

УДК 541(64+14):542.943:547.245

## КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА ОРГАНОСИЛАНАМИ<sup>1</sup>

© 1994 г. В. В. Семенов\*, Н. Ф. Черепенникова\*, В. М. Треушников\*\*, А. М. Янин\*\*

\*Институт металлоорганической химии Российской академии наук

603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

\*\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

Методом лазерной интерферометрии определены кинетические кривые фотоотверждения жидкого полиметилвинилсилоксанового каучука, содержащего 2% статистически распределенных винильных групп. В качестве фотоинициаторов вулканизации использовали ряд метильных и метилфенильных силанов и олигосиланов:  $(Me_3Si)_2SiMePh$ ,  $(Me_3Si)_2SiPh_2$ ,  $(Me_3Si)_3SiPh$ ,  $(Me_2Si)_6$ ,  $Ph(Me_3Si)_2Si(CH_2)Si(SiMe_3)_2Ph$ ,  $Me(Me_2Si)_5Me$ . Показано, что скорость и глубина структурирования, а также качество силоксановой пленки зависят от строения и концентрации фотоинициатора. Наиболее эффективная вулканизация достигается в присутствии *tris*-(триметилсилил)фенилсилана, додекаметилциклогексасилана и додекаметилпентасилана. Кинетика фоторазложения олигоорганосилана описывается уравнением, предполагающим локальное и безынерционное воздействие света на систему. Кинетические кривые фотоструктурирования каучука могут как совпадать, так и не совпадать с кинетическими кривыми фоторазложения органосиланов.

Олигоорганосиланы оказались хорошими фотоинициаторами отверждения жидкого силоксанового каучука [1]. Вулканизацию вызывают только соединения, содержащие не менее трех атомов кремния в молекуле [2]. Органодисиланы  $Me_3SiSiMe_3$ ,  $Me_3SiSiMePh_2$ ,  $Me_3SiSiBu_2Ph$ ,  $Ph_2MeSiSiMePh_2$  не обладают инициирующей активностью [2], несмотря на то, что они (особенно фенилсодержащие) способны разлагаться под действием УФ-света с гомолитическим разрывом связи кремний–кремний и генерированием силильных радикалов [3, 4]. На модельных соединениях было показано, что отверждение протекает под действием силенов, генерируемых при облучении полисилоксана, содержащего не менее 2 мас. % олигоорганосилана. Хорошую инициирующую активность проявили додекаметилциклогексасилан и 2-фенилгептаметилтрисилан [2] – наиболее распространенные источники фотолитически генерируемых силенов  $Me_2Si$ : и  $MePhSi$ : [5].

Цель настоящей работы – исследование кинетики процесса фотохимической вулканизации каучука в присутствии серии олигоорганосиланов, выяснение зависимости инициирующей активности от строения силана, выбор наиболее эффективных инициаторов.

<sup>1</sup> Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке экспертного совета по проекту 1992 г. "Изучение фундаментальных проблем химии элементоорганических соединений".

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Исходные вещества

Жидкий силоксановый каучук – полиметилвинилсилоксан, содержащий 2% статистически распределенных винильных групп, получали анионной сополимеризацией смеси октаметилциклотетрасилоксана с метилвинилциклотетрасилоксаном по методике [6]. Ограничитель цепи не использовали, поэтому молекулы полимера имели в качестве концевых гидроксильные группы. Органосиланы  $(Me_3Si)_2SiMePh$  [7],  $(Me_3Si)_2SiPh_2$  [8],  $(Me_3Si)_3SiPh$  [9],  $(Me_2Si)_6$  [10],  $Me(Me_2Si)_5Me$  [11],  $Ph(Me_3Si)_2Si(CH_2)_nSi(SiMe_3)_2Ph$  ( $n = 2$  или 4) [12] получали по известным методикам.

#### Анализ соединений

Анализ кремнийорганических соединений проводили на газовом хроматографе "Цвет-530", колонка из нержавеющей стали  $0.3 \times 200$  мм, 5% SE-30 на твердом носителе "Chromaton-N-AW-DMCS", детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий. Нелетучие кристаллические соединения  $Ph(Me_3Si)_2Si(CH_2)_nSi(SiMe_3)_2Ph$  анализировали на жидкостном хроматографе "Милихром-1А", колонка  $0.2 \times 6.4$  см, заполненная силасорбом-600 с диаметром частиц 5 мкм, УФ-детектор, элюент – гексан.

УФ-спектры в области 200-300 нм снимали на спектрофотометрах "Specord M-40" и СФ-46 как в пленках, нанесенных на кварцевое стекло, так и в растворах гексана.

