kg/m³.

Thành phần (D) tốt hơn cả là copolyme. Copolyme etylen được ưu tiên dùng các alpha olefin (ví dụ C3-12 alpha olefin) làm comonome. Ví dụ về các alpha olefin phù hợp bao gồm but-1-en, hex-1-en và oct-1-en. But-1-en là comonome được ưu tiên đặc biệt.

Như đã nêu trên, đặc điểm của các thành phần (C) và/hoặc (D) thường có giá trị trong các trường hợp trong đó chúng có thể được đo trực tiếp trên thành phần tương ứng, ví dụ khi thành phần được sản xuất riêng biệt hoặc được sản xuất trong giai đoạn thứ nhất của quy trình nhiều giai đoạn. Tuy nhiên, chế phẩm cũng có thể và tốt hơn là được sản xuất trong quy trình nhiều giai đoạn, trong đó, ví dụ các thành phần (C) và (D) được sản xuất ở các giai đoạn sau đó. Trong trường hợp này, đặc tính của các thành phần được sản xuất trong bước thứ hai (hoặc các bước khác) của quy trình nhiều giai đoạn có thể được suy ra từ các polyme, mà được sản xuất riêng biệt ở một giai đoạn bằng cách sử dụng các điều kiện phản ứng trùng hợp giống nhau (ví dụ nhiệt độ, áp suất riêng phần của chất phản ứng/chất pha loãng, môi trường huyền phù, thời gian phản ứng giống nhau) liên quan đến giai đoạn của quy trình nhiều giai đoạn trong đó thành phần được sản xuất, và bằng cách sử dụng chất xúc tác mà trên đó không có mặt polyme được sản xuất trước. Ngoài ra, đặc tính của các thành phần được sản xuất ở giai đoạn cao hơn của quy trình nhiều giai đoạn cũng có thể được tính, ví dụ theo B. Hagström, Conference on Polyme Processing (The Polyme Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13. Các kỹ thuật này được mô tả trên đây có viện dẫn đến polyme mang.

Nhựa nền có thể được sản xuất theo các nguyên lý đã nêu trên liên quan đến polyme mang. Các phương án được ưu tiên đã mô tả trên đây liên quan đến quy trình polyme áp dụng chung cho việc sản xuất nhựa nền.

Nhựa nền cũng có thể bao gồm các chất phụ gia polyme chuẩn. Nhựa nền có thể bao gồm lên đến khoảng 5% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 4% trọng lượng các chất phụ gia. Các chất phụ gia này bao gồm chất phụ gia làm ổn định như chất chống oxy hóa để làm mất tác dụng phân hủy do sự oxy hóa, sự phát xạ, v.v., chất tạo hạt nhân, chất giảm tĩnh điện, v.v.

Nhựa nền tốt hơn cả là bao gồm thành phần LMW (C) và thành phần HMW (D), và các chất phụ gia tùy ý.

Chế phẩm polyme cuối

Chế phẩm polyme cuối được điều chế bằng cách kết hợp ít nhất hỗn hợp nước cái và nhựa nền bằng cách trộn khi nóng chảy trong máy ép đùn để tạo thành các hạt của chế phẩm polyme cuối. Các hạt này có thể được dùng để tạo ra vật phẩm, tốt hơn là vật phẩm như đã xác định trên hoặc dưới đây. Theo một cách khác, chế phẩm polyme cuối được điều chế bằng cách kết hợp ít nhất hỗn hợp nước cái và nhựa nền bằng cách trộn khi nóng chảy ở máy ép đùn trong quá trình tạo vật phẩm polyme mong muốn thực tế.

Trộn khi nóng chảy trong bản mô tả này có nghĩa là trộn nhựa nền và hỗn hợp nước cái ở nhiệt độ tăng, trong đó ít nhất một trong số nhựa nền và polyme mang của hỗn hợp nước cái, tốt hơn là cả hai, ở trạng thái nóng chảy.

Do đó, việc trộn tốt hơn là xảy ra trong máy ép đùn mà bột nhựa nền từ thiết bị phản ứng và hỗn hợp nước cái, cùng với các chất phụ gia khác tùy ý, được ép đùn trong máy ép đùn để tạo thành hạt của chế phẩm polyme cuối. Các hạt này phù hợp để tạo ra vật phẩm mong muốn theo phương pháp đã biết trong lĩnh vực này.

Hỗn hợp nước cái có thể tạo thành lên đến 20% trọng lượng chế phẩm polyme cuối như nằm trong khoảng từ 1 đến 15% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng là chế phẩm polyme. Theo một phương án, lượng polyme mang nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng dựa trên tổng lượng chế

phẩm polyme (100% trọng lượng), như nằm trong khoảng từ 1 đến 7% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 6% trọng lượng.

Nhựa nền tạo thành ít nhất là 80% trọng lượng chế phẩm polyme cuối, tốt hơn nữa là ít nhất là 85% trọng lượng chế phẩm polyme, như ít nhất là 89% trọng lượng chế phẩm polyme.

Chế phẩm polyme theo sáng chế tốt hơn là có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 968 kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 945 đến 965 kg/m³, đặc biệt nằm trong khoảng từ 950 đến 965 kg/m³.

Lượng chất màu, tốt hơn là muội than, như vậy (nguyên chất) có mặt trong chế phẩm cuối tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10% trọng lượng, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 9,0% trọng lượng, tốt hơn cả là với lượng nằm trong khoảng từ 1,8 đến 8,0% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 7,0% trọng lượng, dựa trên tổng lượng chế phẩm polyme (100% trọng lượng).

Chế phẩm polyme cuối có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,18 đến 5,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,18 đến 4,0, g/10 phút.

Chế phẩm polyme cuối tốt hơn là có Eta₇₄₇ nằm trong khoảng từ 10000 đến 1000000 Pas.

