

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОБРАБОТКИ СИЛИКОНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Шевелева Е.Н.

г. Кемерово, Лицей № 23, 8 класс

Руководитель: Демчук О.В., г. Кемерово, Лицей № 23, 8 класс, учитель химии высшей
квалификационной категории

Силоксановые каучуки являются полимерами, обладающими биологической инертностью, высокой термической, химической, электрической стойкостью к различного рода физическим и химическим воздействиям. Они широко применяются в машиностроении, химической, аэрокосмической, электротехнической, электронной, медицинской и других отраслях промышленности [1, с. 12].

Однако, вследствие особенностей молекулярного строения (низкого межмолекулярного взаимодействия) данные полимеры имеют невысокие физико-механические характеристики и для практического применения требуют сшивания – образования пространственного каркаса с помощью межмолекулярных связей – сшивок. При этом полимеры теряют растворимость, приобретают прочность и определенную твердость [7, с. 43].

Степень изученности темы: проведенные в мире в конце XX века исследования показали, что отверждение полимеров можно осуществлять с помощью фотохимических методов – под действием УФ света [3, с. 83]. В научной лаборатории высокомолекулярных соединений КемГУ были проведены исследования, которые показали эффективность использования фотохимических методов обработки, позволяющих в мягких условиях проводить отверждение силиконовых полимеров [4, с. 11–12].

Выбранная тема актуальна, поскольку применение фотохимической технологии на основе силиконовых полимеров позволит создать материалы и покрытия, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками.

Проблема исследования заключается в разработке методов фотохимического отверждения кремнийорганических полимеров.

Объект исследования: допированный силоксановый каучук.

Предмет исследования: эксплуатационные характеристики полученных силиконовых материалов и покрытий.

Цель данной работы: исследовать области применения фотохимического метода отверждения силиконовых полимеров.

В ходе исследования решались следующие задачи:

- изучение строения и свойств силоксанового каучука;
- ознакомление с фотохимическим методом отверждения полимеров;
- создание различных материалов и покрытий на основе силиконового полимера и изучение их эксплуатационных свойств.

Новизна исследования: впервые предложены способы отверждения силиконовых полимеров, не содержащих активных групп.

Практическая значимость исследования:

1) высокостойкая электроизоляция, созданная с применением фотохимической технологии на основе силоксанового каучука, позволит увеличить надежность и срок службы электродвигателей, трансформаторов и других электротехнических изделий (в 5–10 раз); уменьшить их габариты и материалоемкость (до 50%); снизить затраты на профилактическое обслуживание и капитальный ремонт;

2) гидрофобизация материалов для строительной индустрии решает проблему повышения степени их защиты и срока службы, а также дезинфекции поверхности при обработке;

3) фрикционные покрытия, полученные фотохимическим методом на основе силиконового полимера, предназначены для уменьшения и ликвидации скольжения различных предметов и изделий относительно друг друга;

4) силиконирование тканей с применением фотохимической технологии позволяет получить полностью водонепроницаемую ткань.

Таким образом, использование фотохимического метода обработки полимеров является перспективным направлением для электротехнической, текстильной, строительной, медицинской промышленности.

1. Фотохимия силоксановых полимеров

1.1. Структура силоксанового каучука СКТ

Силоксановый каучук СКТ представляет собой простой полидиметилсилоксан, не содержащий активных групп, как показано на рис. 1.

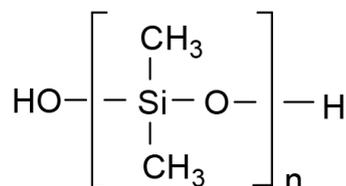


Рис. 1. Структура силоксанового каучука СКТ

Его уникальные свойства находятся в тесной взаимосвязи со строением цепи макромолекулы [1, с. 15].