### Кинетика вулканизации

Кинетику фотоотверждения каучука исследовали методом лазерной интерферометрии, представляющим вариант дилатометрии для пленок (слоев) с толщиной 15 - 60 мкм. Использовали гелий-неоновый лазер ЛГ-78 с длиной волны излучения 631 нм. Пленки жидкого каучука, содержащего около 2 мас. % фотоинициатора, наносили на кремниевые пластины 14 класса обработки методом центрифугирования. Перед нанесением каучук разбавляли гексаном (1 : 1). Слои высушивали в сушильном шкафу 30 мин при 70°C. Облучение производили полным светом ртутной лампы сверхвысокого давления ДРК-120. Расстояние от лампы до образца составляло 18 см. Исходную толщину пленок измеряли микроинтерферометром МИИ-4.

Для определения изменения толщины слоя жидкого каучука во время его облучения пучок света лазера направляли под углом, близким к 90°, к поверхности слоя, нанесенного на кремниевую пластину. Отраженные лучи света для двух поверхностей (пластины и слоя каучука) фиксировали на фотодиоде, сигнал от которого направляли на потенциометр.

На рис. 1 представлена типичная интерферограмма, полученная при фотолитическом отверждении каучука в присутствии додекаметилпентасилана. Число максимумов на интерферограмме находится в прямопропорциональной зависимости от степени усадки композиции и от толщины приготовленного для измерения слоя. Считали, что при переходе от максимума к минимуму изменение толщины слоя происходит на величину  $\Delta d = \lambda/4n$  [13], где  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения,  $n$  – показатель преломления. Общее изменение толщины, достигаемое при длительном экспонировании,  $\Delta d_{\infty} = N\lambda/4n$ , где  $N$  – общее число экстремумов. На основании интерферограмм оценивали степень структурирования (шивки) каучука  $\alpha$ , полагая ее равной

$$\alpha = \frac{\Delta d(t)}{\Delta d_{\infty}} = \frac{N(t)\lambda/4n}{N\lambda/4n} = \frac{N(t)}{N}. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta d(t)$  – изменение толщины слоя за время экспонирования  $t$ ,  $N(t)$  – номер экстремума в момент времени  $t$ . Изменением показателя преломления  $n$  каучука в процессе его облучения пренебрегаем.

Из интерферограмм рассчитывали также коэффициент усадки слоя  $\gamma = \Delta d_{\infty}/d_0 = N\lambda/4nd_0$ , где  $d_0$  – толщина слоя жидкого каучука до облучения УФ-светом.

### Свойства пленок

Для определения содержания гель-фракции в отверженных пленках из алюминиевой фольги с помощью пресс-формы изготавливали подложки

диаметром 35 мм и высотой бортика 2 - 4 мм. Каучук, содержащий 2 мас. % органосилана I или V, разбавляли гексаном до концентрации 7.6 мас. %. Для получения пленок одинаковой толщины ( $260 \pm 10$  мкм) на подложку наливали одно и то же количество (5 мл) приготовленного раствора. Подложку выдерживали 20 - 30 ч при комнатной температуре. За это время гексан испарялся полностью, на подложке оставалось 0.23 - 0.25 г невулканизированного каучука. Жидкую пленку подвергали воздействию полного света ртутной лампы среднего давления ПРК-4 с расстояния 6 см в течение определенного промежутка времени. Подложку с каучуком взвешивали, сворачивали, помещали в аппарат Сокслета, промывали  $CCl_4$  в течение 6 ч, после чего нагревали в вакууме 4 ч при 100°C и снова взвешивали.

Степень набухания для отверженных на таких же подложках пленок (без удаления золь-фракции) определяли известным методом [14]. В качестве растворителя использовали  $CCl_4$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости величины  $\alpha$  от времени экспонирования пленок каучука, содержащего в качестве вулканизующего агента около 2 мас. % олигоорганосилана. В табл. 1 приведены основные параметры композиций, приготовленных для измерения кинетики фотополимеризации, и результаты, полученные при расчете интерферограмм:  $c_0$  – точное значение концентрации фотоинициатора (органосилана) в жидким каучуке;  $\lambda$ ,  $\varepsilon$  – длина волны и коэффициент поглощения фотоинициатора;  $h_0$  – толщина пленки жидкого каучука, нанесенной на подложку;  $N$  – общее число экстремумов на интерферограмме,  $\alpha_{60}$  – степень конверсии (завершенности) процесса структурирования каучука за время экспонирования 60 с;  $t_{\infty}$  – время экспонирования, необходимое для завершения процесса фотолитической вулканизации;  $\gamma$  – коэффициент усадки.

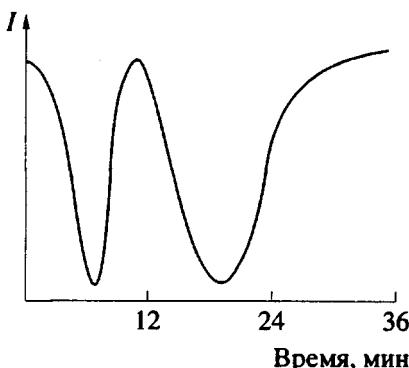


Рис. 1. Интерферограмма фотолитической вулканизации силиконового каучука додекаметилпентасиланом.

