

СШИВКА И
КОНТРОЛИРУЕМАЯ
ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИОЛЕФИНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Сшивка и деструкция зачастую являются нежелательны в течение всего цикла производства, переработки, эксплуатации и возможной повторной переработки (рециклинга) полимера. Однако, как сшивка, так и деструкция в контролируемых условиях могут стать ценными инструментами целенаправленного изменения структуры и свойств полимеров.

Сшивка — это процесс образования ковалентных связей или относительно коротких последовательностей химических связей для соединения вместе двух полимерных цепей. Сшивка происходит за счет различных химических реакций, в которых участвуют реакционноспособные центры полимерных цепей.

Трехмерная структура, образуемая в результате сшивки, не только значительно улучшает многие свойства (высокотемпературные, механические, химическую стойкость и стойкость к растрескиванию под нагрузкой), но также и придает полиолефинам новые полезные свойства (эффект памяти формы).

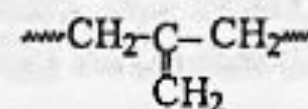
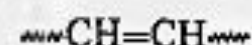
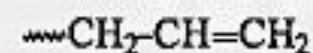
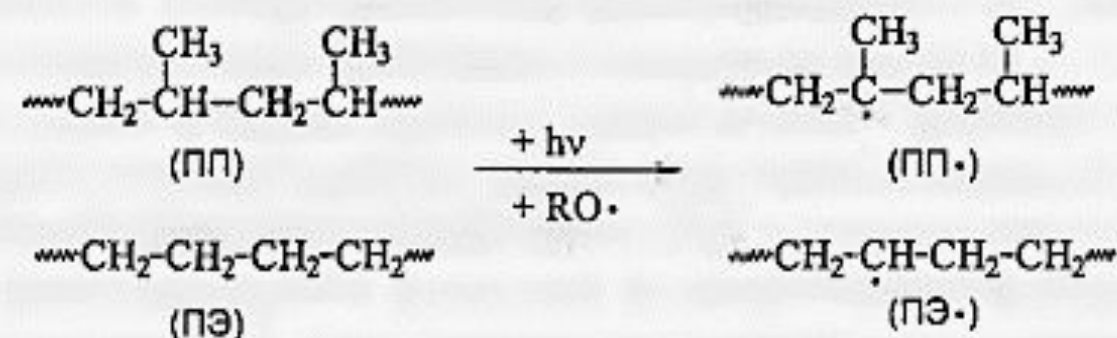
Насыщенные углеводородные цепи полиолефинов, не имеющих функциональных групп, сшиваются поперечными С-С-связями в результате рекомбинации полиолефиновых макрорадикалов, образованных под действием радиации или химических реагентов (пероксидов).

ПРИНЦИПЫ СШИВКИ И КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

1 стадия – образование свободно-радикальных систем свободных радикалов в полиолефинах.

На этой стадии макрорадикалы получают путем термического разложения органических пероксидов или под действием жесткой радиации с высокой энергией. Практический способ инициирования включает образование макрорадикала на полиолефиновой цепи за счет разрыва С-Н-связи под действием излучения с высокой энергией (γ - или β -лучи) или за счет отрыва атомов водорода первичными свободными радикалами ($RO \bullet$), полученными при термическом разложении органических пероксидов $ROOR'$ (см.рис. на следующем слайде).

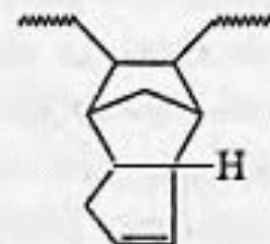
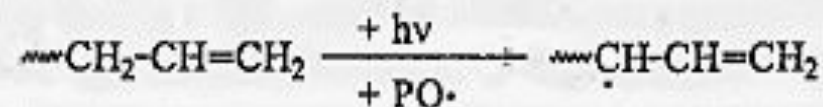
Независимо от способа инициирования (радиационный или пероксидный), образование макрорадикалов зависит от структуры полиолефина. , оторвать атом водорода от массивного третичного алкана (R_3C-H) легче, чем от менее габаритного вторичного алкана (R_2CH-H), который, в свою очередь, является менее стабильным и более реакционно-способным, чем первичный алкан (RCH_2-H), самый нереакционно-способный из всех этих структур.



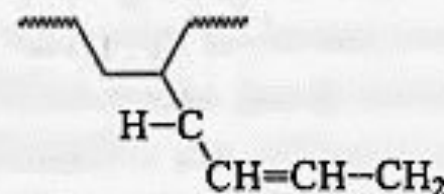
Концевая винильная группа

Транс-винилен

Винилиден



(ДЦП) дициклопентадиен-СКЭПТ
(Аллильный атом Н при третичном атоме С)

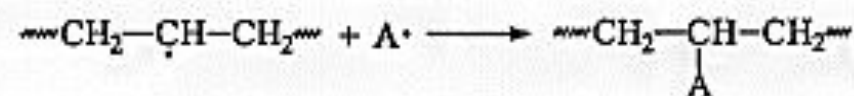
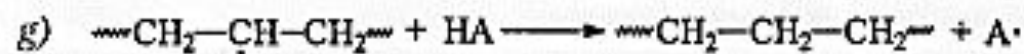
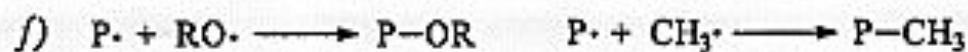
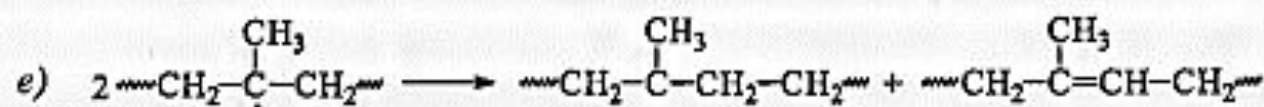
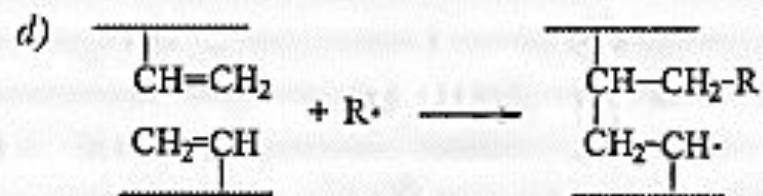
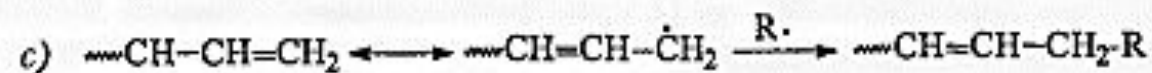
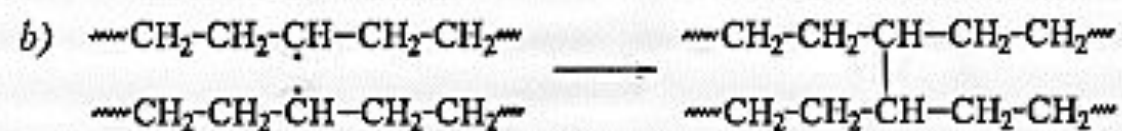
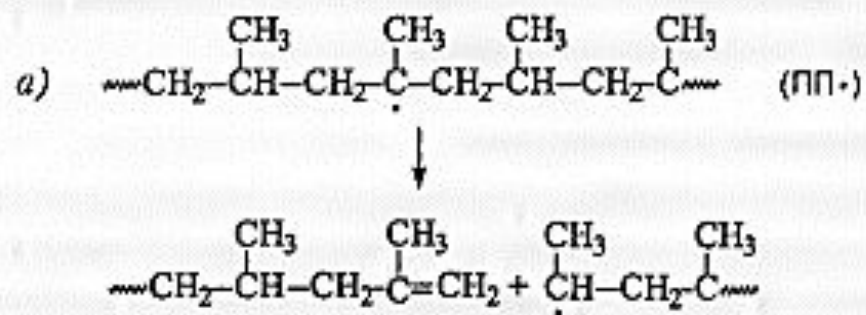


