

УДК 678.84:[544.526:542.943]

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА СКТ**

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

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF HIGH- MOLECULAR BR POLYDIMETHYLSILOXANE RUBBER

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

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».

Методами инфракрасной фурье-спектроскопии и химической обработки изучено фотохимическое окисление полидиметилсилоксанового каучука СКТ при облучении полным светом лампы ДРТ-1000 в присутствии кислорода воздуха. Исследованиями найдено, что в данных условиях наблюдается сшивание полимера с образованием межмолекулярных диметиленовых связей – сшивок с последующим их окислением и образованием относительно устойчивых карбонил- и карбоксилсодержащих полимерных соединений.

Photochemical oxidation of BR polydimethylsiloxane rubber during irradiation by the full light of DRT-1000 lamp over atmospheric oxygen was studied by the methods of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and chemical treatment. The studies found that in these conditions crosslinking reaction of polymer with formation of intermolecular dimethylene bonds are observed, accompanied by their subsequent oxidation and formation of relatively stable carbonyl and carboxyl polymeric compounds.

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

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

Ранее проведенные исследования показывают, что фотоокислительная деструкция под действием ультрафиолетового (УФ) света в присутствии кислорода воздуха является одной из основных причин разрушения карбоцепных полимеров [1]. Имеющие прочную кремний-кислородную цепь силоксановые полимеры обладают высокой стойкостью к фотоокислению [2]. Однако исследования по их радиолитизу [3; 4] и фотолитизу [5 – 11] в присутствии кислорода показали, что боковые группы в них сравнительно легко окисляются в данных условиях. При этом образуется ряд продуктов окисления, имеющих в своем составе гидроперекисные, карбонильные и карбоксильные группы. Но их строение и пути образования до конца не установлены.

В то же время их образование может оказывать значительное влияние на физико-химические и механические свойства данных полимеров. Поэтому изучение процессов фотохимической деструкции силоксановых полимеров важно как с теоретической, так и с практической точки зрения в связи с широким использованием силоксановых полимеров в ряде важных отраслей промышленности – аэрокосмической, автомобильной, медицинской, пищевой промышленности, машиностроении, электроэнергетике, радиоэлектронике и др.

Задачей проведенного исследования было изучение продуктов фотохимического окисления полидиметилсилоксановых полимеров при воздействии УФ света в присутствии кислорода воздуха.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовался высокомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТ с молекулярной массой 577000 (ТУ

38.103694-89). Исследования были проведены методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием Фурье-спектрофотометра ФСМ-1201 на тонкослойных образцах, полученных путем полива толуольного раствора полимера на стекла из бромиды калия с последующей сушкой. Облучение проводили полным светом ультрафиолетовой лампы ДРТ-1000 с расстояния 25 см (интенсивность излучения в области 248 – 366 нм составляла $2,8 \cdot 10^{16}$ квант/см²·с) с использованием термостатированных ячеек в присутствии кислорода воздуха.

Расчеты оптической плотности образцов проводились по методике [12] с использованием разработанной компьютерной программы.

Определение природы продуктов фотохимического окисления СКТ проводилась путем обработки облученных пленок раствором 2,4-динитрофенилгидразина (ДНФГ) в 1,2-диметоксиэтаноле по известной методике [13; 14].

Обсуждение результатов

Исследованиями показано, что при облучении полидиметилсилоксанового каучука СКТ полным светом лампы ДРТ-1000 в присутствии кислорода воздуха, в его ИК спектре наблюдаются значительные изменения (рис. 1).

Пики при 1724 – 1726 см⁻¹ отнесены к поглощению карбонильной группы, 1751 см⁻¹ и 1206 см⁻¹ – карбоксильной группы и широкая область поглощения при 3200 – 3400 см⁻¹ – гидроксильные группы. Поглощение в данных областях ИК-спектра практически не изменяется при длительном нагреве образцов (при 100⁰ С) в вакууме.