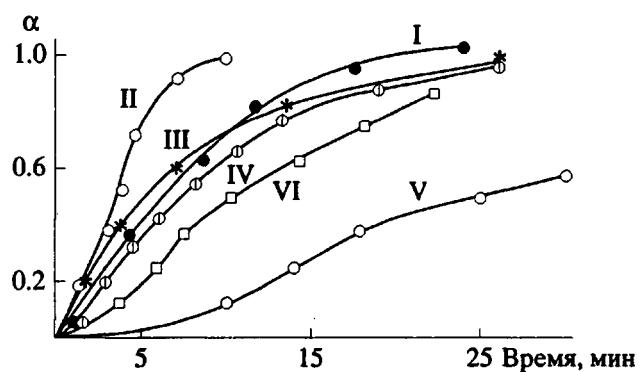


Рис. 2. Кинетические кривые структурирования каучука в присутствии органосилианов I - VI.

Величина  $\alpha$  является относительной. Она характеризует степень завершенности процесса за определенный промежуток времени облучения пленки при условии, что структурные изменения, произошедшие при длительном экспонировании, приняты за единицу. Поскольку точные абсолютные значения степени структурирования, достигнутые при длительном облучении пленок неизвестны, не представляется возможным выразить структурные изменения в единой шкале  $\alpha$ . Это означает, что одна и та же величина  $\alpha$  (например, 0.5) для разных композиций может соответствовать неодинаковым абсолютным значениям структурных изменений, произошедших в каучуке.

Представление о глубине структурирования каучука дает коэффициент усадки  $\gamma$ , однако используемый метод позволяет определить его с относительной точностью порядка 30%. Таким образом, кинетические кривые, изображенные на рис. 2, дают возможность сравнить скорости

протекания структурных изменений в одном и том же каучуке с различными инициаторами при одной и той же интенсивности УФ-облучения.

Из рис. 2 следует, что быстрее всех ( $t_{\infty} = 10$  мин,  $\alpha_{60} = 0.98$ ) процесс сшивки протекает в присутствии 2,2-дифенилгексаметилтрисилана (II). Однако при этом достигается наименьший коэффициент усадки, т.е. каучук претерпевает минимальные (по сравнению с другими образцами) структурные изменения. Качество образующейся пленки наименее удовлетворительное из всех полученных образцов.

Медленнее всего процесс структурирования протекает в присутствии додекаметилциклогексасилана (V) ( $t_{\infty} = 56$  мин,  $\alpha_{60} = 0.13$ ), заметно быстрее – в присутствии линейного додекаметилпентасилана (VI). Степени усадки составляют соответственно 1.2 и 1.6%, качество пленок хорошее, особенно с циклом V. Кинетические кривые силанов I, III и IV расположены приблизительно в одной области, т.е. относительные скорости структурирования для них близки. Величины  $\gamma$  находятся в интервале 1.1 - 1.6%. Лучшая по качеству пленка получена в присутствии *трис-( trimethylsilyl)фенилсилиан* (III).

Таким образом, из рис. 2 следует, что скорости вулканизации сильно различаются в зависимости от применяемого фотоинициатора. Причинами этого могут быть различия как в скоростях разложения органосилианов, так и в эффективностях структурирования. Чтобы сопоставить два процесса – структурирование матрицы и разложение светочувствительной компоненты – были определены кинетические кривые фотолитического распада органосилианов в пленках каучука. На рис. 3 в качестве примера приведены кривые фотовыцветания пленки, содержащей силан III. Аналогичные кривые были получены для соеди-

Таблица 1. Некоторые характеристики процесса фотолитической вулканизации силоксанового каучука и разложения органосилианов\*

Органосилен	$c_0$ , мас. %	$\lambda^{**}$ , нм	$\epsilon^{**}$	$h_0$ , мкм	$N$	$\alpha_{60}$	$t_{\infty}$ , мин	$\gamma \times 10^2$ , %	Качество пленки	$(\alpha_{\lambda} E_0) \times 10^2$ , $\text{с}^{-1}$	$(\alpha_{\lambda} E_0) \times 10^6$ , $\text{с}^{-1}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMePh}$ (I)	2.08	243	13000	27	4.0	0.71	24	1.6	Прочная	14.6	11.2
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiPh}_2$ (II)	2.16	245	13300	27	1.5	0.98	10	0.5	Непрочная	38.0	28.6
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPh}$ (III)	1.92	241	13200	26	2.5	0.72	29	1.1	Прочная	11.6	8.8
$[\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiCH}_2]_2$ (IV)	2.09	244	15000	50	5.5	0.64	28	1.2	Непрочная	–	–
$(\text{Me}_2\text{Si})_6$ (V)	2.04	255	2000	32	4.0	0.13	56	1.2	Прочная	2.6	13.0
			232	5800							
$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_5\text{Me}$ (VI)	2.01	235	14700	28	4.0	0.49	34	1.6	Прочная	17.8	12.1

\*Пояснения в тексте.