(ГКД) 1,4-гексадиен-СКЭПТ
(Аллильный атом Н при вторичном атоме С)

2 стадия - разрыв цепи

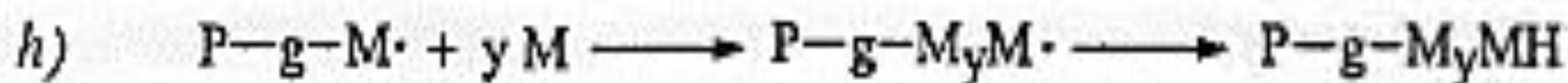
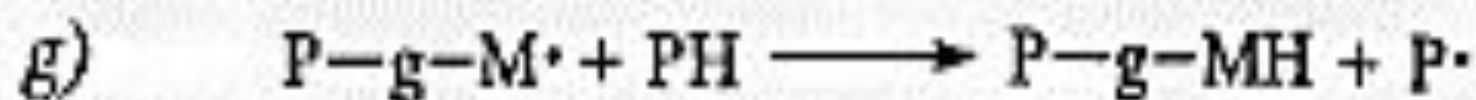
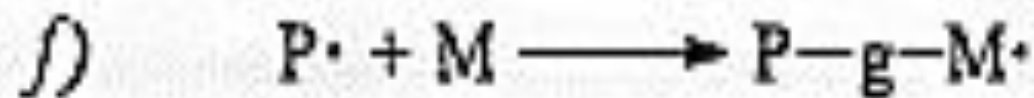
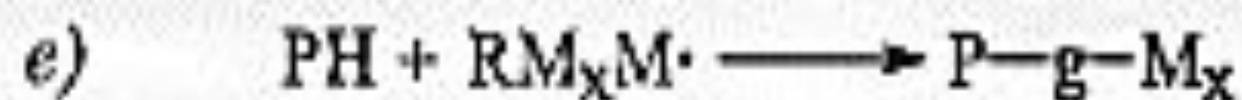
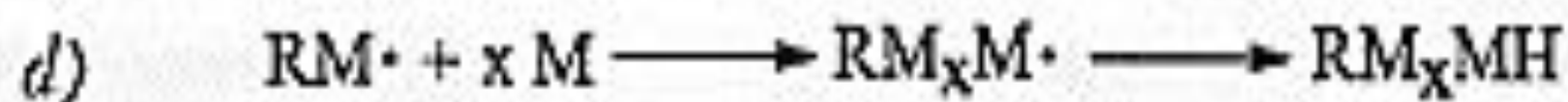
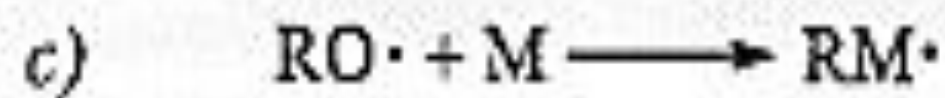
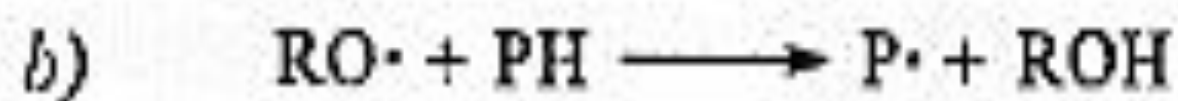
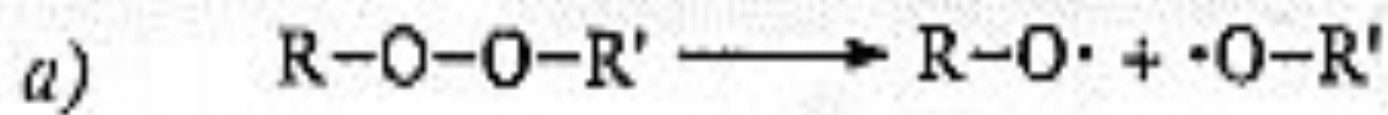
Образованные полиолефиновые макрорадикалы могут участвовать в двух типах реакций с противоположным влиянием на молекулярную массу полимера, т. е. происходит разрыв цепи или разветвление и сшивка. Разрыв цепи происходит в том случае, если С-С-связь около макрорадикала склонна разрываться на два меньших фрагмента. Это типично для ПП, в котором соответствующий макрорадикал является радикалом с центром на третичном атоме С, а такой радикал менее реакционноспособен, чем радикал с центром на вторичном атоме С ПЭ (см. схему на след. слайде).

Объяснение следующего слайда рекомендую прослушать!



3 стадия - прививка функциональных мономеров

Мономеры с реакционноспособными свободными радикалами (с ненасыщенной двойной $C=C$ -связью) могут быть присоединены (или привиты) к полиолефиновой цепи либо как индивидуальные единицы, либо как более длинные прививаемые участки. Прививаемая свободнорадикальная система обычно состоит из полимера; ненасыщенного соединения, такого как виниловый мономер; источника свободных радикалов, из которых самыми важными являются пероксиды. Прививка зачастую является единственной необходимой реакцией, однако прививаемая система является очень сложной, что обусловлено наличием большого количества возможных конкурирующих реакций, как представлено на схеме на следующем слайде.