Chế phẩm polyme cũng có thể được kết hợp với các polyme polyetylen khác như polyme khác theo sáng chế, với các HDPE khác hoặc với polyme khác như LLDPE hoặc LDPE. Tốt hơn cả là chế phẩm polyme cuối bao gồm nhựa nền, hỗn hợp nước cái và các chất phụ gia khác tùy ý (nghĩa là không phải chất màu có mặt ở hỗn hợp nước cái).

Vật phẩm

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể được dùng trong sản xuất ống, trong sản xuất lớp cáp, tốt hơn là lớp bọc cáp, hoặc trong sản xuất màng, như sản xuất màng thổi hoặc đúc.

Tốt hơn cả là chế phẩm polyme có thể được dùng để sản xuất ống, tốt hơn là ống chịu áp.

Trường hợp vật phẩm là ống, tốt hơn là ống chịu áp, thì theo phương án được ưu tiên, MFR₅ của chế phẩm polyme cuối nằm trong khoảng từ 0,18 đến 5,0 g/10phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,18 đến 4,0 g/10phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,18 đến 2,5 g/10phút, tốt hơn cả là nằm trong khoảng từ 0,18 đến 1,5 g/10phút.

Trường hợp vật phẩm là ống, tốt hơn là ống chịu áp, sẽ đặc biệt được ưu tiên nếu tỷ trọng của nhựa nền nằm trong khoảng từ 940 đến 953 kg/m³, như nằm trong khoảng từ 940 đến 951 kg/m³.

Trường hợp vật phẩm là ống, tốt hơn là ống chịu áp, thì theo phương án được ưu tiên, sẽ được ưu tiên nếu Eta 747 của chế phẩm polyme là nhỏ hơn hoặc bằng 200000 Pas.

Trường hợp vật phẩm là ống, tốt hơn là ống chịu áp, thì theo phương án được ưu tiên, tỷ lệ giữa các thành phần trong nhựa nền nằm trong khoảng từ 52 đến 58% trọng lượng thành phần HMW (D) và nằm trong khoảng từ 48 đến 42% trọng lượng thành phần LMW (C).

Trường hợp vật phẩm là ống, tốt hơn là ống chịu áp, thì theo phương án được ưu tiên, tốt hơn là ống có Eta₇₄₇ lớn hơn hoặc bằng 70000 Pas, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 102000 Pas, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 110000 Pas, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 115000 Pas, đặc biệt là 120000 Pas. Giới hạn trên của Eta₇₄₇ tốt hơn là lên đến 1000000 Pas.

Trường hợp vật phẩm là ống, tốt hơn là ống chịu áp, thì theo phương án được ưu tiên, ống tốt hơn là có độ bền va đập cắt khắc charpy ở 23°C ít nhất là 20 kJ/m². Tốt hơn là độ bền va đập cắt khắc charpy ở -20°C ít nhất là 6 kJ/m², tốt hơn là 7 kJ/m².

Thử nghiệm phân tích

Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo ISO 1133 và được thể hiện dưới dạng g/10 phút. MFR dùng để chỉ độ nhớt nóng chảy của polyme. MFR được xác định ở 190°C đối với PE. Tải trọng trong đó tốc độ dòng nóng chảy được xác định thường được thể hiện dưới dạng chỉ số dưới, ví dụ MFR₂ được đo trong 2,16 kg tải

trọng (điều kiện D), MFR₅ được đo trong 5 kg tải trọng (điều kiện T) hoặc MFR₂₁ được đo trong 21,6 kg tải trọng (điều kiện G).

Tỷ trọng

Tỷ trọng của polyme được đo theo ISO 1183-1:2004 Phương pháp A trên mẫu được đúc nén được điều chế theo EN ISO 1872-2 (Feb 2007) và được đưa ra dưới dạng kg/m³.

Phân tử lượng

Trung bình phân tử lượng, phân bố phân tử lượng (Mn, Mw, MWD)

Trung bình phân tử lượng (Mw và Mn), phân bố phân tử lượng (MWD) và mở rộng của nó, được mô tả bằng MWD= Mw/Mn (trong đó Mn là phân tử lượng trung bình số và Mw là phân tử lượng trung bình theo trọng lượng) được xác định bằng phép sắc ký thẩm thấu gel (GPC, Gel Permeation Chromatography) theo ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 và ASTM D 6474-12 sử dụng các công thức sau:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Với khoảng thể tích rửa giải không đổi ΔV_i , trong đó A_i , và M_i là diện tích phần đỉnh sắc ký và phân tử lượng (Mw) polyolefin, tương ứng liên quan với thể tích rửa giải, V_i , mà N bằng số điểm dữ liệu thu được từ sắc ký giữa các giới hạn kết hợp.

Dụng cụ GPC nhiệt độ cao, được trang bị hoặc máy dò hồng ngoại (IR) (IR4 hoặc IR5 từ PolymeChar (Valencia, Tây Ban Nha) hoặc khúc xạ vi sai (RI) từ các Agilent Technologies, được trang bị 3 cột Agilent-PLgel Olexis và 1 cột Agilent-PLgel Olexis Guard được dùng. Đối với dung môi và pha động, sử dụng 1,2,4-triclobenzen (TCB) được làm ổn định bằng 250 mg/L 2,6-Di tert butyl-4-methyl-phenol. Hệ sắc ký hoạt động ở 160°C và ở tốc độ nóng chảy không đổi là 1 mL/phút. 200 μ L dung dịch mẫu được tiêm mỗi lần phân tích. Tập hợp dữ liệu được thực hiện

sử dụng hoặc phần mềm Agilent Cirrus phiên bản 3.3 hoặc phần mềm điều khiển PolymeChar GPC-IR.

