

УДК 678.84:544.526

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СШИВАНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

С. В. Лузгарев, Ю. А. Шевелева, В. Я. Денисов, А. С. Лузгарев

PHOTOCHEMICAL CROSSLINKING OF POLYDIMETHYLSILOXANE POLYMERS

S. V. Luzgarev, Yu. A. Sheveleva, V. Ya. Denisov, A. S. Luzgarev

Работа выполнена на основе исследований по договору № 3/2014 от 01.02.2014 г. на проведение совместных НИОКР между Кемеровским государственным университетом и ООО Научно-производственным предприятием «Нанопраймер».

С использованием метода гель-золь анализа исследовано фотохимическое воздействие полного света ультрафиолетовой лампы ДРТ-1000 на высокомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТ в инертной атмосфере. Показано, что в данных условиях наблюдается структурирование каучука с образованием межмолекулярных связей – сшивок.

Photochemical influence of the full light of DRT-1000 ultraviolet lamp on the high-molecular BRpolydimethylsiloxane rubber in inert atmosphere was investigated using the method of gel-sol analysis. The studies found that in these conditions crosslinking reaction of polymer is observed.

Ключевые слова: полидиметилсилоксановый каучук, ультрафиолетовый свет, фотохимические реакции, сшивание.

Keywords: polydimethylsiloxane rubber, ultraviolet light, photochemical reactions, crosslinking.

Полидиметилсилоксановые каучуки, обладающие стойкостью к различного рода физическим и химическим воздействиям – высокими термо-, фото-, радиационной, химической, электрической стойкостью, биологической инертностью, относятся к полимерным конструкционным материалам, используемым в экстремальных условиях. Они широко применяются в машиностроении, аэрокосмической, электротехнической, электронной, химической, медицинской и других отраслях промышленности [1-5].

Среди них наиболее распространенными и используемыми являются линейные высокомолекулярные полидиметилсилоксановые каучуки (рис. 1).

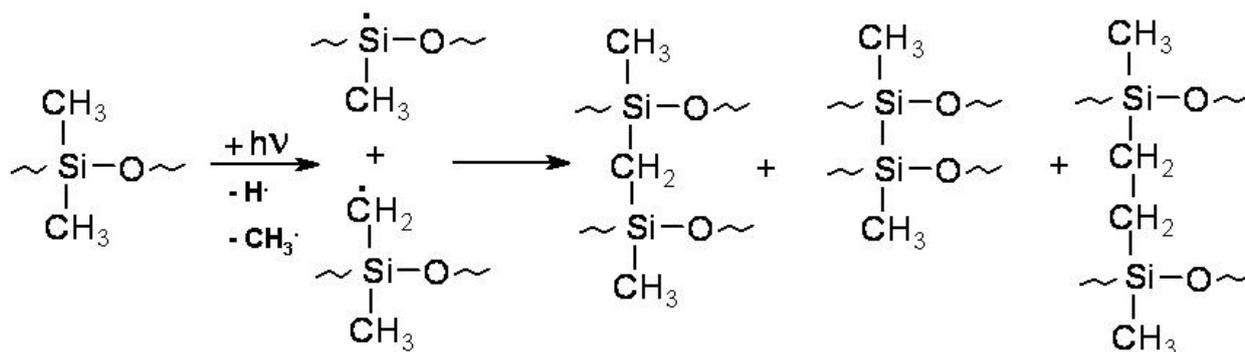
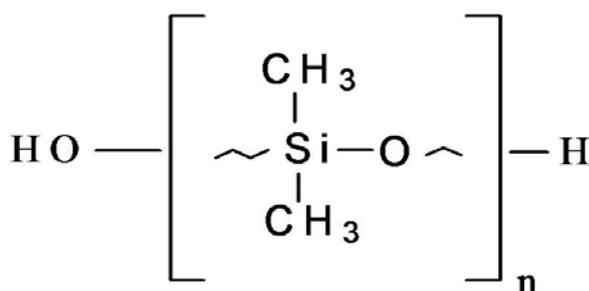


Рис. 2. Механизм фотосшивания полидиметилсилоксановых полимеров

Рис. 1.

Однако для их практического применения требуется их отверждение, т. е. создание системы достаточно частых внутри- и межмолекулярных связей – сшивок [5, 6]. Но в связи с отсутствием в их составе активных групп, отверждение затруднено и требует жестких условий – применения излучений высоких энергий (γ -излучения или ускоренных электронов), высоких температур, использования токсичных и взрывоопасных сшивающих агентов и катализаторов, длительности процесса.

Ранними исследованиями показано, что фотохимическая обработка под действием ультрафиолетового (УФ) света является эффективным методом, позволяющим структурировать и модифицировать малоактивные полимеры [7; 8] в достаточно мягких условиях. Также под действием УФ-света сшиваются и полидиметилсилоксановые полимеры [9; 10; 11], но в связи с их прозрачностью к УФ-свету исследования по их сшиванию проводились при облучении вакуумным ультрафиолетовым светом (ВУФ). Механизм фотохимической реакции приведен на рис. 2.