ВИДЫ СШИВКИ

- Радиационная сшивка.

Разрыв химических связей происходит за счет высокоэнергетического излучения, которое проходя через материал приводит к образованию свободных радикалов. Для ПЭ результатом облучения является образование поперечных С-С-связей, в то время как в ПП происходит разрыв цепи. Степень сшивки в облученном полимере пропорциональна дозе поглощенного излучения, отнесенной к единице массы облученного объекта. Единицей измерения этой дозы является рад.

Полимеры, склонные к реакциям разрыва цепи, такие как ПП, ПВХ, ПИБ и ПММА, не могут подвергаться радиационной сшивке, а при облучении деструктируются. Продукты разложения ПЭ в основном состоят из H_2 (результат отрыва атома H) и летучих углеводородов, таких как CH_4 и C_2H_6 .

Радиационная сшивка используется в основном при изоляции кабелей и проводов низкого напряжения.

ВИДЫ СШИВКИ

- **Пероксидная сшивка.**

Пероксидная сшивка, как правило, является двухстадийным процессом:

1. Способный к сшивке полимер первоначально получается на перерабатывающем оборудовании за счет введения в расплав полимерной матрицы соответствующего пероксида, после чего производится переработка материала в конечные изделия, такие как изоляция кабелей и трубы, при таких условиях, которые позволяют не допустить нежелательной преждевременной сшивки (отверждения, предвулканизации).
2. Затем сшитая структура получается термообработкой готовых изделий, обычно выполняемой на той же линии непосредственно после стадии экструзии.

ВИДЫ СШИВКИ

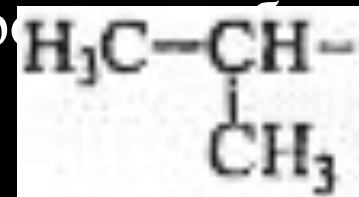
Требования к пероксиду:

- смеси пероксида и полиолефина при температурах переработки должны медленно разлагаться (т. е. при температурах выше температуры плавления полиолефина — например, при 110 °С для ПЭНП и 135 °С — для ПЭВП);
- для достижения высоких скоростей сшивки необходимо быстрое разложение при термообработке;
- пероксид должен разлагаться с образованием первичных радикалов, которые могут образовать полиолефиновые макрорадикалы за счет отрыва атома H;
- необходимо выполнение дополнительных требований относительно физической формы, стабильности при хранении, охраны здоровья и безопасности использования, необходимости получения разрешения для применения в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, а также других факторов.

ВИДЫ СШИВКИ

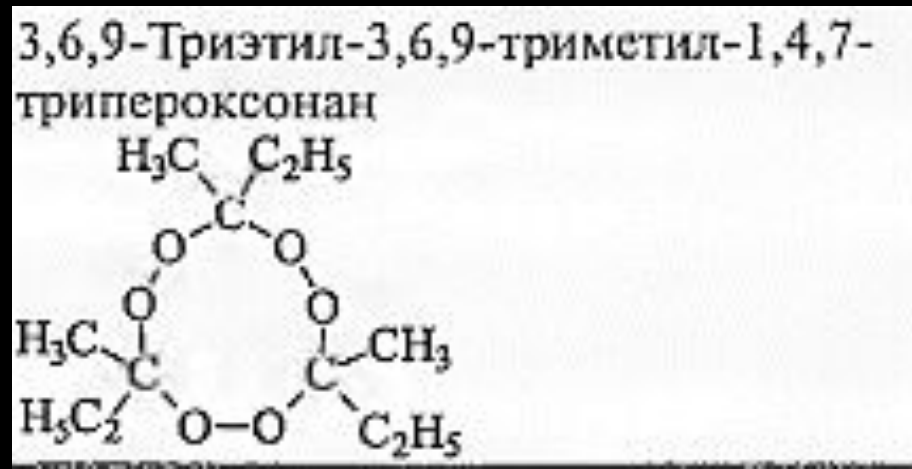
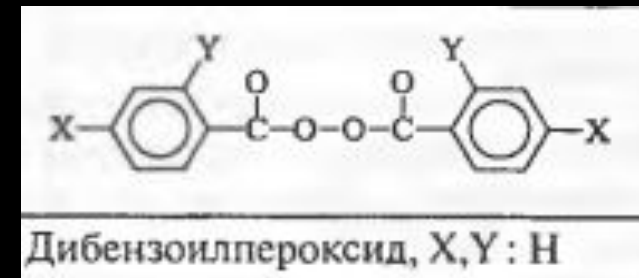
Органические пероксиды можно разделить на несколько классов в зависимости от природы органических радикалов R_1 и R_2 :

- Гидропероксиды $R-O-OH$ (например: трет-бутилгидропероксид),
- Алкил-арил пероксиды $R_1-O-O-R_2$, (например ди-трет-бутилпероксид, $R: CH_3$, 2,2-бис-(трет-бутилперокси)бутан)
- Сложные пероксиэфиры $R_1-CO-O-O-R_2$ (эти пероксиды являются производными перокси-кислот ($R-CO-O-O-H$), в которых кислотный атом H заменен на алифатический радикал, обычно трет-бутил. Например: Трет-бутилпероксибензоат, $R: C_6H_5$).
- Перокси-карбонаты $R_1-O-CO-O-O-R_2$ (эти пероксиды могут расцениваться как производные угольной кислоты; они похожи по структуре на сложные пероксиэфиры. Например: трет-бутилперокси-изопропанол, $R:$



ВИДЫ СШИВКИ

- Диацилпероксиды $R_1\text{-CO-O-O-CO-R}_2$ (так же, как и алкил-арил пероксиды, радикалы R_1 и R_2 могут быть алифатическими и/или ароматическими. Однако только среди диароилпероксидов (оба радикала являются ароматическими группами) имеются соединения, пригодные для сшивки.
- Перокси-кетали (Эти пероксиды можно расценивать как производные соответствующих кеталей, в котором атомы О эфирной связи замещены на пероксидные группы.)
- Циклические пероксиды (Некоторые пероксиды содержат две или три пероксидные группы, включенные в циклические структуры. Например:



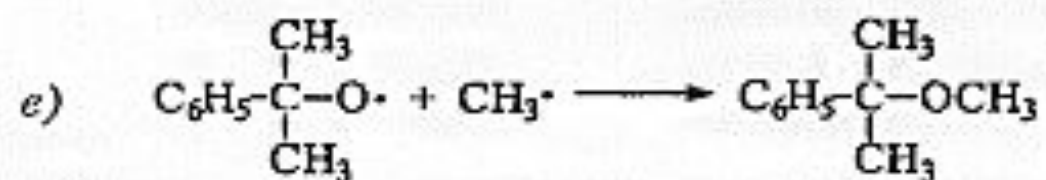
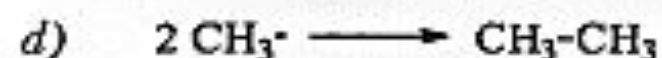
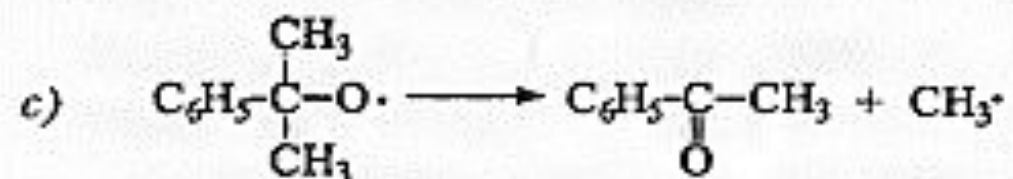
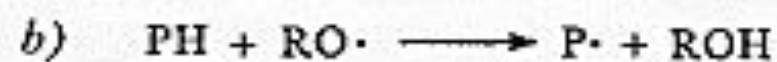
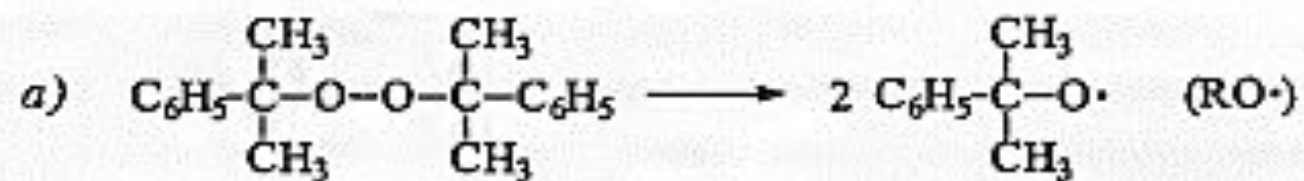
ВИДЫ СШИВКИ

Полная реакция сшивки полиолефинов органическими пероксидами может быть разделена на три последовательных стадии:

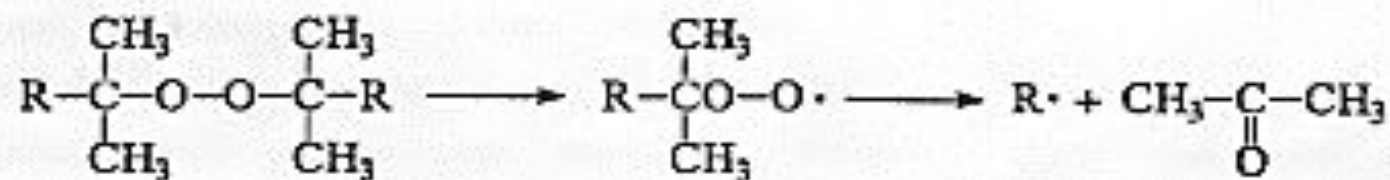
1 - гомолитическое разложение пероксида на первичные свободные радикалы; Разложение пероксида на первичные радикалы может сопровождаться различными побочными реакциями (см. след. слайд).

Разложение пероксида на первичные радикалы может сопровождаться различными побочными реакциями, что показано на схеме. Первичный кумилокси-радикал (a), необходимый для обеспечения отрыва атомов H от полиолефиновой цепи (b), может также привести к образованию метального радикала и ацетофенона (c). Метальный радикал также участвует в отрыве атома H (b), в то время как его рекомбинация (d, e) происходит в незначительной степени.

А. Дикумилпероксид ДКУП



В. Диалкилпероксиды: ДТБП (R: CH₃) и ДТАП (R: C₂H₅)

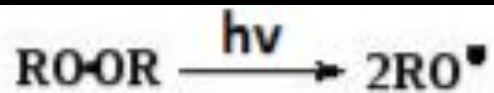


ВИДЫ СШИВКИ

Молекулы пероксида могут разлагаться также от действия первичных и вторичных радикалов, образованных непосредственно из пероксида, из растворителя или из какого-либо реакционно-способного вещества, присутствующего в системе.

2- отрыв свободными радикалами атомов H от полиолефиновой цепи, с образованием устойчивых продуктов разложения пероксида и полиолефиновых макрорадикалов;

3- рекомбинация двух макрорадикалов с образованием поперечных C-C-связей.



ВИДЫ СШИВКИ

- В то время как первая стадия определяет общую скорость реакции (является лимитирующей стадией), ее эффективность зависит в основном от образованных типов первичных свободных радикалов, а также от типов полиолефиновых макрорадикалов, образующихся на второй стадии. Химические структуры как пероксида, так и полиолефина играют решающую роль в процессе сшивки. Почти все коммерческие полимеры несут в основной цепи полимера вторичные или третичные атомы Н. Поэтому почти все термопласты, а также природные и синтетические эластомеры, могут быть сшиты с помощью пероксидов по механизму отрыва Н. Только для нескольких полимеров, таких как ПП, ПВХ и гомо- и сополимеры бутена-1 или изобутена, склонных к разрыву цепи, пероксидная сшивка без дополнительной помощи не типична или невозможна.

ВИДЫ СШИВКИ

• Силанольная сшивка.

При силанольной сшивке в материал вводятся соответствующие органофункциональные силаны.

Органофункциональные силаны обычно описываются общей формулой $Y-(CH_2)_n-SiX_3$ (n обычно равно 0—3). Центральное кремниевое звено связано с двумя различными функциональными группами. Органофункциональная группа Y прочно связана с кремнием либо напрямую, либо за счет стабильной, нереакционной углеродной цепи, и ее структура допускает возможность адгезии и связывания с полимерами за счет различных механизмов. Три одинаковые кремнийфункциональные группы X , в основном алкоксильные группы, непосредственно соединенные с кремнием, относительно легко гидролизуются. После их гидролиза до силанольных групп они могут реагировать с активными участками полимеров и неорганическими материалами (обычно с группами OH), тем самым образуя стабильные связи за счет реакций конденсации.

Типы силанов, способные к действию в качестве сшивающих агентов для полиолефинов, должны иметь полимеризуемые органофункциональные группы, обычно винильную группу. Различные кремнийфункциональные группы X гидролизуются с различной скоростью, убывающей в следующем ряду: ацетокси > метокси > 2-метоксиэтокси > этокси.