Bộ cột được hiệu chỉnh sử dụng phép hiệu chỉnh thông dụng (theo ISO 16014-2:2003) với 19 chất chuẩn polystyren (PS) MWD hẹp nằm trong khoảng từ 0,5 kg/mol đến 11 500 kg/mol. Chất chuẩn PS được hòa tan ở nhiệt độ phòng qua vài giờ. Sự biến đổi của phân tử lượng đỉnh polystyren thành phân tử lượng polyolefin được thực hiện bằng cách sử dụng phương trình Mark Houwink và các hằng số Mark Houwink sau:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0,655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0,725$$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0,725$$

Đa thức bậc ba phù hợp được dùng để khớp với dữ liệu hiệu chỉnh.

Tất cả các mẫu thu được nằm trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 1 mg/ml và được hòa tan ở 160°C trong 2,5 giờ đối với PP hoặc 3 giờ đối với PE trong khi lắc nhẹ liên tục.

Lưu biến học

Biểu thị đặc điểm của polyme nóng chảy bằng phép đo biến dạng động lực phù hợp với các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và 6721-10. Phép đo được thực hiện trên máy đo lưu biến quay kiểm soát sức căng Anton Paar MCR301, được trang bị hình tấm song song 25 mm. Phép đo được thực hiện trên các tấm nén đúc, sử dụng môi trường nitơ và thiết lập biến dạng trong chế độ nhót đàn hồi tuyến tính. Thử nghiệm biến dạng dao động được thực hiện ở T°C (T khoảng 230°C đối với PP và 190°C đối với PE) sử dụng tần số nằm trong khoảng từ 0,0154 và 500 rad/giây và thiết lập chênh lệch là 1,2 mm.

Trong thí nghiệm biến dạng động lực, đầu dò phải chịu sự biến dạng đồng nhất ở biến dạng trượt hoặc ứng suất trượt thay đổi có hình sin (chế độ kiểm soát biến dạng và sức căng, tương ứng). Trên thí nghiệm biến dạng được kiểm soát, đầu dò phải chịu sự biến dạng có hình sin mà có thể được biểu hiện bằng

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Nếu biến dạng được ứng dụng trong chế độ nhót đàn hồi tuyến tính, đáp ứng sức căng có hình sin thu được có thể được cho bằng

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

trong đó

σ_0 và γ_0 là biên độ sức căng và biến dạng, tương ứng

ω là tần số góc

δ là sự dịch chuyển pha (góc hao giữa đáp ứng biến dạng và sức căng được sử dụng)

t là thời gian

Các kết quả thử nghiệm động lực thường được biểu hiện bằng giá trị trung bình của một số hàm lưu biến khác nhau, cụ thể là mô đun lưu trữ trượt, G' , mô đun hao tổn trượt, G'' , mô đun trượt phức, G^* , độ nhớt trượt phức, η^* , độ nhớt trượt động lực, η' , thành phần ngoài pha của độ nhớt trượt phức, η'' , và tang tổn thất, $\tan \eta$, có thể được biểu hiện như sau:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad [\text{Pa.s}] \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad [\text{Pa.s}] \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad [\text{Pa.s}] \quad (8)$$

Bên cạnh các hàm lưu biến nêu trên, cũng có thể xác định các thông số lưu biến khác như chỉ số đàn hồi $EI(x)$. Chỉ số đàn hồi $EI(x)$ là giá trị của mô đun lưu trữ, G' được xác định cho trị số của mô đun hao tổn, G'' là x kPa và có thể được mô tả bằng phương trình 9.

$$EI(x) = G' \text{ cho } (G'' = x \text{ kPa}) \quad [\text{Pa}] \quad (9)$$

Ví dụ, $EI(5\text{kPa})$ được xác định bằng trị số của mô đun lưu trữ G' , được xác định với trị số G'' bằng 5 kPa.

Việc xác định chỉ số trượt dính mỏng được thực hiện, như được mô tả trong phương trình 10.

$$SHI(\mathbf{x}/\mathbf{y}) = \frac{\text{Eta'' cho } (G^* = x \text{ kPa})}{\text{Eta'' cho } (G^* = y \text{ kPa})} \quad [\text{Pa}] \quad (10)$$

Ví dụ, SHI (2,7/210) được xác định bằng trị số của độ nhớt phức, dưới dạng Pa.s, được xác định đối với trị số G^* bằng 2,7 kPa, chia cho trị số của độ nhớt phức, dưới dạng Pa.s, được xác định đối với trị số G^* bằng 210 kPa.

Các giá trị được xác định bằng quy trình nội suy một điểm, như được xác định bằng phần mềm Rheoplus. Ở các tình huống mà trị số G^* đã cho không đạt được về mặt thí nghiệm, trị số được xác định bằng phép ngoại suy, sử dụng cùng quy trình như trước. Trong cả hai trường hợp (phép nội suy hoặc phép ngoại suy), tùy chọn từ Rheoplus “- *Nội suy các giá trị y với các giá trị x từ tham số*” và “*loại phép nội suy logarit*” được ứng dụng.

Tham khảo:

[1] 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), 1, 360-362

[2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”, Heino, E.L., Borealis Polymes Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998

Eta 747 Pa (Hiện tượng vồng)

Một phương pháp tương quan tốt với đặc tính vồng, và được dùng liên kết với sáng chế, đề cập đến lưu biến học của polyme và dựa vào sự xác định độ nhớt của polyme ở ứng suất trượt không đổi, rất thấp. Ứng suất trượt là 747 Pa được chọn cho phương pháp này. Độ nhớt của polyme ở ứng suất trượt này được xác định ở nhiệt độ 190°C và được phát hiện có tỷ lệ ngược với dòng chảy do trọng lực của polyme, nghĩa là độ nhớt càng lớn dòng chảy do trọng lực càng thấp.