\*\* Для соединений I, III, V, VI значения  $\lambda$  и  $\epsilon$  взяты из работы [15], для соединения IV – из работы [12].

нений I, II, V и VI. Наличие изобестических точек свидетельствует о том, что изучаемые системы являются двух- или псевдодвухкомпонентными. Для таких систем расчет относительной концентрации светочувствительной компоненты  $c_1/c_0$  может быть произведен по формуле [13]

$$c_1/c_0 = (D_t - D_\infty)(D_0 - D_\infty),$$

где  $D_0$  – оптическая плотность слоя до экспонирования,  $D_t$  – после экспонирования в течение времени  $t$ ,  $D_\infty$  – после длительного экспонирования до полного разложения органосилана.

На рис. 4 представлены зависимости  $c_1/c_0$  от времени облучения. Видно, что соединение II разлагается быстрее всех испытанных соединений, в то время как силан V – медленнее всех. Сравнение зависимостей  $\alpha$  и  $c_1/c_0$  от времени экспонирования (рис. 2 и 4) показывает, что полной симбатности между скоростью разложения и скоростью структурирования каучука не наблюдается, хотя крайние случаи совпадают; т.е. медленнее всех распадающееся соединение V вызывает медленное структурирование, протекающее до большой глубины. Быстрее всех распадающийся силан II приводит к быстро протекающему структурированию пленки, но оно осуществляется до небольшой глубины превращения.

Из формальной кинетики твердофазных фотохимических реакций, протекающих в слоях (когда воздействие света на слой локально и безынерционно)<sup>2</sup>, известно [16], что процесс фотолитического разложения светочувствительной компоненты описывается уравнением

$$(c_1/c_0)' = 1 + (D_0^\lambda \ln 10)^{-1} \times \\ \times \ln [e^{-\tau} + 10^{-D_0^\lambda} - 10^{-D_0^\lambda} e^{-\tau}], \quad (2)$$

где  $\tau = a_\lambda E_0 t$ ;  $a_\lambda$  – константа скорости фотохимической реакции разложения светочувствительной компоненты;  $E_0$  – интенсивность света, падающего на облучаемую поверхность;  $D_0^\lambda$  – оптическая плотность слоя при длине волны актиничного излучения 254 нм. Уравнение (2) справедливо, если  $D_\infty^\lambda D_0^\lambda = 0$ , т.е. когда при фотолизе образуются продукты, прозрачные для актиничного излучения, что соответствует эксперименту (рис. 3). Константу скорости фотохимической реакции разложения органосилана можно определить из уравнения

$$a_\lambda E_0 = \operatorname{tg} \phi D_0^\lambda \ln 10 (1 - 10^{-D_0^\lambda})^{-1}. \quad (3)$$

Здесь  $\operatorname{tg} \phi$  – начальная скорость разложения, определяемая из рис. 4. Рассчитанные таким

<sup>2</sup> "Локально" означает, что можно пренебречь диффузией всех компонентов в слое, "безынерционно" – временем жизни промежуточных продуктов.

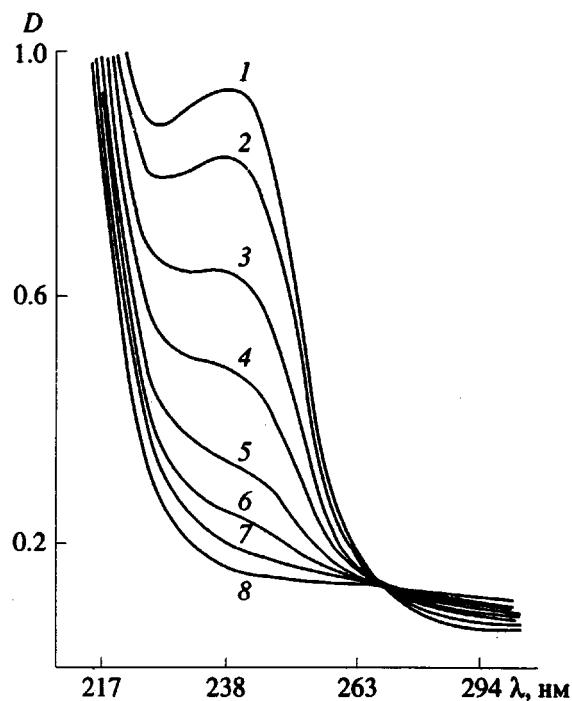


Рис. 3. Фотовыцветание светочувствительной компоненты (соединение III,  $c_0 = 2.59 \times 10^{-3}$  моль/л). Время экспозиции 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6), 40 (7) и 90 с (8).