Тип силана	Химическое название и структурная формула	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура воспламенения, °С
BTMC	Винилтриметоксисилан, $H_2C=CH-Si(OCH_3)_3$	148,3	0,968	123	22
BTЭС	Винилтриэтоксисилан, $H_2C=CH-Si(OC_2H_5)_3$	190,3	0,900	160	38
BMЭС	Винил-трис-(2-метоксиэтокси)силан, $H_2C=CH-Si(OC_2H_4-OCH_3)_3$	280,4	1,045	285	115
BTAC	Винилтриацетоксисилан, $H_2C=CH-Si(OOCCH_3)_3$	230,0	1,164	230	104
MTMC	3-метакрилоилоксипропил-триметоксисилан, $H_2C=CH(CH_2)_3-COO-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	248,1	1,047	255	110
ВДМС	Винилметилдиметоксисилан, $H_2C=CH-Si(CH_3)(OCH_3)_2$	132,3	0,880	106	8

Тип силана (табл. 8)	<i>Momentive P.M. Silquest</i>	<i>Evonik Dynasylan</i>	<i>Dow Corning Designation</i>
BTMC	A-171	VTMO	—
BTЭС	A-151	VTEO	—
BMЭС	A-172	VTMOEO	Z-6082
BTAC	A-188	—	Z-6075
MTMC	A-174	MEMO	Z-6030
ВДМС	A-2171	—	—

ВИДЫ СШИВОК

- Жидкие силановые композиции

Введение некоторых или всех добавок в силан обеспечивает получение жидких композиций для использования в процессах силанольной прививки. В процессе инициатор прививки обычно вводится в силан. Жидкие силановые композиции для одностадийного процесса прививки представляют собой смесь силана, инициатора прививки и катализатора конденсации, например, марки Dynasylan Silfln.

С точки зрения транспортировки и хранения эти многокомпонентные системы имеют более серьезные и строгие ограничения, чем технически чистые силаны. Присутствие катализатора конденсации делает силан еще более чувствительным к действию влаги. Из-за присутствия пероксидов силаны могут экзотермически реагировать с гомополимеризацией. Часто используются специальные ингибиторы для предотвращения преждевременной полимеризации.

ВИДЫ СШИВОК

- Сухие силановые композиции

Многие потребители предпочитают использовать не жидкие или пастообразные добавки, а свободно сыпучие твердые частицы, потому что обращаться с твердыми частицами намного легче, а дозировать их можно более простыми методами, такими как объемные и гравиметрические (весовые) дозаторы.

Также при обычном смешении в расплаве нельзя получить концентраты с содержанием добавки более 10—20% из-за ограниченной способности введения в полимеры жидкостей. Другим способом превращения жидкости в твердые частицы является использование пористых, подобных губке полимеров-носителей; набухающих полимеров. На практике только первый вариант принят в промышленности.

Большинство сухих силановых композиций (концентраты, суперконцентраты) являются материалами, изготовленными под заказ. Однако доступны также и стандартные коммерческие марки материалов.

ВИДЫ СШИВОК

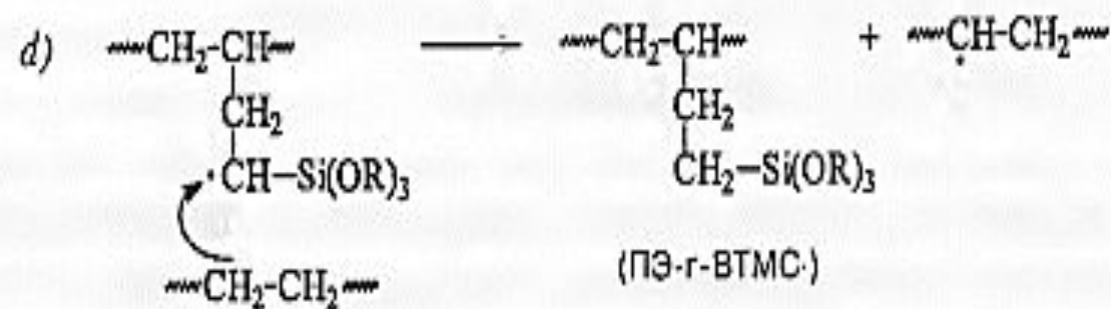
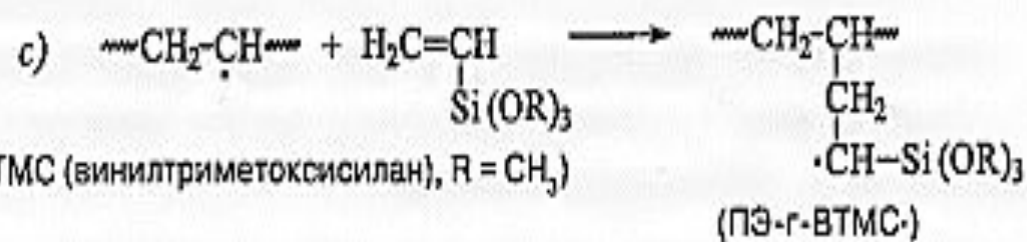
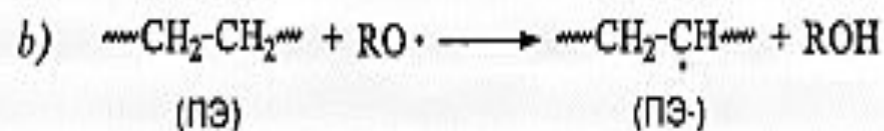
Сухие силановые композиции обычно более стабильны и безопасны, чем жидкие силаны, при транспортировке и хранении. Срок годности составляет 6—12 месяцев при температурах ниже 30—40 °С в невскрытой стандартной транспортной упаковке.

В ходе силанольной сшивки вводят в основном винилтриалкоксисиланы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR})_3$ (R: CH_3 , C_2H_5). Эти соединения имеют как свободнорадикальную активность (полимеризуемые C=C-связи), так и химическую функциональность, состоящую из относительно легко гидролизуемых алкоксисилановых групп. Введенные в структуру полиолефина с помощью прививки или статистической сополимеризации, силаны функционируют как сшивающие агенты.