Sự xác định độ nhớt ở ứng suất trượt 747 Pa được thực hiện bằng cách sử dụng lưu tốc kế quay, mà có thể là lưu tốc kế sức căng không đổi ví dụ như Anton Paar

MCR Series Rheometer. Lưu tốc kế và hoạt động của chúng được mô tả trong “Encyclopedia of Polyme Science and Engineering”, 2nd Ed., Vol. 14, pp. 492-509. Phép đo được thực hiện trong ứng suất trượt không đổi giữa hai tấm đường kính 25 mm (hướng quay không đổi). Khoảng cách giữa các tấm là 1,2 mm. Mẫu polyme dày 1,2 mm được gắn giữa các tấm. Mẫu được đặt điều kiện nhiệt độ trong 2 phút trước khi bắt đầu đo. Phép đo được thực hiện ở 190°C. Sau khi điều hòa nhiệt độ phép đo bắt đầu bằng cách sử dụng sức căng được xác định trước. Sức căng được duy trì trong 1800 giây để cho hệ tiếp cận các điều kiện trạng thái cân bằng. Sau thời gian này phép đo bắt đầu và độ nhớt được tính.

Nguyên tắc đo là sử dụng mô men xoắn nhất định với trục tấm qua động cơ chính xác. Mô men xoắn này sau đó được chuyển thành ứng suất trượt trong mẫu. Ứng suất trượt được giữ không đổi. Tốc độ quay đã sản xuất bằng ứng suất trượt được ghi và dùng để tính toán độ nhớt của mẫu.

Độ “phân tán” chất màu, đặc biệt là muội than, được đo theo ISO 18 553/2002-03-01 như sau:

Các hạt của chế phẩm thu được sau bước tạo hỗn hợp thích hợp được phân tích bằng cách tập hợp 6 hạt khác nhau mà từ mỗi hạt, một vết cắt được dùng (độ dày vết cắt $15 \pm 2 \mu\text{m}$). Vết cắt cho phép đo tỷ lệ nên được lấy gần giữa hạt (mẫu) với máy cắt tiêu bản hiển vi quay Type Leica RM2265. Tốt hơn là, vết cắt theo hướng dòng nóng chảy qua cả máy tạo hạt.

Vết cắt được đánh giá ở độ khuếch đại 40 lần và kích thước và số hạt trên tổng diện tích của mỗi vết cắt được xác định. Tất cả các hạt với đường kính $> 5 \mu\text{m}$ được đếm. Kính hiển vi ánh sáng truyền qua Leica DM5500B, với phần mềm Leica Application Suite được dùng để tạo hình ảnh và phép đo kích thước hạt. Trong thử nghiệm này chế phẩm có tỷ lệ càng thấp, sự phân tán của chế phẩm càng tốt.

Độ bền va đập charpy được xác định theo ISO179/1eA:2000 trên mẫu cắt khắc V $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 23°C (Độ bền va đập charpy (0°C)) và ở -20°C (Độ bền va đập charpy (-20°C)). Mẫu được cắt từ các tấm dày 4 mm thu được bằng cách đúc áp lực theo ISO 293:2004 sử dụng các điều kiện được xác định trong chương 3.3 của ISO 1872-2:2007.

Độ bền kéo căng: mô đun kéo (23°C)

Là phép đo độ cứng, mô đun kéo (mô đun E) của chế phẩm được đo ở 23°C trên vật mẫu đúc áp lực theo ISO 527-2:1993. Vật mẫu (loại 1B) được cắt từ các tấm dày 4 mm thu được bằng cách đúc áp lực theo ISO 293:2004 sử dụng các điều kiện được xác định trong chương 3.3 của ISO 1872-2:2007. Mô đun được đo ở tốc độ 1 mm/phút.

Độ bền kéo, bao gồm ứng suất kéo ở giới hạn chảy, biến dạng ở giới hạn chảy và độ giãn ở giới hạn đứt (nghĩa là biến dạng kéo ở giới hạn đứt) được đo theo ISO 527-1 (tốc độ con trượt 50 mm/phút) ở nhiệt độ 23 °C.

Thử nghiệm chịu áp trên ống thử khắc (NPT); độ bền chống lan truyền của vết nứt chậm

Độ bền chống lan truyền của vết nứt chậm được xác định theo ISO 13479-2009 về mặt số giờ ống chịu đựng áp suất nhất định ở nhiệt độ nhất định trước khi hỏng. Thử nghiệm chịu áp được thực hiện trên ống thử khắc SDR11 có đường kính phía ngoài là 110 mm. Áp suất là 9,2 bars và nhiệt độ là 80°C được dùng. Thử khắc được tiến hành bằng dao phay leo với lưỡi cắt V góc chung 60° phù hợp với ISO 6108, có lượng cắt là $0,010 \pm 0,002$ (mm/rev)/răng. Lưỡi cắt được dùng có 24 răng và tốc độ của lưỡi cắt là 680 vòng/phút. Dây chằng còn lại nằm trong khoảng 0,82-0,78 lần độ dày thành nhỏ nhất. Độ sâu của vết khắc được tính sử dụng phương trình dưới đây. h là độ sâu vết khắc bằng mm. Bốn vết khắc được đặt như nhau trong đường tròn ống. Độ dài của vết khắc là 110 ± 1 mm.

$$h = 0,5 \left[d_{em} - \sqrt{(d_{em}^2 - b_s^2)} \right] + 0,866 b_s$$

trong đó

b_s là độ rộng của bề mặt được gia công trên máy của vết khắc bằng mm;

d_{em} là đường kính ngoài trung bình của ống được đo bằng mm.