Следует отметить, что источники ВУФ являются достаточно сложными и дорогостоящими устройствами с небольшой мощностью и невысокой светоотдачей. Поэтому перспективными источниками УФ-света для отверждения силиконовых полимеров могут являться наиболее распространенные и недорогие ртутно-кварцевые УФ-лампы высокого давления типа ДРТ, имеющие высокую мощность и световой поток.

Целью работы было изучение закономерностей фотохимических процессов, происходящих в полидиметилсилоксановом каучуке СКТ при облучении полным светом лампы ДРТ-1000 в инертной атмосфере с использованием метода гель-золь анализа. Данные исследования важны для получения новых полимерных материалов с заранее заданными свойствами и разработки технологии их получения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовался высокомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТ с молекулярной массой 577000 (ТУ 38.103694-89). Исследования были проведены на тонкослойных образцах, полученных путем полива рассчитанных количеств толуольного раствора полимера на специальные стальные ячейки с плоскими круглыми лунками с последующей сушкой при комнатной температуре до постоянного веса.

Определение толщины образцов проводили гравиметрически – по весу нанесенного сухого полимера. Разброс значений составлял в среднем ±5 %.

Облучение проводили полным светом ультрафиолетовой лампы ДРТ-1000 с расстояния 25 см (интенсивность излучения в области 248 – 366 нм составляла $2,9 \cdot 10^{16}$ квант/см²·с) с использованием герметичных

термостатированных ячеек в атмосфере очищенного азота при температуре 100⁰С. Данная температура была выбрана для стандартизации условий облучения в связи со значительным неконтролируемым лучистым нагревом образцов.

Изучение степени сшивания образцов было проведено методом гель-золь анализа путем кипячения образцов в толуоле в течение 10 часов с заменой растворителя через каждые 2 часа. Проэкстрагированные образцы сушили до постоянного веса в токе воздуха при комнатной температуре. Расчёт гель-фракции (G) вели по формуле:

$G, \% = m_1/m_0 \cdot 100 \%$, где m_0 – вес образца до экстракции, m_1 – вес образца после экстракции.

По результатам четырех параллельных опытов (разброс значений составлял в среднем ±0,5 %) определяли среднюю величину содержания гель-фракции – $G_{ср}$.

Спектры поглощения каучука СКТ (толщина образцов 0,1 мм) в ультрафиолетовой области спектра были получены с использованием разработанного и созданного на кафедре органической химии КемГУ компьютеризированного спектрофотометра – флуориметра на базе спектрального прибора КСВУ-23.

Обсуждение результатов

Ультрафиолетовые трубчатые ртутно-кварцевые лампы высокого давления типа ДРТ широко применяются в фотохимии полимеров – для фотоотверждения мономеров, структурирования и модификации полимеров [8; 9]. Лампа ДРТ-1000 имеет мощность 1 кВт и высокую светоотдачу. Она обладает линейчатым спектром излучения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра рис. 3.

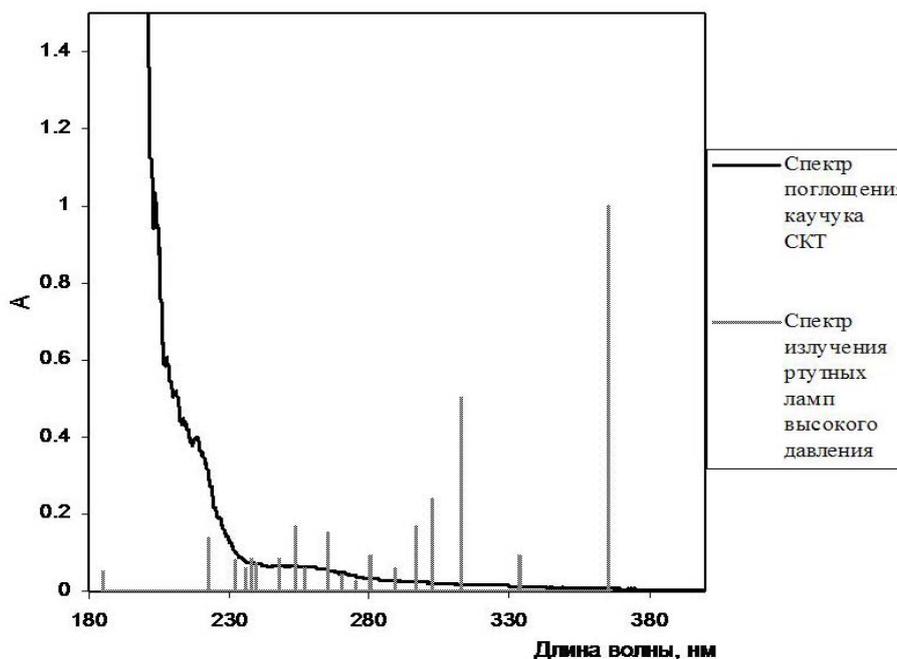


Рис. 3. Спектр поглощения полидиметилсилоксанового каучука СКТ и спектр излучения лампы ДРТ-1000 (в относительных единицах) в ультрафиолетовой области

Исследования показали, что при облучении чистого каучука СКТ более длинноволновым ультрафиолетовым светом лампы ДРТ-1000 в атмосфере азота

наблюдается его отверждение, сопровождающееся переходом каучука из вязко-текучего при комнатной температуре состояния в резиноподобное высокоэла-

стичное. Это связано с протеканием сшивания макромолекул с образованием трехмерной пространственной молекулярной сетки.