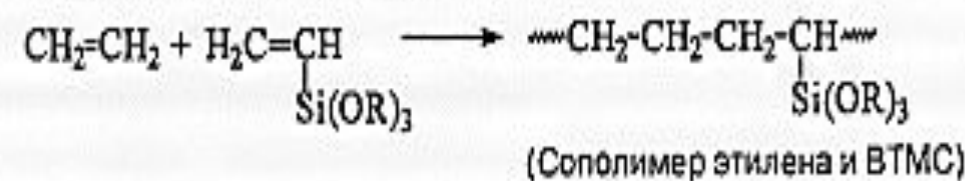
ВИДЫ СШИВКИ

- Химизм силанольной сшивки намного более сложен, чем химизм пероксидной и радиационной сшивки. Цепь модифицированного силаном полиолефина способна к реакции с двумя или большим количеством подобных цепей с образованием сетки с поперечными связями —Si—O—Si— (с). Однако имеются и дополнительные возможности образования силоксановых мостиков, такие как:
 - реакция между полиолефиновыми цепями только с одной силанольной группой, в результате которой образуется разветвленная, но не сшитая структура (d);
 - полиолефиновые цепи, которые уже являются частью сетки, могут образовать еще больше поперечных связей, тем самым увеличивая плотность сшивки внутри гельфракции (e);
 - образование циклических силоксанов; менее вероятно, поскольку при этом используется четырехатомное кольцо со значительным напряжением, которое из-за этого было бы термодинамически нестабильным.