Lan truyền của vết nứt nhanh

Độ bền chống lan truyền của vết nứt nhanh (rapid crack propagation - RCP) của ống có thể được xác định theo phương pháp được gọi là thử nghiệm S4 (trạng thái ổn định quy mô nhỏ), mà đã được phát triển ở Imperial College, London, và được mô tả

trong ISO 13477:2008. Đường kính phía ngoài của ống khoảng 110 mm hoặc lớn hơn và độ dày thành của nó khoảng 10 mm hoặc lớn hơn. Khi xác định đặc tính RCP của ống theo sáng chế, đường kính phía ngoài và độ dày thành đã được chọn là 110 mm và 10 mm, tương ứng. Độ dài ống là 785 mm. Trong khi mặt ngoài của ống ở áp suất xung quanh (áp suất không khí), ống được tăng áp bên trong, và áp suất bên trong trong ống được giữ không đổi ở áp suất là 4,0 bar áp suất dương. Độ dài của máy đo là 590 mm. Ống và thiết bị bao quanh nó được đặt ở điều kiện nhiệt độ đã xác định trước. Một số vòng đệm được lắp trên trục trong ống để ngăn ngừa giảm áp trong thử nghiệm. Đạn dao được nạp, với dạng đã xác định rõ, và khối lượng 1500 g về phía ống gần một đầu của nó trong vùng mở đầu để bắt đầu rạn nứt dọc trục hoạt động nhanh. Tốc độ của dao là 16 ± 1 m/s. Vùng mở đầu trang bị trụ chống để tránh sự biến dạng không cần thiết của ống. Thiết bị thử nghiệm được điều chỉnh theo phương thức sao cho đã bao gồm sự mở đầu rạn nứt diễn ra trong nguyên liệu, và một số thử nghiệm hiệu quả ở nhiệt độ thay đổi. Độ dài vết rạn dọc trục trong vùng đo, có tổng độ dài là 4,7 đường kính, được đo trong mỗi thử nghiệm và được vẽ đồ thị theo nhiệt độ thử nghiệm thiết lập. Nếu độ dài vết rạn vượt quá 4,7 đường kính, vết rạn được đánh giá lan truyền. Nếu ống thông qua thử nghiệm ở nhiệt độ đã cho, nhiệt độ được hạ thấp tuần tự cho đến khi nhiệt độ đạt được, mà ở đó đường ống không còn thông qua thử nghiệm, nghĩa là sự lan truyền của vết nứt vượt quá 4,7 lần đường kính ống. Nhiệt độ tới hạn (Tcrit) nghĩa là nhiệt độ chuyển tiếp giòn sang dẻo uốn như được đo theo ISO 13477:2008 là nhiệt độ thấp nhất mà ở đó ống thông qua thử nghiệm. Nhiệt độ tới hạn càng thấp càng tốt, do nó dẫn đến kéo dài khả năng ứng dụng ống.

Thử nghiệm chịu áp trên ống không thử khắc (PT); độ bền chống áp suất bên trong

Độ bền áp suất bên trong đã được xác định trong thử nghiệm chịu áp trên thử nghiệm chịu áp trên ống không thử khắc 32 mm SDR 11 có độ dài 450 mm được thực hiện trong môi trường bên trong nước và bên ngoài nước theo ISO 1167-1:2006. Bật đầu kiểu A được dùng. Thời gian đến khi hỏng được xác định bằng giờ. Ứng suất tiếp tuyến là 5,6 MPa ở nhiệt độ 80°C và ứng suất tiếp tuyến ở 5,7 MPa thử nghiệm ở nhiệt độ 80°C được ứng dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

A. Polyme mang với MB theo sáng chế: polyme hóa của các polyme polyetylen:

I. Điều chế chất xúc tác

Điều chế phức hợp:

87 kg toluen được bổ sung vào thiết bị phản ứng. Sau đó 45,5 kg BOMAG-A trong heptan cũng được bổ sung vào thiết bị phản ứng. 161 kg 2-etyl-1-hexanol 99,8% sau đó được đưa vào thiết bị phản ứng ở tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng 24-40 kg/h. Tỷ lệ mol giữa BOMAG-A và 2-etyl-1-hexanol là 1:1,83.

Điều chế thành phần xúc tác rắn:

275 kg silic oxit (ES747JR của Crossfield, có kích thước hạt trung bình là 20 μm) hoạt hóa ở 600°C trong khí nitơ được nạp vào thiết bị phản ứng điều chế chất xúc tác. Sau đó, 411 kg EADC 20% (2,0 mmol/g silic oxit) pha trong 555 lít pentan được bổ sung vào thiết bị phản ứng ở nhiệt độ xung quanh trong một giờ. Nhiệt độ sau đó được tăng đến 35°C trong khi khuấy silic oxit đã xử lý trong một giờ. Silic oxit được sấy khô ở 50°C trong 8,5 giờ. Sau đó 655 kg phức hợp thu được như đã mô tả ở trên (2 mmol Mg/g silic oxit) được bổ sung ở 23°C trong mười phút. 86 kg pentan được bổ sung vào thiết bị phản ứng ở 22°C trong 10 phút. Huyền phù được khuấy trong 8 giờ ở 50°C. Cuối cùng, 52 kg TiCl_4 được bổ sung trong 0,5 giờ ở 45°C. Huyền phù được khuấy ở 40°C trong năm giờ. Chất xúc tác sau đó được sấy khô bằng cách thổi khí nitơ.

II. Polyme hóa

Ở thiết bị phản ứng vòng thứ nhất, có thể tích 50 dm^3 và hoạt động ở nhiệt độ và áp suất được cho trong bảng 1, propan (C_3), etylen (C_2) và hydro (H_2) được đưa vào để tiến hành bước tiền trùng hợp. Ngoài ra, thành phần chất xúc tác polyme hóa rắn thu được như đã mô tả ở trên trong I được bổ sung. Việc điều chế xúc tác I được đưa vào thiết bị phản ứng cùng với chất đồng xúc tác trietylnhôm. Các điều kiện và vật liệu cấp cho polyme hóa được nêu trong bảng 1.

Huyền phù được lấy ra liên tục từ thiết bị phản ứng tiền trùng hợp và hướng đến thiết bị phản ứng vòng thứ hai có thể tích 500 dm^3 và hoạt động ở nhiệt độ và áp suất được cho trong bảng 1. Ngoài ra, propan, etylen và hydro được nạp vào thiết bị phản ứng vòng thứ hai. Các điều kiện phản ứng và nguyên liệu, phân chia sản phẩm, tỷ

trọng và chỉ số chảy của các đoạn polyme được sản xuất trong thiết bị phản ứng vòng thứ hai được nêu trong bảng 1.