Электроотрицательность атомов, содержащихся в силоксановом звене, падает в ряду: $\text{O} (3,5) > \text{C} (2,5) > \text{H} (2,1) > \text{Si} (1,8)$. Большая разность электроотрицательности кислорода и кремния определяет высокую полярность связи, имеющую на 52% ионный характер [3, с. 27]. Сильный дипольный момент силоксанового звена приводит к значительному уменьшению дипольного момента и между связью С–Н метильной группы, поэтому такие группы противостоят действию высоких температур. Благодаря этому силоксановый каучук обладает высокой термостойкостью и химической инертностью [2, с. 14].

На рис. 2 изображено пространственное строение каучука СКТ.

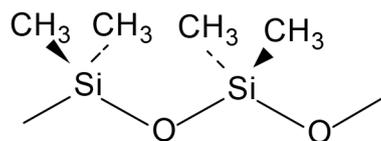


Рис. 2. Пространственное строение каучука СКТ

Цепи весьма подвижны вследствие легкости вращения, которое возможно, прежде всего, благодаря большим валентным углам кислорода ($130\text{--}160^\circ$), связанного с кремнием, и открытой структуре цепи.

В связи с большей длиной связи Si–O (1,64 Å) и Si–C (1,87 Å) по сравнению с C–C (1,54 Å) метильные группы свободно вращаются вокруг осей Si–C и Si–O. Это определяет очень слабое межмолекулярное взаимодействие и высокую подвижность цепей макромолекулы. Благодаря такому «рыхлому» строению силоксановый каучук имеет высокую стойкость к низкой температуре и газопроницаемость [7, с. 34].

1.2. Структурирование силоксанового каучука СКТ

Приведенные выше особенности строения силоксанового каучука СКТ становятся причиной очень низких физико-механических характеристик. Например, силоксановый каучук СКТ с молекулярной массой $5,5 \cdot 10^5$ имеет консистенцию мягкого пластилина.

Под действием коротковолнового (253,7 нм) ультрафиолетового облучения силоксановый каучук может сшиваться по следующему механизму в соответствии с рис. 3 [6, с. 112]:

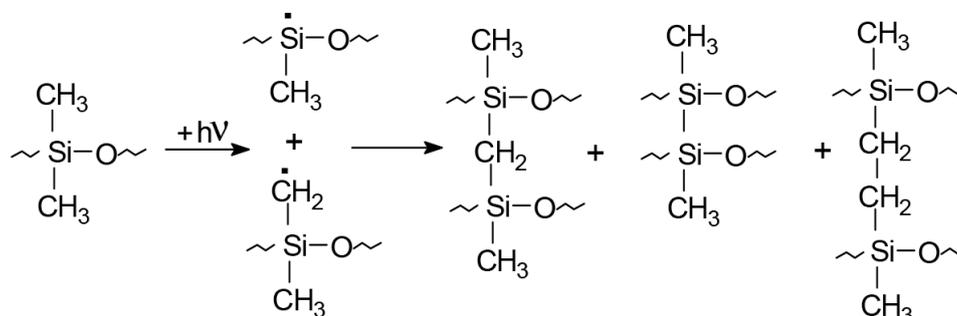


Рис. 3. Сшивание силоксанового каучука СКТ

В связи с прозрачностью каучука для УФ света, эффективность данного процесса очень низка, и он не имеет практического значения.

1.3. Иницирование фотохимического сшивания полимеров

Для ускорения фотохимического сшивания полимеров используют добавки – фотоинициаторы. Одними из наиболее эффективных фотоинициаторов являются карбонилсодержащие органические соединения. Карбонильная группа C=O с фотохимической точки зрения – один из важнейших хромофоров. Основное ее преимущество состоит в том, что она активна фотохимически, но вполне устойчива термически. Карбонильная группа поглощает в ближайшей УФ области [5, с. 34–35].

2. Экспериментальная часть

2.1. Использованные реактивы

1. Полидиметилсилоксановый каучук СКТ (ГОСТ 14680–69) с молекулярным весом $5,5 \cdot 10^5$.
2. Фотоинициатор – 2-метилантрахинон.

3. Толуол – реактив марки «ЧДА», дважды перегнанный при атмосферном давлении (температура кипения толуола – 109–110°C).

4. Соляная кислота (30%).