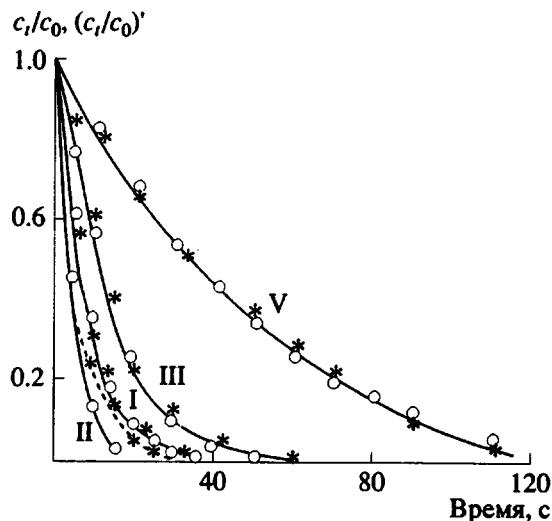


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации светочувствительной компоненты от времени облучения. Начальная концентрация органосиланов в жидким каучуке  $c_0 \times 10^2 = 1.11$  (I); 1.92 (II); 2.6 (III) и 0.93 моль/л (V). Звездочки –  $c_1/c_0$ , кружки –  $(c_1/c_0)'$ .

образом значения  $a_\lambda E_0$  и  $a_\lambda E_0 / \varepsilon_\lambda$  представлены в табл. 1. При одной и той же интенсивности падающего света ( $E_0 = \text{const}$ ) величины  $a_\lambda E_0$  позволяют сравнить константы скорости разложения органосиланов в пленках каучука, а значения

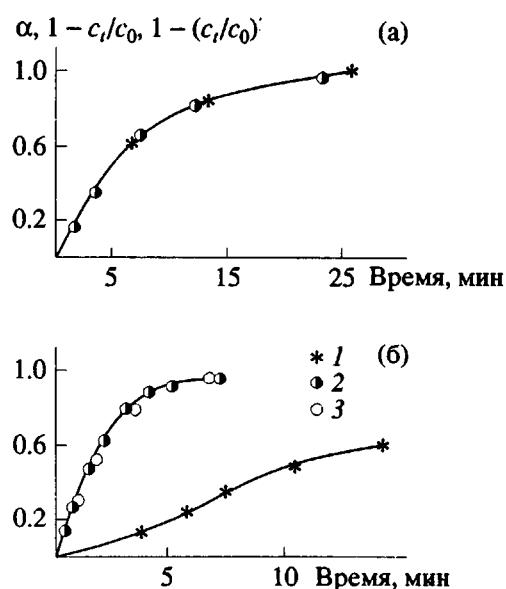


Рис. 5. Зависимость степени усадки  $\alpha$  (1) и конверсии фотоинициатора  $1 - c_t/c_0$  (2) или  $1 - (c_t/c_0)'$  (3) от времени экспонирования при использовании в качестве светочувствительной компоненты соединений III (а) и VI (б).

$a_\lambda E_0 / \varepsilon_\lambda$  – квантовые выходы  $\Phi$  фотохимической реакции разложения ( $a_\lambda E_0 / \varepsilon_\lambda \sim \Phi$ ). Из табл. 1 видно, что константы скорости изменяются довольно значительно. Однако отношение квантовых выходов для разных по строению фотоинициаторов отличается не более чем в 3.3 раза. В связи с этим можно считать, что механизмы разложения исследованных органосиланов идентичны, а различия в скоростях их разложения определяются главным образом различиями в молярных коэффициентах экстинкции при длине волны 254 нм.

С использованием уравнения (2) были построены кинетические кривые разложения ( $c/c_0$ ) органосиланов в пленках каучука. Из рис. 4 видно, что экспериментальные и теоретически рассчитанные кривые для соединений I, III, V совпадают, т.е.  $c_t/c_0 = (c_t/c_0)'$ . Для соединения II на глубоких стадиях наблюдается некоторое опережение экспериментально наблюдавшегося фоторазложения от рассчитанного по уравнению (2). Эти данные свидетельствуют о том, что процесс фотолитического разложения исследуемого класса фотоинициаторов в матрице силоксанового каучука в целом подчиняется формальной кинетике твердофазных фотохимических реакций, протекающих в слоях.

