



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 196 149** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 J 3/28, C 08 G 77/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001108606/04, 30.03.2001
(24) Дата начала действия патента: 30.03.2001
(46) Дата публикации: 10.01.2003
(56) Ссылки: SU 1694599 A, 30.11.1991. US 5888649 A, 30.03.1999. US 5583195 A, 10.12.1996.
(98) Адрес для переписки:
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, КемГУ,
комн. 204, пат. отдел, Проректору по научной
работе В.Г. Кригер

(71) Заявитель:
Кемеровский государственный университет
(72) Изобретатель: Лузгарев С.В.,
Шевелева Ю.А., Пивень П.А., Денисов
В.Я., Сирик Е.В., Костянко М.В.
(73) Патентообладатель:
Кемеровский государственный университет

(54) СПОСОБ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

(57)
Изобретение относится к области отверждения полидиметилсилоксановых каучуков и может быть использовано для получения защитных термо- и химически стойких покрытий на черных и цветных металлах, их сплавах и других материалах, а также для получения электрической изоляции. Способ отверждения высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука проводят ультрафиолетовым светом в присутствии фотоинициатора. В качестве фотоинициаторов используют органические карбонилсодержащие соединения ряда

ароматических кетонов и хинонов в количестве 0,005-0,01 моль на 1 кг каучука. Отверждение проводят при температуре 90-110°C в инертной среде. В качестве органических карбонилсодержащих соединений ряда ароматических кетонов и хинонов используют производные бензофенона, ксантона, тиоксантона, антрона, антрахинона. Технический результат изобретения состоит в улучшении качества полидиметилсилоксановых покрытий за счет уменьшения деструкции полимера и удешевления технологии. 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 196 149** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 J 3/28, C 08 G 77/06**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001108606/04, 30.03.2001
(24) Effective date for property rights: 30.03.2001
(46) Date of publication: 10.01.2003
(98) Mail address:
650043, g.Kemerovo, ul. Krasnaja, 6, KemGU,
komn.204, pat.otdel, Prorektoru po nauchnoj
rabote V.G.Kruger

(71) Applicant:
Kemerovskij gosudarstvennyj universitet
(72) Inventor: Luzgarev S.V.,
Sheveleva Ju.A., Piven' P.A., Denisov
V.Ja., Sirik E.V., Kostjanko M.V.
(73) Proprietor:
Kemerovskij gosudarstvennyj universitet

(54) **METHOD OF HARDENING HIGH-MOLECULAR POLYDIMETHYLSILOXANE RUBBER**

(57) Abstract:

FIELD: rubber industry. SUBSTANCE:
invention relates to hardening
high-molecular polydimethylsiloxane rubbers
that can be used to form protective
temperatureresistant and chemically stable
coatings on ferrous and nonferrous metals,
their alloys, and other materials as well as
for manufacturing electric insulation.
Method is accomplished by means of UV

irradiation in presence of photoinitiators,
in particular organic carbonyl-bearing
aromatic compounds of the ketone and quinone
series (derivatives of benzophenone,
xanthone, thioxanthone, anthrone,
antraquinone) in amounts 0.005-0.01 mole per
1 kg rubber, at temperature 90-110 C in
inert medium. EFFECT: improved quality of
coatings due to lower destruction of polymer
and reduced cost of technology. 1 tbl

RU 2 196 149 C2

RU 2 196 149 C2

Изобретение относится к способам отверждения полидиметилсилоксановых каучуков ультрафиолетовым светом и может быть использовано для получения защитных термо- и химически стойких покрытий на черных и цветных металлах, их сплавах и других материалах, а также для получения электрической изоляции.

Полидиметилсилоксановые каучуки в силу особенностей структурного строения имеют низкие прочностные характеристики. Поэтому для использования их в практике необходимо отверждение. Для отверждения данного класса каучуков в настоящее время в основном используют химический и термохимический способы. Однако они имеют ряд недостатков.