2.2. Оборудование

Ультрафиолетовая лампа ДРТ-1000, лабораторные аналитические весы ВЛА-200-М, набор гирь, микроскоп «АЛЬТАМИ», муфельная печь «Тулячка – 3п», микрометр, прибор для изучения электрического пробоя диэлектриков, синтетические ткани (объединение «Ортон», г. Кемерово), стеклянная посуда, стеклоткань, керамическая плитка, деревянные наличники, фигурный стальной нож, стеклянный шприц.

2.3. Приготовление образцов для исследований

Образцы для исследований готовили путем нанесения на поверхность 10%, 15% или 20% раствора силоксанового каучука СКТ в толуоле, содержащего инициатор – 2-метилантрахинон с концентрацией 0,01 моль/кг СКТ. Нанесенный слой сушили в токе воздуха в течение 1 часа при комнатной температуре, как показано на рис. 4–7.

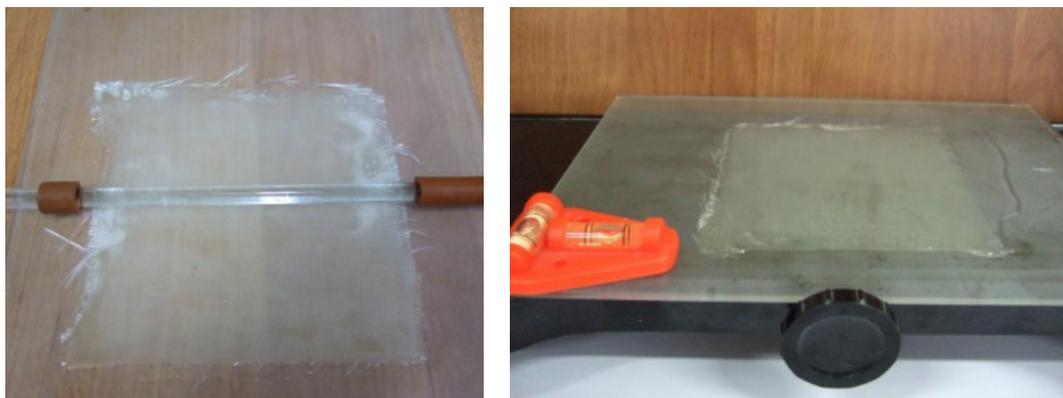


Рис. 4. Приготовление образцов для исследования электрического пробоя

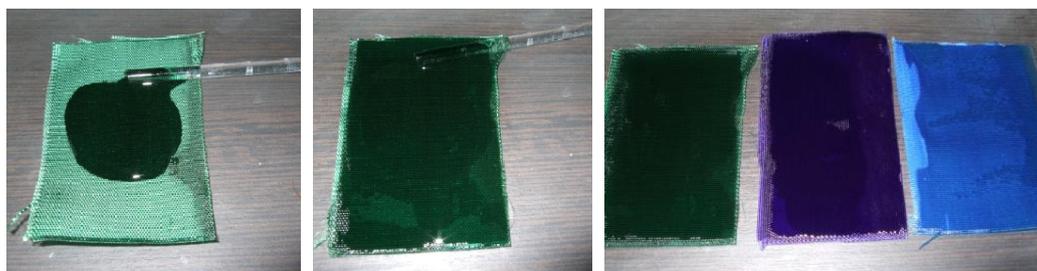


Рис. 5. Изготовление силиконированных тканей



Рис. 6. Изготовление фрикционных покрытий на стекле и керамике



Рис. 7. Гидрофобизация материалов для строительной индустрии

2.4. Облучение образцов

После высыхания нанесенного слоя образцы облучали на воздухе без дополнительного нагрева в течение 40–60 минут полным светом ультрафиолетовой лампы среднего давления ДРТ-1000 на расстоянии 20 см. Были получены образцы с разным ко-

личеством слоев. Схема лампы приведена на рис. 8.

2.5. Определение электрической прочности образцов стеклосиликоновой изоляции

Толщину образцов измеряли с помощью микрометра, как показано на рис. 9.