Для соединений III и IV были проведены дополнительные эксперименты, позволяющие сравнить кинетические кривые структурирования каучука с экспериментально наблюдаемыми и теоретически рассчитанными кинетическими кривыми фотолитического разложения органосиланов [16]. Из одних и тех же композиций, содержа-

щих 2 мас. % фотоинициатора (соединения III или VI) в жидком каучуке, методом вращения наносили пленки на подложку из кремния и из кварцевого стекла. Методом лазерной интерферометрии измеряли зависимость степени структурирования  $\alpha$  от времени облучения. Точно в таких же условиях производили экспонирование пленки на кварцевой пластинке, измеряя уменьшение оптической плотности от времени экспонирования по уменьшению интенсивности полосы поглощения. Зависимость конверсии фотоинициатора от времени выражали в виде величины

$$1 - (c_t/c_0) = (D_0 - D_t)/(D_0 - D_\infty).$$

Из рис. 5а видно, что кривые, отражающие изменение толщины слоя и его оптической плотности во время экспонирования, совпадают при использовании в качестве вулканизующего агента III. Следовательно, для этого фотоинициатора два процесса (структурообразование каучука и разложение органосилана) протекают синхронно. Для соединения VI (рис. 5б) наблюдается существенное отставание скорости процесса структурирования от скорости разложения фотоинициатора. В то же время экспериментально наблюдаемая кинетическая кривая разложения органосилана VI (параметр  $1 - c_t/c_0$ ) полностью совпадает с рассчитанной по уравнению (2) зависимостью от времени параметра  $1 - (c_t/c_0)'$ . Таким образом, процесс структурирования матрицы может либо протекать синхронно с процессом разложения фотоинициатора, либо отставать от него.

#### Влияние концентрации органосилана на скорость структурирования

Для нахождения оптимальной концентрации вулканизующего агента, необходимой для получения качественной пленки, были измерены кинетические кривые структурирования каучука в зависимости от содержания одного из лучших фотоинициаторов – додекаметилциклогексасилана (V) (рис. 6). В табл. 2 представлены значения коэффициентов усадки пленок в зависимости от количества добавленного  $(Me_2Si)_6$ . Из рис. 6 видно, что скорость структурирования уменьшается с увеличением концентрации олигоорганосилана. Кривые, отражающие зависимость  $\alpha$  от  $t$  при 2 и 4%-ных добавках V практически совпадают, т.е. при концентрации 2 мас. % наступает как бы насыщение, после чего скорость структурирования не изменяется при увеличении  $c_0$ . Однако коэффициент усадки продолжает увеличиваться (хотя и на меньшую величину) и после того, как прекратилось увеличение скорости структурирования (табл. 2). Интерпретировать полученные данные можно следующим образом. Поскольку скорость разложения светочувствительной компоненты  $v = c_0 d(c_t/c_0)/dt$  и  $D_0^\lambda = \varepsilon_\lambda c_0 h_0$ , из уравнения

ния (2) следует, что значение  $v$  с увеличением концентрации органосилана в слое сначала будет линейно возрастать, а затем достигнет какого-то постоянного значения (эффект насыщения). Следовательно, скорость накопления активных частиц и их концентрация в матрице должны возрастать с увеличением  $c_0$ . Если бы степень структурирования матрицы находилась в прямо пропорциональной зависимости от концентрации генерируемых частиц, вызывающих структурирование, то наблюдалось бы монотонное увеличение скорости структурирования с ростом концентрации фотоинициатора. Полученные в действительности результаты свидетельствуют о том, что скорость генерирования активных частиц и скорость вызываемой этими частицами сшивки молекул полисилоксана сложным образом зависит друг от друга. Быстрое изменение  $\alpha$  при малых концентрациях  $(\text{Me}_2\text{Si})_6$  (0.5%) свидетельствует о том, что разлагающийся фотоинициатор эффективно используется в процессе сшивки матрицы. При увеличении концентрации скорость структурирования каучука начинает отставать от скорости разложения органосилана, т.е. не все генерируемые частицы принимают участие в актах сшивки полимерных молекул. При этом доля эффективно используемых частиц увеличивается с возрастанием концентрации светочувствительной компоненты от 0.5 до 2.0%. При дальнейшем повышении  $c_0$  до 4% скорость структурирования остается постоянной, однако процесс протекает до большей глубины за счет увеличения концентрации активных частиц, о чем свидетельствует возрастание коэффициента усадки  $\gamma$ . В какой-то определенной области начальных концентраций фотоинициатора достигается приблизительное совпадение скорости его разложения со скоростью структурирования каучука. Этот случай зафиксирован при измерении  $\alpha$  и  $c_0/c_0$  для *трис-( trimethylsilyl)фенилсилиана* (рис. 5а). Отставание скорости изменения  $\alpha$  от скорости разложения органосилана можно объяснить тем, что на каждую частицу, способную совершить акт сшивки, не находится поблизости фрагмента полимерной молекулы (в нашем случае кратной углерод-углеродной связи), способной принять участие в реакции сшивки.