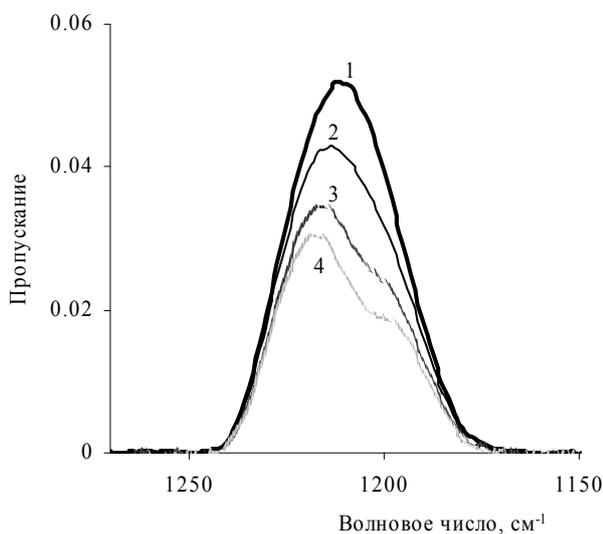
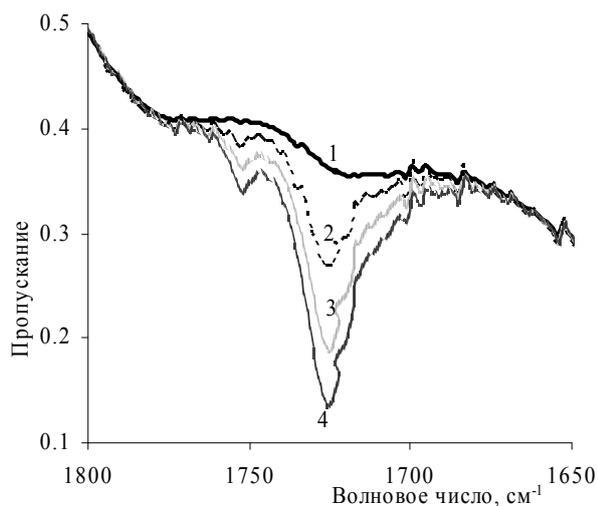
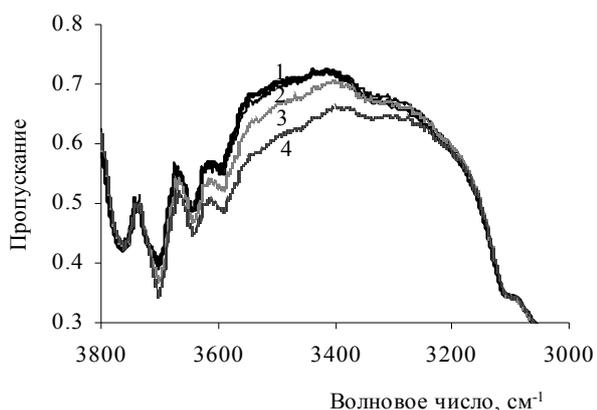


Рис. 1. Изменения в ИК спектре силоксанового каучука СКТ при различных длительностях облучения: 1 – 0 мин., 2 – 20 мин., 3 – 40 мин., 4 – 60 мин.

Предполагается, что вначале под действием УФ света происходит характерное для СКТ сшивание с образованием диметиленовых межмолекулярных связей – сшивок [15], наблюдаемое как в вакууме или в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода (рис. 2).

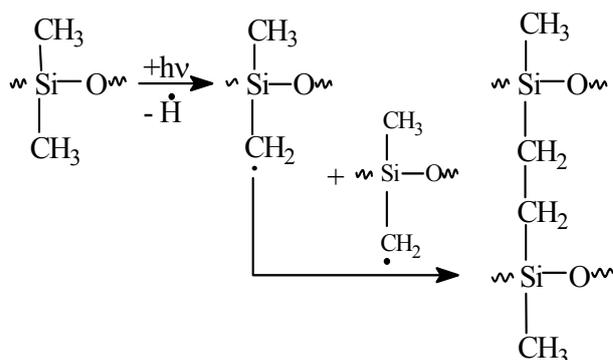


Рис. 2. Фотохимическое сшивание полидиметилсилоксанового каучука

Поскольку метиленовые группы легче окисляются по сравнению с метильными, их дальнейшее облучение в присутствии кислорода приводит к образованию, в основном, ацилсилоновых карбонильных групп $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Si}\equiv$, имеющих поглощение в области 1724-1726 cm^{-1} (рис. 3).

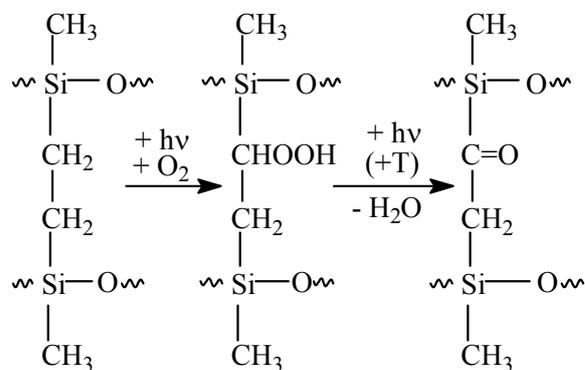


Рис. 3. Фотохимическое окисление сшитого каучука СКТ

Наличие таких групп подтверждается химическими методами исследования. Так, облучение СКТ УФ светом приводит к потере им растворимости в органических растворителях. Воздействие на него подкисленного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в диметоксиэтаноле окрашивает образцы облученного полимера в устойчивый желтый цвет, не изменяющийся при многократной экстракции кипящим диметоксиэтаном. При последующем действии спиртового раствора щелочи образцы меняют окраску на красную. Такие изменения характерны для карбонильных групп [13; 14], причем входящих в состав сшитого полимера.

Косвенно образование таких групп подтверждается большей скоростью роста пика при 1724 – 1726 cm^{-1} при фотоокислении каучука, предварительно облученного УФ светом в инертной атмосфере (т. е. уже имеющего в своем составе диметиленовые сшивки), по сравнению с необработанным полимером (рис. 4).