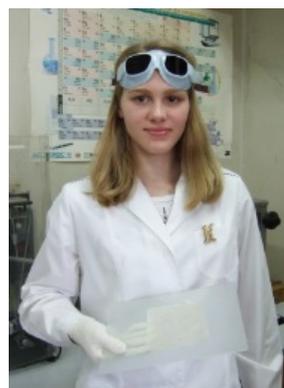
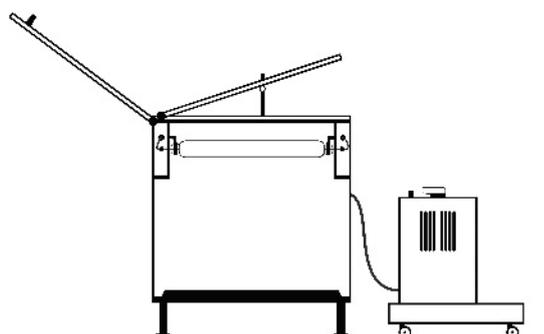


Рис. 8. Схема УФ лампы ДРТ-1000. Облучение образцов



Рис. 9. Измерение толщины образцов на микрометре

Электрическую прочность (в кВ/мм) образцов стеклосиликоновой изоляции определяли на приборе для изучения электрического пробоя диэлектриков в соответствии с рис. 10.

После облучения алюминиевую подложку растворяли в 30% соляной кислоте, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили при комнатной температуре, как показано на рис. 12.



Рис. 10. Измерение электрической прочности образцов

2.6. Расчет прочности фотохимически сшитого полимера

Нанесение тонкослойных образцов (с толщиной слоя 0,2 мм) проводилось с использованием аналитических весов путём полива раствора силоксанового каучука на подложку из алюминиевой фольги, как показано на рис. 11. Образец сушили в токе воздуха в течение 1 часа.

С помощью фигурного ножа вырезали образцы. Измеряли толщину образцов с помощью микрометра. Определяли прочность фотохимически сшитого полимера на разрыв с помощью дискретного нагружения образцов в соответствии с рис. 13.

Прочность образцов на разрыв (в кгс/см²) рассчитывали по формуле – F_k/S , где F_k – вес, при котором произошёл разрыв образца, S – площадь сечения образца в месте разрыва.

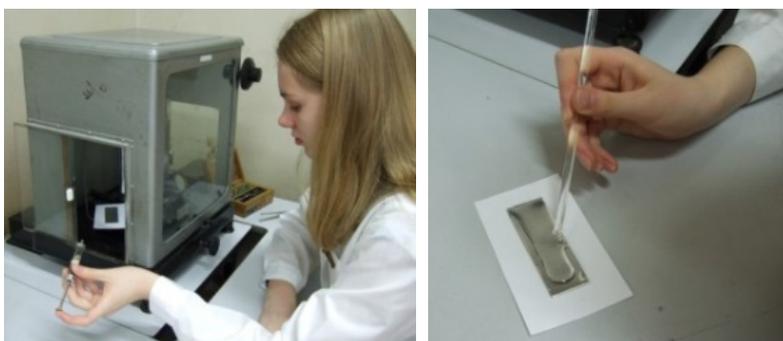


Рис. 11. Приготовление тонкослойных образцов

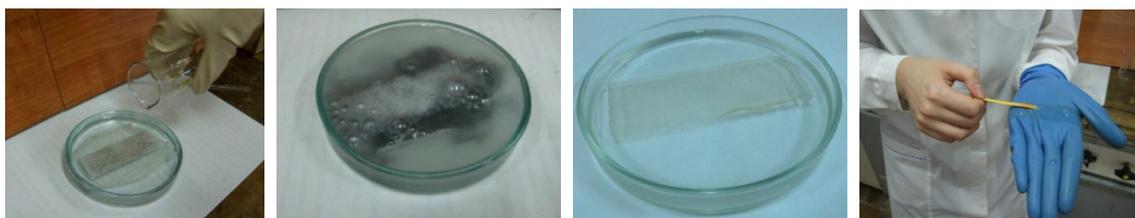


Рис. 12. Обработка пленок сшитого полимера



Рис. 13. Измерение прочности образцов на разрыв

3. Обсуждение результатов

В обычном состоянии полидиметилсилоксановый каучук СКТ представляет собой вязко-текучую массу, не обладающую прочностью и практически не пригодную для получения изделий, как показано на рис. 14.