#### Свойства вулканизованного каучука

При большой мощности светового излучения время вулканизации жидкого каучука можно сократить до ~1 мин. Так, композиции, содержащие 2-4 мас. % соединения III или V, отверждаются за 30-45 с под действием полного света ртутной лампы среднего давления ПРК-4 мощностью 220 Вт на расстоянии 6-7 см от лампы (измерение кинетических зависимостей производили при меньших интенсивностях света). Толщина слоя каучука, нанесенного на стеклянную пластинку

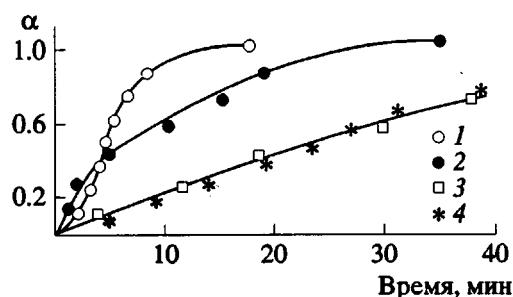


Рис. 6. Кинетические кривые структурирования тонких пленок каучука в присутствии 0.5 (1); 1.0 (2); 2.0 (3) и 4.0 мас. % (4) додекаметилциклогексасилана.

без разбавления растворителем и без последующего удаления избытка композиции вращением подложки, составляла 100-200 мкм. После облучения образуется достаточно прочная, нелипкая пленка с хорошей адгезией к стеклу. Визуально мы наблюдали, что все-таки качество пленки улучшается при более продолжительном воздействии света. В связи с этим были измерены содержание гель-фракции и набухаемость пленок в за-

Таблица 2. Зависимость коэффициента усадки каучука от концентрации вулканизующего агента – додекаметилциклогексасилана

$c$ , мас. %	$h_0$ , мкм	$N$	$\gamma \times 10^2$ , %
0.5	65	1	0.2
1.0	22	2	0.6
2.0	43	3	0.9
4.0	33	5	1.9

Таблица 3. Содержание гель-фракции  $G$  и набухаемость  $q$  толстых пленок ( $h_0 = 260 \pm 10$  мкм) вулканизованного каучука

Фотоинициатор	Время облучения, мин	$G$ , %	$q$ , %
<b>V</b> ( $c_0 = 2.04$ мас. %)	1	-	56.7
	3	26.6	-
	4	-	57.2
	5	47.6	59.2
	10	-	62.2
	11	57.7	-
	15	71.8	64.6
<b>I</b> ( $c_0 = 2.08$ мас. %)	1	-	68.1
	3	-	69.8
	5	26.3	72.0
	10	34.9	80.9

вистимости от времени экспонирования для двух фотоинициаторов (табл. 3).

При экспозиции 3 мин отверженная в присутствии додекаметилциклогексасилана пленка содержит только 26.6% гель-фракции. Увеличение времени экспонирования приводит к существенному уменьшению вымываемого растворителем невулканизированного каучука (до 28.2% через 15 мин). Это указывает на рост степени сшивания полисилоксана. В присутствии 2-фенилгептаметилтрисилана (I) в аналогичных условиях образуется еще менее сшитый эластомер.

Полученные данные свидетельствуют о том, что для сравнительно толстых пленок (~200 мкм) визуально наблюдаемый процесс быстрой вулканизации достигается при большом содержании золь-фракции (около 70%). Последующее облучение вызывает возрастание числа шивок и упрочнение пленки. Данные по степени набухания (табл. 3) также показывают, что процессы структурирования продолжаются при увеличенных экспозициях.

Наблюдаемое явление, очевидно, обусловлено достаточно сильным экранированием нижележащих слоев, а также протеканием темновых термических реакций, увеличивающих степень структурирования каучука. При толщине ~300 мкм за 1 - 3 мин невозможно достичь отверждения на достаточную глубину и получения качественной пленки: нижние слои остаются неотверженными.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные позволили выяснить основные кинетические характеристики процесса фотохимической вулканизации силоксанового каучука органосиланами. Соединения I - III, V известны как надежные и многократно проверенные источники [5] фотолитически генерируемых силиленов  $\text{MePhSi}:$ ,  $\text{Ph}_2\text{Si}:$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{PhSi}:$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}:$  соответственно. В работах [1, 2] было показано, что отвержение жидкого силоксанового каучука наступает в результате присоединения силилена к винильной группе и следующего за тем присоединения силанольного окончания другой молекулы полисилоксана к образовавшемуся силацикло-пропановому фрагменту.