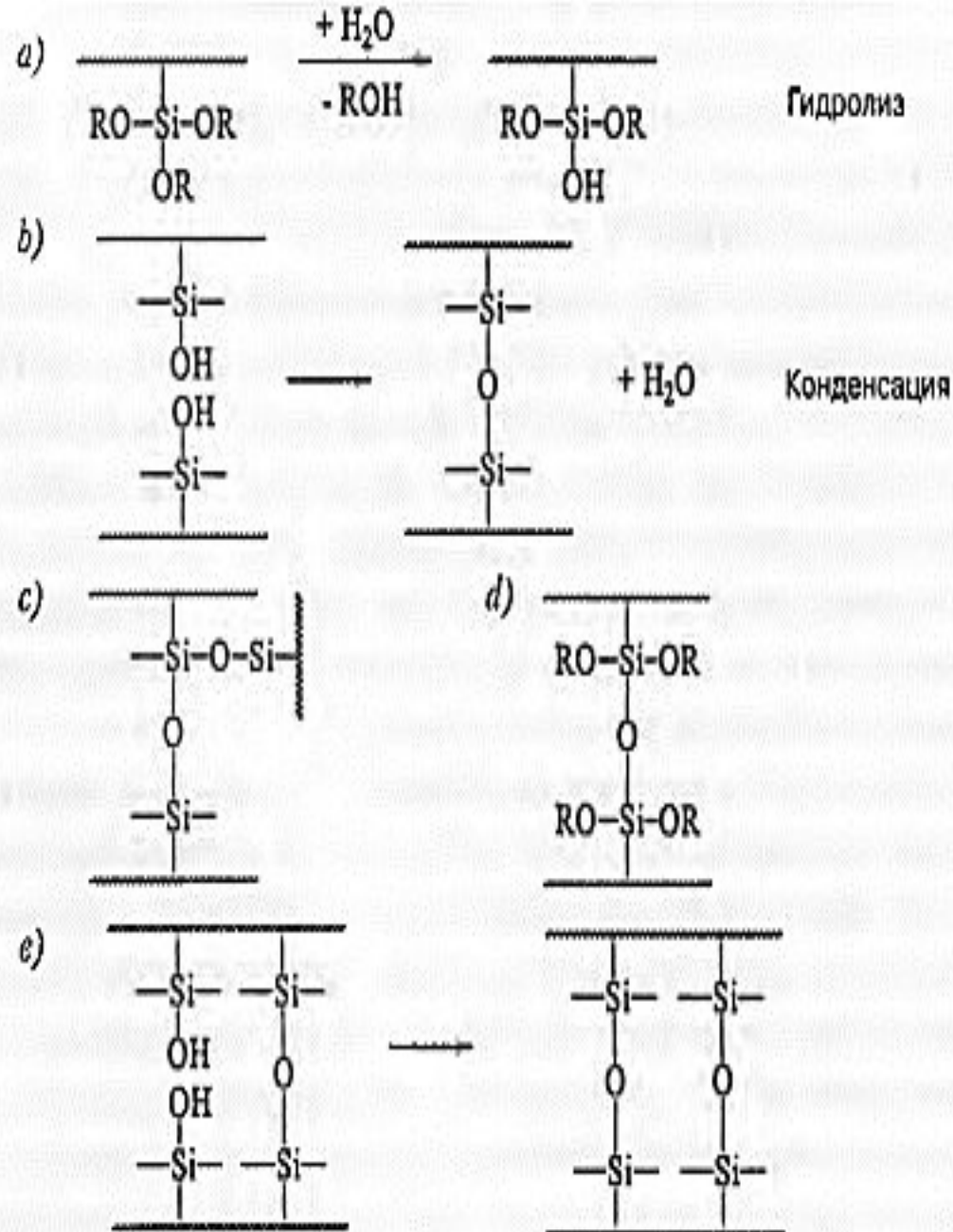
А. Прививка силана к полиолефинам



В. Этилен-силановые статистические сополимеры



14-IV. Полиолефины, функционализированные силаном

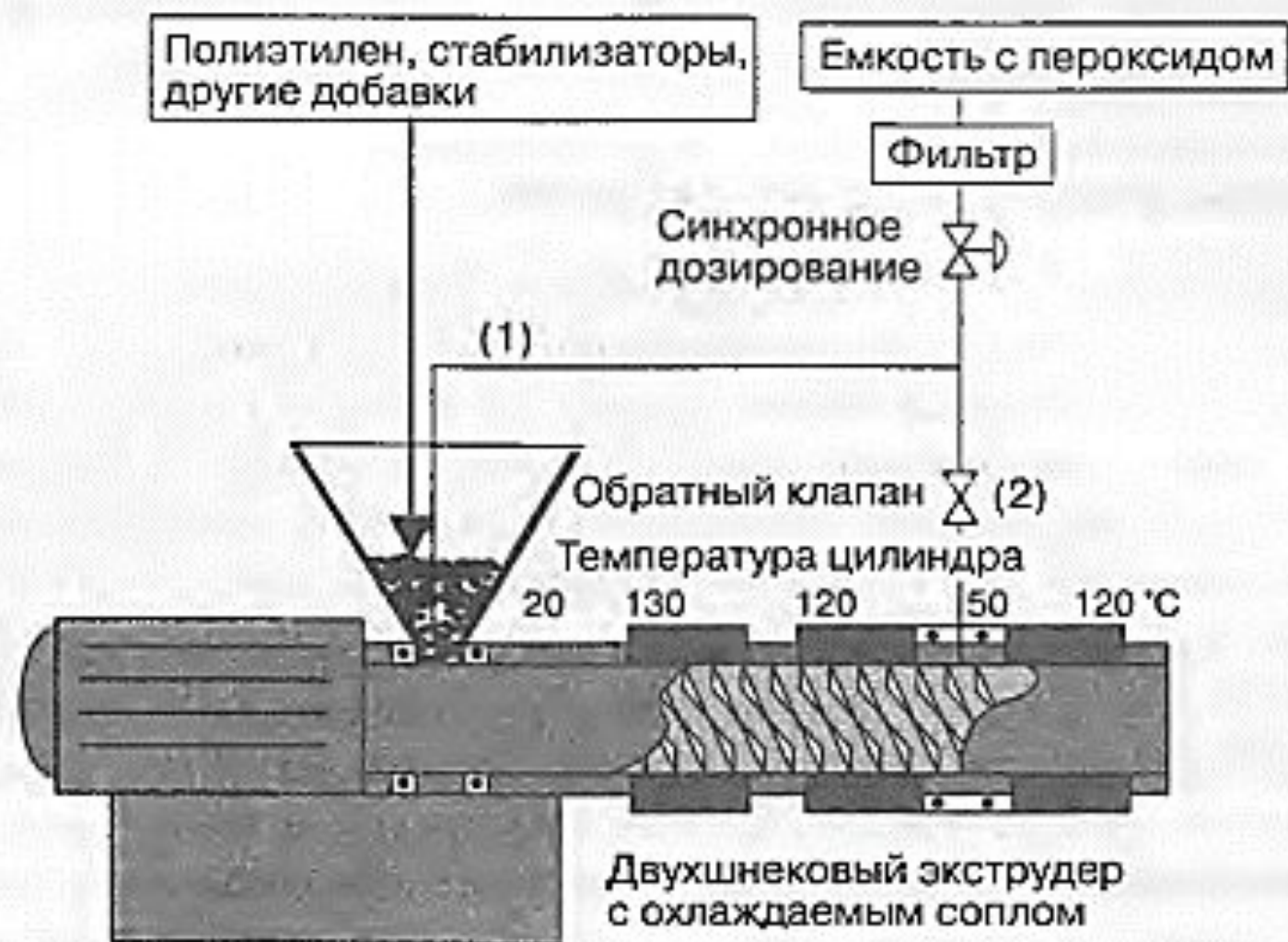


Сшивка в присутствии влаги полиолефинов, функционализированных силаном

ВВЕДЕНИЕ ПЕРОКСИДОВ И СИЛАНОВ В ПОЛИОЛЕФИНЫ

Рассматривая различные коммерческие марки пероксидов и силанов, потребитель встречается с двумя методами дозирования, т. е. в жидкой и твердой форме, в соответствии со следующими тремя основными процедурами:

- дозирование твердых добавок (рецептур);
- орошение жидкими добавками (рецептурами);
- прямой впрыск жидких добавок (рецептур).



- (1) Дозирование пероксида через загрузочную воронку экструдера
 (2) Дозирование пероксида в зону сдвига или смешения экструдера с давлением 40–80 бар

Рис. 14.2. Пример процесса экструзии с введением жидких пероксидов [86g]

- Дозирование твердых добавок

Твердые пероксиды или твердые композиции (жидких) пероксидов и силанов в основном дозируются через весовые дозаторы либо непосредственно в загрузочную воронку экструдера, либо в смеситель для гомогенизации с полиолефином до экструзии. Стадия предварительного смешения может осуществляться порционно, например, в барабанном смесителе, или непрерывно. Другие добавки, такие как антиоксиданты и концентраты катализаторов сшивки, могут дозироваться одновременно с пероксидом и рецептурой силанов. При дозировании технически чистых твердых пероксидов необходимо, чтобы они расплавились для ускорения их диффузии в твердую полиолефиновую матрицу.

- Орошение жидкими добавками

Жидкий пероксид (или композиции) и силаны могут дозироваться в полиолефин за счет подачи их насосом в смеситель (как и в случае твердых добавок) или непосредственно в загрузочную воронку экструдера с помощью распыляющей головки, обычно расположенной в нижней части воронки непосредственно над шнеком экструдера. Гранулы полиолефина над шнеком в основном ограждают пероксид от действия воздуха.

Преимущество метода орошения заключается в хорошем смешении жидкой добавки с полиолефином на ранней стадии, т. е. в смесителе. Если добавка вводится непосредственно в загрузочную воронку, то происходит грубое смешение, сопровождаемое интенсивным перемешиванием в зоне плавления и особенно в зоне смешения экструдера, как и в случае твердых добавок.

- Прямой впрыск жидких добавок

Неразбавленные и жидкие композиции пероксидов, а также силанов могут непосредственно инжектироваться в зону плавления материального цилиндра экструдера с помощью инъекционного сопла. Прямой впрыск чистых пероксидов является наиболее критичным с точки зрения безопасности, и необходимо обращать особое внимание на предупреждение разложения пероксида при критических температурах плавления полиолефина выше 120 °С. Если пероксид впрыскивается в зону сдвига или смешения экструдера, то его необходимо дозировать в зависимости от давления подачи расплава полиолефина. Может произойти засорение отверстия впрыска расплавом полимера, приводя к нарушению дозировки. Инжекционное сопло необходимо охлаждать и соединить с обратным клапаном.

- Прочие проблемы дозирования
- Как при орошении, так и особенно при прямом впрыске чистый жидкий пероксид вводится при относительно высоких температурах. Высокая концентрация пероксида и его чувствительность к температуре могут привести к преждевременному разложению и, возможно, к сильному взрыву.
- Пероксиды с высоким давлением насыщенных паров ниже точки кипения являются очень огнеопасными жидкостями. Даже в инертной атмосфере взрыв паров все еще возможен, потому что температура в оборудовании выше, чем предел взрываемости паров в азоте (55 °C). Взрыв паров не имеет достаточной силы для деформации экструзионного оборудования, но при орошении из-за большого объема бункера последствия могут быть довольно серьезными.
- Прямой впрыск менее летучих пероксидов намного менее опасен, потому что введение инертных агентов в основном предотвращает воспламенение паров в экструдере. Однако неравномерный впрыск пероксида в сочетании с долгим временем пребывания может вызвать преждевременное разложение.
- Прививка силанов на полиолефины включает все три процедуры дозирования, но потенциально они обычно менее опасны. Однако все дозирующие устройства, используемые для пероксидов, должны иметь хорошие системы вытяжной вентиляции для поддержания низких концентраций паров в атмосфере. Из-за чувствительности силанов к действию влаги для предотвращения контакта с парами влаги воздуха в современном оборудовании все системы дозирования и подачи экструдера работают в среде азота.