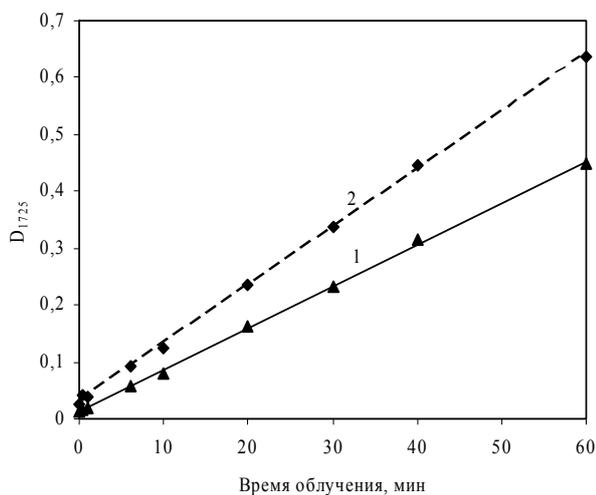


Рис. 4. Зависимость оптической плотности при 1725 см^{-1} (D_{1725}) от времени облучения полным светом лампы ДРТ-1000 при 100°C на воздухе: 1 – не обработанный СКТ; 2 – СКТ, предварительно облученный в атмосфере азота в течение 60 мин. при 100°C

Одновременно наблюдается дальнейшее окисление и разрыв кетонных шивок и образованием карбоксилсодержащих групп с максимумами в ИК спектре при 1751 см^{-1} и 1206 см^{-1} (предположительно, это $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{COOSi}\equiv$, а также, частично, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{COOH}$). Вследствие малой стабильности и легкости дальнейшего окисления в условиях высоких температур и большой концентрации кислорода, образование альдегидных $\equiv\text{Si}-\text{CHO}$ и карбоксильных $\equiv\text{Si}-\text{COOH}$ групп происходит в малой степени.

В последующем фотоокисление приводит к полному разрушению углеродсодержащих групп с образованием силанольных гидроксильных групп ($3200-3400\text{ см}^{-1}$).

Заключение

Проведенными исследованиями показан достаточно сложный механизм фотохимических реакций, протекающих при облучении полидиметилсилоксанового каучука СКТ УФ светом. Дальнейшее его изучение позволит прогнозировать изменение эксплуатационных характеристик силоксановых полимеров в экстремальных условиях и, в последующем, усовершенствовать методы их защиты.

Литература

1. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
2. Шетц М. Силиконовый каучук. М.: Химия, 1975. 200 с.
3. Pierre L. E. St., Dewhurst H. A. The effect of oxygen on the radiolysis of silicones // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 8. P. 1060 – 1062.
4. Miller A. A. Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. II. Effects of Additives // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 1. P. 31 – 36.
5. Delman A. D., Landy M., Simms B. B. Photodecomposition of Polymethylsiloxane // J. Polym. Sci. Part A-1. 1969. V. 7. P. 3375 – 3386.
6. Israeli Y., Cavezzan J., Lacoste J. Photooxidation of Polymethylsiloxane oils: II-Effect of vinyl groups // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 37. P. 201 – 208.
7. Israeli Y., Lacoste J., Cavezzan J., Lemaire J. Photooxidation of Polymethylsiloxane oils: III-effect of dimethylene groups // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 42. P. 267 – 279.
8. Israeli Y., Lacoste J., Lemaire J., Cavezzan J., Pouchol J.-M. Photostabilite des resins de silicones // Caout. & Plast. 1993. № 724. P. 71 – 74.
9. Lacoste J., Israeli Y. Photooxidation Mechanisms of Silicones // Polym. prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 127 – 128.
10. Vasilets V. N., Yuranova T. I., Ponomarev A. N. Photooxidation of siloxane polymers under vacuum ultraviolet irradiation // J. Photopolym. Sci. Tech. 1994. V. 7. № 1. P. 165 – 174.
11. Vasilets V. N., Yuranova T. I., Ponomarev A. N. The Changes Polymers of Structure and Wettability of Siloxane under Vacuum Ultra Violet Action // J. Photopolym. Sci. Tech. 1994. V. 7. № 2. P. 309 – 314.
12. Пахомов П. М. Спектроскопия полимеров. Тверь, 1997. 142 с.
13. Сигиа С., Ханна Д. Г. Количественный анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983. 671 с.
14. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. М.: Химия, 1983. 703 с.
15. Лузгарев С. В. Фотохимические превращения органических карбонилсодержащих соединений в полимерной матрице: автореф. дис. ... канд. хим. наук (02.00.04). Кемерово, 1997. 23 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.

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.

Воронежцева Анна Владимировна – магистрант кафедры органической химии КемГУ, polymer@kemsu.ru.
Anna V. Voronezhztseva – Master's Degree student at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University.

Шевелева Юлия Анатольевна – старший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, ulia_shev@mail.ru.
Yulia 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, polymer@kemsu.ru.
Victor Ya. Denisov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.