Huyền phù được lấy ra liên tục từ thiết bị phản ứng vòng thứ hai bằng cách sử dụng các đoạn lắng và hướng đến thiết bị phản ứng pha khí. Thiết bị phản ứng pha khí được vận hành ở nhiệt độ và áp suất được nêu trong bảng 1. Etylen, 1-buten comonome, và hydro bổ sung được nạp vào thiết bị phản ứng. Các điều kiện thiết bị phản ứng, nguyên liệu cũng như phân chia sản phẩm của các polyme thu được lấy ra từ thiết bị phản ứng pha khí được nêu trong bảng 1.

Polyme thu được được thổi khí nitơ (khoảng 50 kg/h) trong một giờ, làm ổn định bằng các chất ổn định thời gian dài và xử lý thương mại, cũng như bằng lọc phần thừa axit thương mại, Ca-stearat, và sau đó ép đùn thành các hạt trong máy ép đùn vít đôi quay ngược CIM90P (sản xuất bởi Japan Steel Works). Profin nhiệt độ ở mỗi vùng là 90/120/190/250°C.

Bảng 1: Chi tiết quy trình trùng hợp các polyme mang theo sáng chế:

		Chất mang 1	Chất mang 2	Chất mang 3	Chất mang 4
Thiết bị phản ứng trước vòng					
Nhiệt độ (°C)		70	70	70	70
Áp suất (kPa)		6235	6213	6226	6172
Nguyên liệu C ₂ (kg/h)		2	2	2	2
Nguyên liệu propan (kg/h)		46,2	47,7	47,7	47,7
Nguyên liệu chất xúc tác (g/h)		6,6	5,8	4,6	7
Nguyên liệu chất đồng xúc tác (TEAL), g/h		2,5	1,8	1,7	3,5
Tốc độ sản xuất (kg/h)		1,9	1,9	1,9	1,9
Thiết bị phản ứng 1 -					

		Chất mang 1	Chất mang 2	Chất mang 3	Chất mang 4
Vòng					
Nhiệt độ (°C)		95	95	95	95
Áp suất (kPa)		5973	5977	5966	5869
Nồng độ C ₂ (mol%)		4,4	5,5	5,1	4,4
Tỷ lệ H ₂ /C ₂ (mol/kmol)		431	298	168	160
Tốc độ sản xuất (kg/giờ)		48,4	38	38,2	48,6
MFR ₂ , g/10 phút		585	192	40	44
Chia %*		54	40	40	55
Tỷ trọng, kg/m ³		972	972	970	970
Thiết bị phản ứng 2 – Pha khí					
Nhiệt độ (°C)		85	85	85	85
Áp suất (kPa)		2000	2000	2000	2000
Nồng độ C ₂ (mol%)		10,3	19,5	18,1	9,8
Tỷ lệ H ₂ /C ₂ (mol/kmol)		205	153	212	225
Tỷ lệ C ₄ /C ₂ (mol/kmol)		71,5	58,4	56,9	64,7
Tốc độ sản xuất (kg/giờ)		42,4	60,5	60,6	42,2
Chia %		46	60	60	45
Polyme mang cuối (các hạt)					

		Chất mang 1	Chất mang 2	Chất mang 3	Chất mang 4
MFR ₂ cuối (g/10 phút)		8,5	2,1	3,4	6,2
Tỷ trọng cuối (kg/m ³)		958,4	953,2	953,4	957
MFR ₂ /MFR ₂ cuối của vòng (g/10 phút)		0,015	0,011	0,085	0,14

* lượng kết hợp của tiền polyme và polyme vòng

Bảng 2: Đặc tính của các polyme mang theo sáng chế và so sánh

Polyme mang (các hạt)		MFR ₂ , g/10 phút	Tỷ trọng, kg/m ³	Mw/Mn	Mw. Kg/mol
Chất mang so sánh	một hình thái	12	962	4,6	55
Chất mang 1	hai hình thái	8,5	958,4	11,0	73
Chất mang 2	hai hình thái	2,1	953,2	9,1	93
Chất mang 3	hai hình thái	3,4	953,4	6,7	85
Chất mang 4	hai hình thái	6,2	957	8,1	76

B. Sản xuất các hỗn hợp nước cái (MB, masterbatch) theo sáng chế và so sánh

Hỗn hợp nước cái, nghĩa là MB theo sáng chế có polyme mang hai hình thái và MB so sánh có polyme mang một hình thái, được sản xuất bằng cách kết hợp polyme mang so sánh hoặc theo sáng chế với muội than (muội than bán trên thị trường, Elftex TP).

Việc tạo hỗn hợp được thực hiện trong máy nhào trộn BUSS MDK/E 46-B. Máy ép đùn được vận hành ở tốc độ quay 100 vòng/phút và tốc độ thông qua 10 kg/giờ. Profin nhiệt độ là 140-170-170-150°C. Việc tạo hỗn hợp cũng có thể được thực hiện trong máy ép đùn thông thường cùng quay hoặc quay ngược vít đôi.

Tải trọng muội than (CB, carbon black) là 40% trọng lượng và được chia nguyên liệu trong máy ép đùn bằng các máy cấp liệu hai mặt. Irganox 1010 được dùng

làm chất ổn định ở tải trọng 0,1%. Số dư là polyme mang. Hỗn hợp nước cái được tạo hạt bằng cách sử dụng hệ thống tạo hạt chuỗi hoặc trong nước.

C. Sản xuất chế phẩm polyme

Nhựa nền mà là nguyên liệu ống chịu áp biểu thị, cụ thể là MDPE (polyetylen tỷ trọng môi trường hai hình thái tự nhiên thông thường có tỷ trọng là 942 kg/m³ và MFR₅ là 0,8 g/10 phút) và HDPE (polyetylen tỷ trọng môi trường hai hình thái tự nhiên thông thường có tỷ trọng là 950 kg/m³ và MFR₅ là 0,25 g/10 phút), được trộn lẫn với các MB theo sáng chế và so sánh (được sản xuất như đã mô tả ở trên trong phần B) để thu nhận các chế phẩm polyme theo sáng chế và so sánh.