СТРУКТУРА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

- Структура

Хотя все методы сшивки приводят к образованию трехмерной сетки, ее структура зависит от механизма и метода сшивки. Как при радиационной сшивке, так и при пероксидной сшивке образуются поперечные С-С-связи. Облучение полиолефинов обычно выполняется с твердыми готовыми изделиями, при этом большинство поперечных связей образуется в аморфной области или на границах кристаллитов, а в кристаллической части полимера изменений не происходит. В отличие от радиационной сшивки, пероксидная сшивка происходит в расплаве полиолефина, при этом после охлаждения обеспечивается гомогенное распределение поперечных связей в готовом изделии и пониженная степень кристалличности, которая более или менее пропорциональна степени сшивки. Это приводит к определенным различиям конечного поведения сшитых материалов. При силанольной сшивке могут образоваться трехмерные, тетраэдрические, гроздевидные сетки. Благодаря такой структуре некоторые свойства сшитых при помощи силанов полиолефинов лучше, чем свойства материалов с поперечными С-С-связями (рис. 14.4).

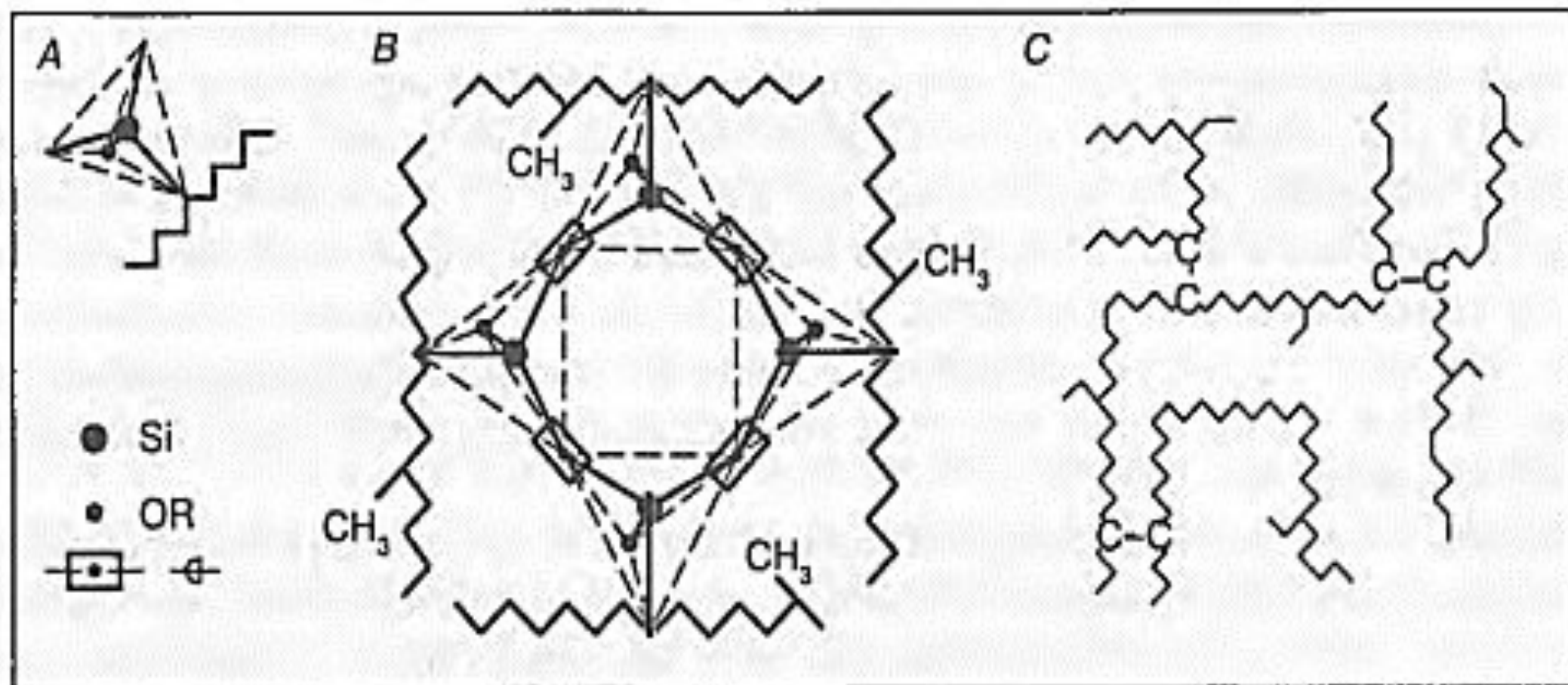


Рис. 14.4. Структуры сшитого ПЭ. Возможные стерические конфигурации полифункциональных узлов несшитого (а) и сшитого (б) привитого силаном ПЭ; структура сетки после радиационной или пероксидной сшивки ПЭ (в)

СТРУКТУРА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

- Общие свойства
- В твердом состоянии полиолефины имеют полукристаллическую структуру, в которой кристаллические области являются механически прочными и жесткими, в то время как аморфные области придают материалу гибкость, пластичность и относительную доступность для действия реагентов. С-С-связи или Si-O-Si-связи, образуемые в результате сшивки, связывают различные области полиолефина в трехмерную сетку, которая значительно улучшает важнейшие свойства, такие как термо-, износостойкость, химическая стойкость и стойкость к растрескиванию под действием напряжений и пластической деформации. При этом ударная вязкость и предел прочности при растяжении увеличиваются, усадка уменьшается, а низкотемпературные свойства улучшаются.
- Память формы сшитых продуктов, не проявляемая в полиолефинах, используется при производстве, например, термоусадочных муфт, труб и пленок. Причина того, что силанольносшитые полиолефины имеют лучшие свойства, чем продукты радиационной или пероксидной сшивки, объясняется структурными различиями.

СТРУКТУРА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

- Силанольносшитые полиолефины обычно имеют меньшую плотность сшивки, чем продукты пероксидной сшивки. Однако обработанные силаном материалы имеют низкое тепловое удлинение, менее 50% по сравнению с приблизительно 80% для сшитых пероксидами полиолефинов.
- Лучшие термомеханические свойства и низкая деформация после сшивки является результатом плотной тетраэдрической структуры сетки сшитого под действием влаги силанового сополимера и того факта, что реакции сшивки осуществляются в готовом изделии в твердом состоянии. Таким образом, кристаллизация полимера предшествует процессу сшивки, при этом допускается отжиг полимера, по крайней мере на ранних стадиях процесса силанольной сшивки.



СПАСИБО ЗА ПРОСМОТР 😊