Для практического применения полидиметилсилоксанового каучука требуется его отверждение путем сшивания – создания системы достаточно частых межмолекулярных связей – сшивок, в соответствии с рис. 15.



исходный

через 10 минут

через 60 минут

Рис.14. Неотвержденный силоксановый каучук СКТ

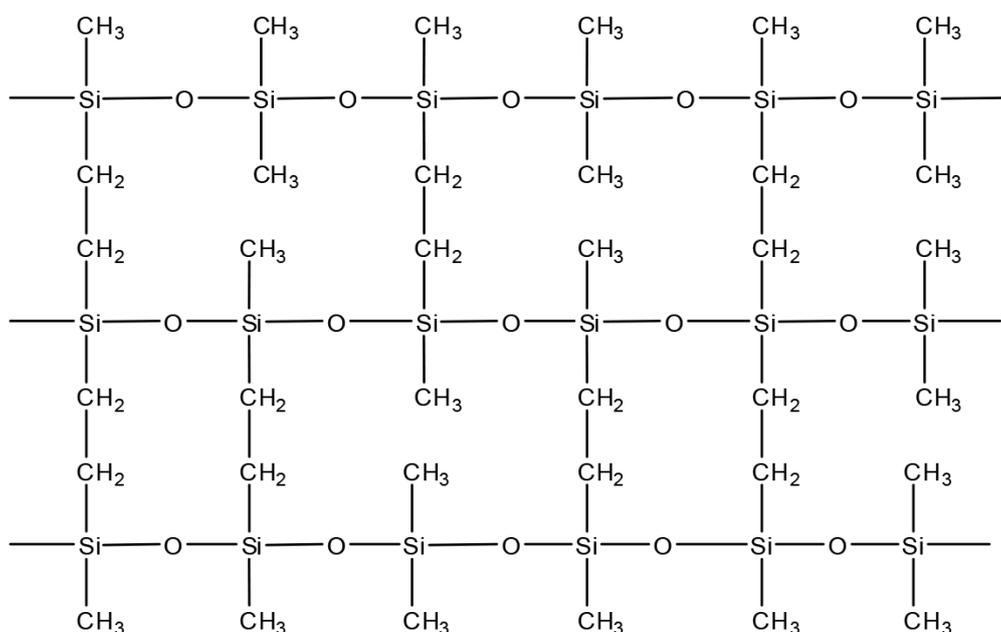


Рис. 15. Структура сшитого полидиметилсилоксанового каучука СКТ

Но в связи с отсутствием в его составе активных групп, сшивание СКТ затруднено и требует жестких условий – применения токсичных и взрывоопасных сшивающих агентов и катализаторов; а также весьма жестких условий отверждения (высокой температуры, длительности процесса, отсутствия кислорода воздуха).

В то же время фотохимическое отверждение силоксанового каучука СКТ, нанесенного на какую-либо поверхность, под действием ультрафиолетового излучения в присутствии инициатора – 2-метилантрахинона, проходит в очень мягких условиях – без нагрева, на воздухе. При этом полимер очень быстро сшивается – теряет текучесть, приобретает определенную твердость и прочность. Основной механизм фотохимических процессов приведен на рис. 16.

При поглощении кванта света инициатор (In), переходит в активное возбужденное состояние, которое дегидрирует метильные группы полимера (PH) с образованием макрорадикалов. Два макрорадикала, взаимодействуя между собой, рекомбинируют с образованием межмолекулярной диметиленовой связи – сшивки, как показано на рис. 16.

Фотохимически отвержденный образец при этом приобретает достаточную механическую прочность и становится пригодным для практического применения. Прочность на разрыв, определяемая методом дискретного нагружения образцов, составила 3,5 кгс/см².