Việc tạo hỗn hợp được thực hiện trong máy ép đùn vít đôi quy mô phòng thí nghiệm Coperion ZSK 18 ở tốc độ cấp liệu là 4 kg/giờ và tốc độ quay là 200vòng/phút. Profin nhiệt độ là 180°C-220°C-230°C và được giữ ở 230°C ở vùng còn lại.

Bảng 3: Lượng nhựa nền và MB cũng như đặc tính của chế phẩm polyme được sản xuất

Chế phẩm polyme (PC, polymer composition)	Hợp phần	MFR ₅ , g/10 phút	Tỷ trọng, kg/m ₃	Hàm lượng CB, % trọng lượng	Tỷ lệ CB phân tán
PC1 so sánh	94,18% trọng lượng HDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang so sánh	0,33	963,5	2,18	0,5
PC1 theo sáng chế	94,18% trọng lượng HDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 1	0,32	963,3	2,16	0,5
PC2 theo sáng chế	94,18% trọng lượng HDPE+5,82% trọng lượng MB của chất	0,32	963	2,11	0,7

	mang 4				
PC3 theo sáng chế	94,18% trọng lượng HDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 3	0,34	962,5	2,29	0,8
PC4 theo sáng chế	94,18% trọng lượng HDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 2	0,34	962,8	2,21	0,6
PC2 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng là chất mang so sánh	0,84	955,3	2,16	0,7
PC5 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 1	0,71	955.1	2,1	1,0
PC6 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 4	0,71	955	2,12	0,7
PC7 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 3	0,72	955	2,21	0,8
PC8 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 2	0,71	954,8	2,2	0,8

Các kết quả thể hiện kết quả phân tán tốt.

Bảng 4: Dữ liệu đặc tính cơ học chế phẩm polyme

PC	Hợp phần	Mô đun kéo (MPa)	TS ở biến dạng (MPa)	TS ở giới hạn đứt (Mpa)	Độ giãn, ở giới hạn đứt (%)	Thử khắc Charpy ở 23 C (kJ/m2)	Thử khắc Charpy ở - 20 C (kJ/m2)
PC2 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82 % trọng lượng là chất mang so sánh	862	24,1	23,8	670	24,9	76
PC5 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82 % trọng lượng là chất mang 1	877	23,9	23,5	660	25,4	8
PC6 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82 % trọng lượng là chất mang 4	884	24,5	24,1	680	25,3	7,9
PC7 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82 % trọng lượng là chất mang 3	852	24,3	23,8	660	24,8	8,4
PC8 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82 % trọng lượng MB của chất	860	25,8	25,2	690	25,1	7,9

	mang 2						
--	--------	--	--	--	--	--	--

Bảng 5: Đặc tính Eta 747 (chỉ định đặc tính võng)

PC	Hợp phần	Eta 747, Pa.s
PC2 so sánh	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng chất mang so sánh	101100
PC5 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 1	122680
PC6 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 4	125900
PC7 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 3	127820
PC8 theo sáng chế	94,18% trọng lượng MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 2	125450

Các kết quả eta 747 tương quan với độ bền nóng chảy cải thiện mà cần để giảm thiểu sự võng.

D. Sản xuất ống thử nghiệm

Ống thử nghiệm được sản xuất trên máy ép đùn một vít Krauss Maffei KME45-36B. Nhiệt độ dọc theo máy ép đùn và khuôn 200-220 độ. Tốc độ dòng – 1 m/phút. Đầu vào năng lượng cụ thể nằm trong khoảng 0,17 đến 0,25 kWh/kg phụ thuộc vào polyme. Áp suất nóng chảy được đo ở khuôn là ~ 130-200 Bar phụ thuộc vào polyme.

Ống thử nghiệm 1:

Độ dày thành: 10 mm

Đường kính: 110 mm

Ống thử nghiệm 2:

Độ dày thành: 3 mm

Đường kính: 32 mm

Các mẫu ống thử nghiệm 1 được dùng để xác định NPT và RCP.

Các mẫu ống thử nghiệm 2 được dùng để xác định HPT.

Bảng 6: Các kết quả thử nghiệm ống với mẫu ống của chế phẩm polyme

PC	Hợp phần	Thử nghiệm chịu áp thử khắc (NPT), 4,6MPa, °C, giờ**	Thử nghiệm lan truyền của vết nứt nhanh (RCP, rapid crack propagation), Nhiệt độ giới hạn, °C	Thử nghiệm áp lực thủy tĩnh (HPT, hydrostatic pressure test), giờ
PC2 so sánh	94,18% MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang so sánh	3230	4	685(4,6MPa)
PC5 theo sáng chế	94,18% MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 1	2350	5,6	350(4,6MPa)
PC7 theo sáng chế	94,18% MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 3	3270	3,2	1700(4,6MPa)
PC8 theo sáng chế	94,18% MDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang 2	2255	3,2	350(4,6MPa)
PC1 so sánh	94,18% HDPE+5,82% trọng lượng MB của chất mang so	1872	n/a	490(5,7MPa)

	sánh			
PC1 theo sáng chế	94,18% HDPE +5,82% trọng lượng MB của chất mang 1	2900	n/a	630(5,7MPa)
PC3 theo sáng chế	94,18% HDPE +5,82% trọng lượng MB của chất mang 3	1872	n/a	270(5,7MPa)
PC4 theo sáng chế	94,18% HDPE +5,82% trọng lượng MB của chất mang 2	2550	n/a	800(5,7MPa)