Оценка эффективности сшивания была проведена методом гель-золь анализа, который заключается в удалении несшитой (неотвержденной) части полимера (золь-фракции) от сшитой (гель-фракции) путем его экстракции подходящим горячим растворителем. Чем выше содержание гель-фракции при одинаковой дозе облучения, тем эффективнее происходит фотоотверждение.

Результаты (рис. 4) показывают, что скорость сшивания относительно невелика.

Это связано с тем, что полидиметилсилоксановый каучук СКТ слабо поглощает свет с длиной волны более 300 нм (рис. 3), где находятся наиболее интенсивные линии излучения лампы ДРТ-1000.

Предполагается, что сшивание полимера осуществляется за счет относительно малоинтенсивных ли-

ней ультрафиолетовой лампы в области 180 – 260 нм по механизму, приведенному на рис. 2. Увеличение скорости фотохимического сшивания полимера с уменьшением толщины его слоя говорит, что фотоотверждение в основном проходит в сравнительно тонком внешнем слое образца.

Заключение

Проведенными исследованиями показано, что излучение УФ-ламп высокого давления вызывает сшивание полидиметилсилоксановых полимеров. При этом механизм фотосшивания аналогичен ранее изученным. Однако практическое использование ламп типа ДРТ для отверждения данных полимеров требует интенсификации светопоглощения и фотохимических реакций. Дальнейшие исследования в данной области позволят разработать новые энергосберегающие и экологичные технологии обработки полимерных материалов.

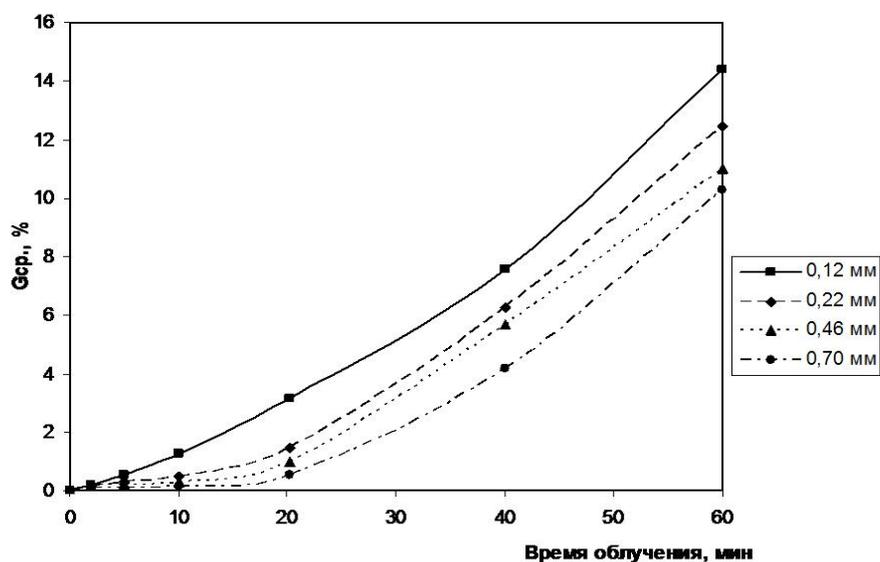


Рис. 4. Зависимость среднего содержания гель-фракции в облученных образцах от времени облучения и их толщины

Литература

1. Хананашвили Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: учебник для вузов. М.: Химия, 1998. 528 с.
2. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. М.: ГХИ, 1960. 710 с.
3. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / под ред. В. О. Рейхсфельда. Л.: Химия, 1973. 176 с.
4. Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П. Кремнийорганические каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1976. 112 с.
5. Шетц М. Силиконовый каучук. М.: Химия, 1975. 200 с.
6. Радиационная химия полимеров / под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1973. 454 с.
7. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наукова Думка, 1973. 159 с.
8. Качан А. А., Замотаев П. В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. Киев: Наукова Думка, 1990. 280 с.
9. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
10. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969. 414 с.
11. Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 263 с.

Информация об авторах:

Лузгарев Сергей Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии КемГУ, polymer@kemsu.ru.

Sergey V. Luzgarev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University.

Шевелева Юлия Анатольевна – старший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, ulia_shev@mail.ru.

Yuliya A. Sheveleva – Senior Research Associate at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University.

Денисов Виктор Яковлевич – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии КемГУ, (3842) 58-06-05, polymer@kemsu.ru.

Victor Ya. Denisov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University.

Лузгарев Артем Сергеевич – научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, luz.artem@gmail.com.

Artem S. Luzgarev – Research Associate at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.