Как показали исследования, фотохимически отвержденные образцы стеклосилоксановой изоляции имеют высокую электриче-

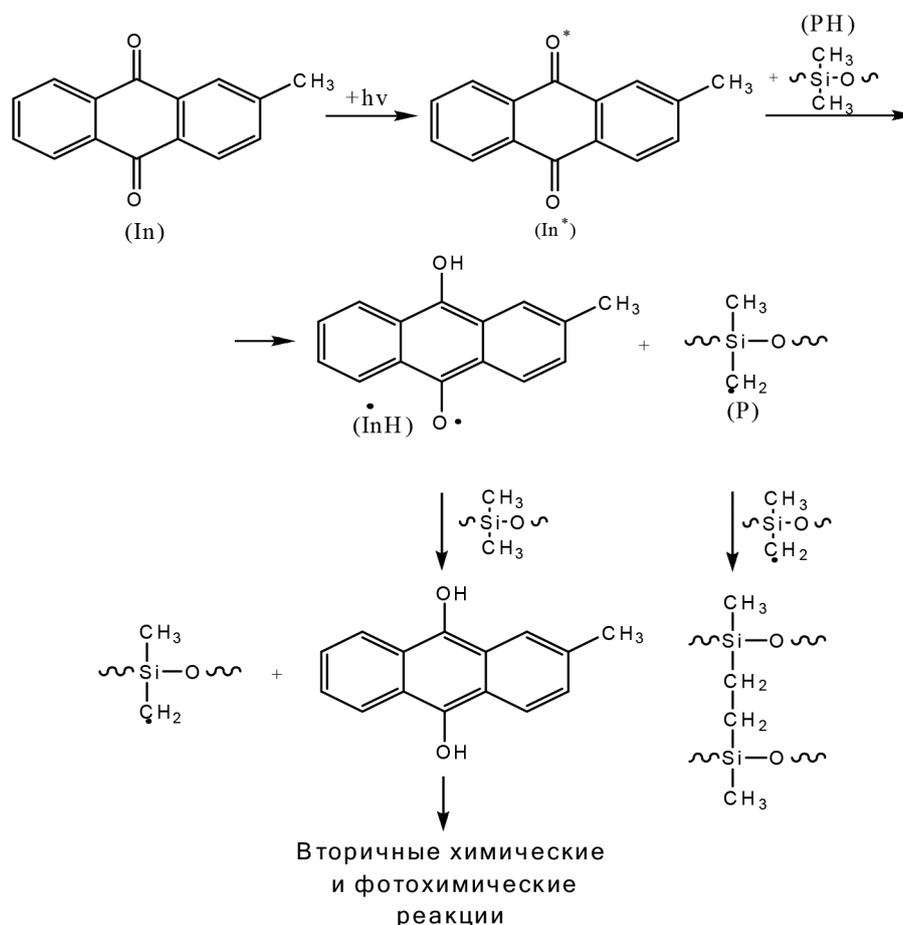


Рис. 16. Механизм отверждения полидиметилсилоксанового каучука СКТ в присутствии 2-метилантрахинона

скую прочность – 48 кВ/мм при трехкратной пропитке стеклоткани (толщина образца 0,44 мм). Электрической пробой образцов стеклосиликоновой изоляции не приводит к повреждению всего материала и не сопровождается выделением токсичных продуктов, а на изделии остается изолирующий слой диоксида кремния, как показано на рис. 17. Полученная стеклосиликоновая электроизоляция может использоваться в качестве обмоточной в электродвигателях горных машин, трансформаторах т.п.

Фотохимическим методом были получены нескользящие покрытия на стекле и керамике, имеющие хорошую адгезию, как показано на рис. 19.

Они могут применяться в бытовом дизайне, а также на железнодорожном, морском транспорте, в детских учреждениях, медицинской промышленности (например, ёмкости и сосуды для переноски, держатели, покрытия для стеклянной посуды и т.д.).