** thử nghiệm tiếp tục, vì vậy số giờ nhiều hơn số giờ được nêu trong bảng.

Các giá trị đặc tính cơ học thể hiện rằng giá trị khi sử dụng chất mang hai hình thái và chất mang một hình thái có thể so sánh được trong hợp chất ống cuối. Do đó sử dụng chất mang hai hình thái bất ngờ cung cấp lợi ích về độ bền chống vỡ mà không mất đi các đặc tính có giá trị khác.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp nước cái (MB, masterbatch) chứa, tốt hơn là chỉ chứa:

(I) 20-50% trọng lượng chất màu tính theo tổng lượng hỗn hợp nước cái (100% trọng lượng), trong đó chất màu này là muối than;

(II) ít nhất 40% trọng lượng ít nhất một polyme mang là polyme polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density polyethylene) đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1 đến 10 g/10 phút (ISO1133, 2,16 kg, 190°C), tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 965 kg/m³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 950 đến 960 kg/m³, và Mw/Mn nằm trong khoảng từ 5,5 đến 20; và

(III) tùy ý, các chất phụ gia khác.

2. Hỗn hợp nước cái theo điểm 1, trong đó polyme mang HDPE ở dạng hai hình thái.

3. Hỗn hợp nước cái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme mang có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1,5 đến 10 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 10 g/10 phút.

4. Hỗn hợp nước cái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó HDPE đa hình thái chứa thành phần polyme đồng nhất có khối lượng mol trung bình theo trọng lượng thấp (LMW, lower weight average molecular weight) (A) và thành phần copolyme có khối lượng mol trung bình theo trọng lượng cao (HMW, lower weight average molecular weight) (B), tốt hơn (B) là thành phần copolyme buten etylen.

5. Hỗn hợp nước cái theo điểm 4, trong đó tỷ lệ MFR₂ của polyme mang với MFR₂ của thành phần polyme đồng nhất LMW (A) nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,2.

6. Hỗn hợp nước cái theo điểm 4 hoặc 5, trong đó HDPE đa hình thái chứa thành phần polyme đồng nhất LMW (A) và thành phần copolyme HMW (B), và trong đó tỷ lệ trọng lượng của thành phần (A) với thành phần (B) trong polyme mang nằm trong khoảng từ 30:70 đến 70:30.

7. Chế phẩm polyetylen thích hợp cho các ứng dụng ống, lớp cáp hoặc lớp màng, tốt hơn là phù hợp với các ứng dụng ống, chế phẩm này chứa, tốt hơn là chỉ chứa:

(i) ít nhất 80% trọng lượng nhựa nền chứa, tốt hơn là chỉ chứa, polyme polyetylen có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5,0 g/10 phút (ISO1133, 5,00 kg,

190°C) và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 920 đến 960 kg/m³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 940 đến 955 kg/m³; và

(ii) ít nhất 1% trọng lượng hỗn hợp nước cái theo các điểm từ 1 đến 6;

trong đó chế phẩm polyetylen có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 930 đến 970 kg/m³.

8. Chế phẩm polyetylen thích hợp cho các ứng dụng ống, lớp cáp và màng, tốt hơn là phù hợp với các ứng dụng ống, chứa, tốt hơn là chỉ chứa:

(i) ít nhất 80% trọng lượng nhựa nền chứa, tốt hơn là chỉ chứa, polyme polyetylen có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5,0 g/10phút (ISO1133, 5,00 kg, 190°C) và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 920 đến 960 kg/m³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 940 đến 955 kg/m³; và

(ii) hỗn hợp nước cái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6;

trong đó chế phẩm polyetylen có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 930 đến 970 kg/m³, và trong đó chế phẩm polyetylen chứa khoảng từ 1% đến 10% trọng lượng muội than.

9. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 8, trong đó polyme polyetylen nhựa nền là đa hình thái, tốt hơn là hai hình thái.

10. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó polyme polyetylen nhựa nền là copolyme.

11. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 10, trong đó chế phẩm polyme chứa hỗn hợp nước cái với lượng từ 1% đến 10% trọng lượng.

12. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 11, trong đó chất màu chiếm lượng từ 1,8% đến 7,0% trọng lượng chế phẩm polyme.

13. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 12, trong đó polyme polyetylen nhựa nền là HDPE đa hình thái chứa thành phần polyme đồng nhất (C) và thành phần copolyme (D), tốt hơn (D) là thành phần copolyme buten etylen hoặc thành phần copolyme hexen etylen.

14. Vật phẩm chứa, tốt hơn là chỉ chứa, chế phẩm polyetylen theo các điểm từ 7 đến 13, tốt hơn là ống, lớp cáp, ví dụ lớp bọc, hoặc lớp màng, đặc biệt là ống, đặc biệt nhất là ống chịu áp.

15. Quy trình tạo ra hỗn hợp nước cái theo các điểm từ 1 đến 6, quy trình này bao gồm bước trộn:

(I) 20-50% trọng lượng chất màu, trong đó chất màu này là muội than;

(II) ít nhất 40% trọng lượng ít nhất một polyme mang là polyme polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density polyethylene) đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 1 đến 10 g/10 phút (ISO1133, 2,16 kg, 190°C), tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 965 kg/m³ và Mw/Mn nằm trong khoảng từ 5,5 đến 20; và

hỗn hợp nóng chảy tương tự với nhau.

16. Quy trình điều chế chế phẩm polyetylen theo các điểm từ 7 đến 13, quy trình này bao gồm bước trộn hỗn hợp nước cái theo các điểm từ 1 đến 6 với ít nhất 80% trọng lượng nhựa nền chứa, tốt hơn là chỉ chứa, polyme polyetylen có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5,0 g/10phút (ISO1133, 5,00 kg, 190°C) và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 920 đến 960 kg/m³; và hỗn hợp nóng chảy tương tự.

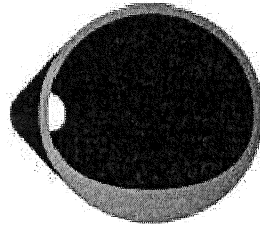


Fig.1.