Другое направление, приводящее к сшивке, заключается во внедрении силилена в связь  $\text{SiO}-\text{H}$  и последующей конденсации образующейся кремнийгидридной группы с силанольным концом полимерной молекулы. Уже из этих данных видно, что механизм вулканизации достаточно сложный и состоит из нескольких стадий. На кинетическую кривую структурирования матрицы будут оказывать влияние скорость генерирования силилена из органосилана, скорость его реакций с винильной и гидридной группами, реакционная способность силиранового и кремнийгидридного

фрагментов. Для фенильных органосиланов возможно конкурирующее направление фотораспада с образованием силаэтиленовых интермедиатов. Поскольку отвержение производили на воздухе, нельзя исключать влияние кислорода на кинетику фотоотверждения полисилоксана.

Таким образом, экспериментально наблюдаемые кинетические кривые фотолитической вулканизации отражают сложный многостадийный брутто-процесс, состоящий из ряда последовательно протекающих фотохимических и термических реакций. Интересно отметить, два специально синтезированных органосилана, содержащих разделенные трисиланильные группы  $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Ph}$  ( $n = 2$  или 4) [12] не проявили, как ожидалось, повышенной способности к вулканизации. Первой из них (соединение IV) по эффективности оказался на уровне "мс номерного" аналога – 2-фенилгексаметилтрисилана, а второй, в котором две трисиланильные группы еще более разделены ( $n = 4$ ), проявил еще меньшую эффективность, чем соединения I и IV. Такого рода производные в принципе могут последовательно генерировать два силиленовых центра и за счет этого сшивать две молекулы полисилоксана. Аналогичный принцип реализуется при сшивании органических полимеров диазидами [17]. Результат, полученный для соединения IV, показывает, что активность органосилана прежде всего зависит от первой стадии фотолитического разложения. Вторая стадия, по-видимому, реализуется уже в более жесткой матрице, когда подвижность фрагментов в значительной степени потеряна и вероятность взаимодействия силилена с винильной группой становится из-за этого незначительной.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.В., Черепенникова Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 1. С. 119.
2. Semenov V.V., Cherepenikova N.F., Artemicheva S.B., Razuvaev G.A. // Appl. Organometal. Chem. 1990. V. 4. № 2. P. 163.
3. Boudjouk P., Roberts J.P., Colino C., Sommer L.N. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 22. P. 7926.
4. Slaggett G.W., Leigh W.J. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 4. P. 1195.
5. Ishikawa M., Kumada M. // Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds. 1979. V. 4. № 1/2. P. 7.
6. Бревнова Т.Н., Тихонова З.А., Конов А.С., Черепенникова Н.Ф., Юшин А.С. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1984. С. 45.
7. Kumada M., Ishikawa M., Maeda S. // J. Organometal. Chem. 1964. V. 6. № 2. P. 478.
8. Norbert D., Jacques D., Raymond C. // C. r. Acad. Sci. 1969. V. 268. № 10. P. 968.
9. Gilman H., Atwell W.H., Sen P.K., Smith C.L. // J. Organometal. Chem. 1965. V. 4. № 2. P. 163.

10. Carberry E., West R. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 20. P. 5440.
11. Kumada M., Ishikawa M. // J. Organometal. Chem. 1963. V. 1. № 2. P. 153.
12. Семенов В.В., Черепенникова Н.Ф., Ладышина Е.Ю., Лопатин М.А., Макаренко Н.П., Курский Ю.А. // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 6. С. 1329.
13. Технология тонких пленок / Под ред. Майссела Л., Тлонга Р. М.: Сов. радио, 1977. С. 180.
14. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанова В.А. М.: Химия, 1985. С. 112.
15. Kumada M., Tamao K. // Advan. Organometal. Chem. 1968. V. 6. P. 19.
16. Трушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журн. науч. и прикл. фототехн. и кинематографии. 1987. Т. 32. № 4. С. 308.
17. Фотохимические процессы в слоях / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1978.

## Kinetics of Photoinitiated Vulcanization of Siloxane Rubber with Organosilanes

V. V. Semenov\*, N. F. Cherepennikova\*, V. M. Treushnikov\*\*, and A. M. Yanin\*\*

\*Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Tropinina 49,  
Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\*Lobachevsky State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

**Abstract –** The kinetic curves of photoinitiated cross-linking of liquid poly(methylvinylsiloxane) rubber containing 2% of randomly distributed vinyl groups were obtained using laser interferometry. The photosensitive initiators were methyl- and methylphenylsilanes and oligosilanes. It was found that the rate and final degree of cross-linking and quality of the polysiloxane film obtained depend on the concentration and the nature of photosensitive initiator. Most efficient vulcanization was achieved in the presence of tris(trimethylsilyl)phenylsilane, dodecamethylcyclohexasilane, and dodecamethylpentasilane. Kinetics of photolysis of oligoorganosilanes is well described by the equation that assumes local and instantaneous action of light on the system. The kinetic curves of photoinitiated cross-linking can either coincide with or differ from those curves of organosilane photolysis.