Успешно проведена гидрофобизация материалов для строительной индустрии, за-

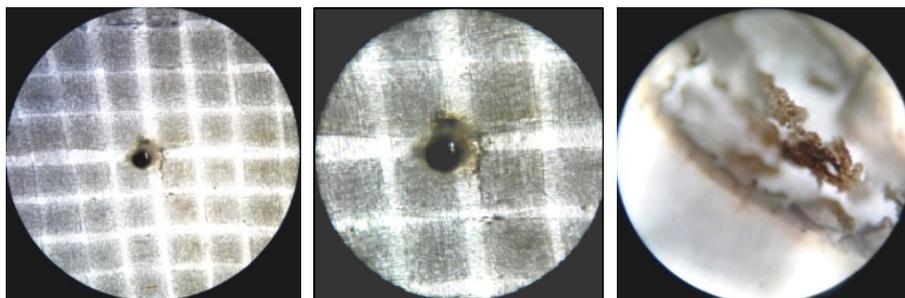


Рис. 17. Разрушение стеклосиликоновой изоляции при электрическом пробое (40, 80, 200-кратное увеличение)

Проверка образцов на водонепроницаемость показала, что силиконированная ткань не пропускает воду в отличие от исходной ткани, как показано на рис. 18. Ткани отличаются повышенной газопроницаемостью. Они пригодны для производства спортивной и спецодежды, навесов, спортивного и туристического снаряжения и др.

щипающая дерево и керамику от вредного влияния атмосферной влаги, осадков, грибка и плесени, как показано на рис. 20.

Также нами получены силиконовые защитные и изолирующие покрытия на различных материалах (это изделия из черных металлов, нержавеющей стали, латуни, алюминия, текстолита, капрона). Они обладают



Рис. 18. Проверка тканей на водонепроницаемость

термостойкостью до 350 °С, электрической прочностью до 20 кВ/мм и совместимы с живым организмом.

спективным направлением для медицинской, электротехнической, текстильной, строительной промышленности.



Рис. 19. Фрикционные покрытия



Рис. 20. Гидрофобизация материалов для строительной индустрии

Заключение

Проведенными исследованиями показано, что ультрафиолетовое излучение в присутствии фотоинициатора вызывает сшивание силоксанового каучука СКТ, сопровождающееся его отверждением. Полученный полимер пригоден для производства различных изделий.

Выводы

1. Облучение ультрафиолетовым светом приводит к отверждению силоксанового каучука, в результате чего образец теряет текучесть, приобретает определенную твердость, достаточную механическую прочность, в частности, прочность на разрыв.

2. Полученный полимер пригоден для производства высокотермостойких силиконовых электроизоляционных материалов, обладающих высокой электрической прочностью, силиконированных высокогидрофобных и водонепроницаемых тканей, фрикционных покрытий широкого спектра применения, имеющих хорошую адгезию, высокостойких изолирующих и защитных покрытий.

3. Использование фотохимических методов обработки полимеров является пер-

Дальнейшее развитие темы состоит в следующем:

1) изучение термостойкости полученной стеклосилоксановой электроизоляции;

2) введение в состав полимерной композиции углеродных наноматериалов и исследование его влияния на механические и электрические характеристики фотохимически обработанного силоксанового каучука;

3) создание новых полимерных конструкционных материалов и прогнозирование изменения их характеристик при эксплуатации.

Список литературы

1. Бажант В. Силиконы. – М.: ГХИ, 2000. – 710 с.
2. Воронков М.Г. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука, 2006. – 413 с.
3. Грищенко В.К. Жидкие фотополимеризующие композиции. – Киев: Наук. думка, 2002. – 236 с.
4. Денисов В.Я. Многослойные композиционные материалы нового поколения на основе кремнийорганических полимеров и сополимеров для широкой сферы применения / В.Я. Денисов и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 1. – С. 11–12.
5. Лузгарев С.В. Эффективный подход к модификации структуры и свойств полисилоксанов / С.В. Лузгарев и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 8. – С. 34–35.
6. Ренби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Мир, 2008. – 675 с.
7. Шетц М. Силиконовый каучук. – М.: Химия, 2005. – 200 с.