

I. Пероксидная сшивка (метод А)

Метод А является химическим способом модификации («сшивки») полиэтилена при помощи органических пероксидов или гидропероксидов.

Органические пероксиды представляют из себя производные перекиси водорода (НООН) в которых один (гидропероксид, ROOH) или два (пероксид, ROOR) атома водорода замещены органическими радикалами. Пероксиды относятся к особо опасным веществам (ГОСТ 19433-88). Их получение – технологически сложный и дорогостоящий процесс. Наиболее крупными производителями органопероксидов считаются французская фирма Atofina и голландский концерн Akzo Nobel с офисом в Чикаго. В России пероксиды выпускает объединение «Казаньоргсинтез». Количество добавляемого в расплав пероксида очень мало и составляет порядка 0,5-2 кг на 1 т полиэтилена.

Для получения РЕХ по способу А полиэтилен перед экструдированием расплавляется вместе с антиокислителями и пероксидами. С повышением температуры пероксиды распадаются, образуя радикалы (молекулы со свободной связью). Радикалы пероксидов отрывают у звеньев полиэтилена по одному атому водорода, что приводит к появлению свободной связи у атома углерода. В соседних макромолекулах атомы углерода объединяются. Количество межмолекулярных связей составляет 2-3 на 1000 атомов углерода. Образуется трехмерная сетка, которая исключает возможность образования кристаллитов при охлаждении полимера. Процесс требует жесткого контроля за температурным режимом в процессе экструзии, когда происходит предварительная сшивка, и в ходе дальнейшего нагревания трубы для завершения образования связей. При охлаждении полученного продукта наблюдается понижение плотности полиэтилена.

Метод А – самый дорогой. Он гарантирует полный объемный охват массы материала воздействием пероксидов, так как они добавляются в исходный расплав. Однако, этот метод требует, чтобы степень сшивки РЕХ не была ниже 70%, что делает трубы из этого материала более жесткими по сравнению с изделиями, полученными способами В и С.

II. Силановая сшивка (метод В)

Метод В является химическим способом сшивки полиэтилена при помощи органосиланидов.

Органосиланиды можно представить, как кремневодороды (гидриды кремния типа SiH₄) в которых атомы водорода заменены органическими радикальными группами по схеме OSiH₃, поэтому правильнее называть эти вещества «силоксанами». Как и кремневодороды, от газообразного SiH₄ до Si₈H₁₈, так и органосиланиды ядовиты и обладают неприятным запахом.

Силанольная сшивка полиолефиновой изоляции, благодаря своей дешевизне, широко применяется в кабельной промышленности. Однако для производства проводов и кабелей могут применяться обычные кремневодороды, так как особых гигиенических требований к этой продукции не предъявляется. При этом сшивка полиэтилена происходит по схеме Si-C без вовлечения органических радикалов. Так как энергия связи Si-C составляет 780 Дж/моль, а энергия связи C-C – только 630 Дж/моль, то прочность сшивки проводной изоляции по методу В значительно выше, чем при остальных методах. Использование органических силанидов при производстве трубопроводов вызвано тем, что они при сшивке либо полностью переходят в связанное состояние, либо

превращаются в химически нейтральный органический спирт. Сшитый по методу В полиэтилен не содержит в своем составе следов силанидов и может успешно использоваться для контакта с пищевыми продуктами В настоящее время при производстве РЕХ труб по методу В в основном используется винилтриметаксилан (упрощенная формула $C_2H_4Si(OR)_3$).

Силановая сшивка может выполняться двумя способами: Метод В-SIOPLAST. В этом методе винилсилан вводится в расплав во время экструзии трубы.

Метод В-MONOSIL. Здесь винилсилан перемешивается с пероксидом и некоторым количеством полиэтилена. Эта смесь вводится в основную массу полиэтиленового расплава при экструзии.

В обоих методах химический принцип реакции остается одинаковым. Активные молекулы винилсилана замещают атомы водорода в макромолекулах полиэтилена, используя для этого слабую двойную связь С-С.

Затем, органические радикалы присоединяют молекулу воды, образуя стабильную гидроксильную группу, а соседние радикалы полимера замыкаются через связь Si – O , формируя пространственную решетку. Таким образом, для завершения процесса сшивки по методу В изделие должно пройти обработку в течение нескольких часов в водяной ванне. Вытеснение воды из РЕХ ускоряется присутствием оловянного катализатора. Процесс окончательной сшивки, как мы видим, завершается уже в твердой стадии изделия.

III. Радиационная сшивка (метод С)

Метод С заключается в воздействии на С-Н связи полиэтилена потоком заряженных частиц.

Это может быть поток электронов или гамма-лучей. При таком воздействии часть связей С-Н разрушается. Углерод становится обладателем свободной связи, которая реализуется, объединившись с такой же свободной связью в соседней молекулярной цепочке.

Благодаря этому, отдельные макромолекулы полиэтилена объединяются сетью межмолекулярных связей. Происходит модификация полиэтилена, называемая «сшивкой». Облучение изделия потоком частиц проводится уже после его формования, в твердом состоянии. К недостатком данного метода можно отнести неизбежную неравномерность сшивки по толщине полиэтиленового слоя. Невозможно расположить электрод так, чтобы он был равноудален от любой точки трубного рулона, поэтому труба получается неравнопрочной и по длине и по толщине стенки.

Метод «С» позволяет получать более гибкий полиэтилен, так как процент сшивки при этом методе составляет 60%, а с увеличением процента сшивки твердость материала возрастает. Качество сшивки при данном методе зависит от тех ухищрений, к которым прибегают производители, чтобы обеспечить объемную радиационную сшивку. На фирме Хенко, например, металлическая бобина с намотанной металлопластиковой трубой помещают в металлический бункер. К алюминию многослойной трубы и к корпусу бункера подсоединяются клеммы, после чего создается напряжение 1300кВ.