Химический способ отверждения (Шетц М. Силиконовый каучук.- Л.: Химия, 1975, с.48-53) осуществляется за счет реакций концевых гидроксигрупп каучуков с полифункциональными соединениями, такими как триацетилметилсилан, трис-(ацетилметиламино-)метилсилан, тетраэтоксисилан и др. в присутствии катализаторов - дибутиловодилаурината, нафтенатов свинца, кобальта, хрома и т. п.

Недостатком этого способа является его пригодность для отверждения лишь жидких низкомолекулярных полидиметилсилоксановых каучуков, имеющих достаточную концентрацию концевых гидроксигрупп, а также высокая токсичность отверждающих агентов и катализаторов, что резко ограничивает область применения каучуков.

Термохимический (наиболее распространенный) способ отверждения ("Каучук синтетический термостойкий СКТ", ГОСТ 14680-69) по радикальному механизму происходит за счет образования связей между углеродсодержащими группами. Это достигается нагреванием полидиметилсилоксанового каучука с добавкой перекисных соединений, таких как перекись бензоила, перекись 2,4-дихлорбензоила и т.д.

К недостаткам данного способа следует отнести необходимость применения высоких температур (150-250°C) в отсутствие кислорода воздуха, больших концентраций взрывоопасных органических перекисных инициаторов (до 10%), а также довольно длительного отжига изделий при температуре 200-250°C для удаления продуктов разложения инициатора, что усложняет технологию отверждения.

Фотохимические способы отверждения полидиметилсилоксановых каучуков менее разработаны и применяемы.

Под действием коротковолнового (253,7 нм) ультрафиолетового облучения полидиметилсилоксановый каучук может сшиваться в отсутствие инициаторов (Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. - М.: Мир, 1978, с.282 - 284).

Известно фотохимическое сшивание полидиметилсилоксанов в присутствии инициаторов. Так, в присутствии нафталина полидиметилсилоксановый каучук сшивается по двухквантовому механизму (Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. - М.: Химия, 1980, с. 135,139).

Однако в связи с очень низким квантовым выходом (порядка 10^{-5} - 10^{-6}) и высокой энергоемкостью эффективность данных процессов очень низка, вследствие чего они не имеют практического применения.

Более известны и разработаны фотохимические методы отверждения полидиметилсилоксановых каучуков, имеющих в своем составе некоторое количество активных групп, таких как винильные (патент US 5888649, МКИ С 09 J 7/02, опубл. 30.03.1999), акрилоильные (патент ФРГ 19832026, МКИ С 08 G 77/32, опубл. 27.01.2000), эпоксидные (патент US 5866261, МКИ В 32 В 9/04, опубл. 02.02.1999) и др. Это позволяет отверждать их с помощью УФ-света при применении таких инициаторов, как перекисные соединения, органические соли иодония, сульфония и т.п.

К недостаткам данных способов следует отнести применимость их только к данным довольно дорогостоящим силоксановым каучукам и полную непригодность их для отверждения обычных наиболее распространенных полидиметилсилоксановых каучуков, а также высокую токсичность и стоимость инициаторов.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому способу является фотохимический способ отверждения силоксанового каучука, не имеющего в своем составе активных групп (а.с. СССР 1694599, МКИ С 08 J 3/28, опубл. 30.11.91, Бюл. 44), заключающийся в облучении УФ-светом полидиметилсилоксанового каучука в присутствии добавок 2-фтор- или 1,2,3,4-тетрафторантрахинонов как инициаторов, позволяющий проводить процесс в присутствии кислорода воздуха без применения дополнительного нагревания.

Недостатками данного способа отверждения являются высокая концентрация, малая доступность и высокая стоимость применяемых инициаторов, а также проведение процесса в условиях наличия кислорода воздуха и довольно сильного неконтролируемого лучистого нагрева, что вызывает значительное окисление полимера, при высоких дозах облучения приводя к повреждению его поверхностного слоя.

Заявляемое изобретение направлено на решение следующих задач: улучшение качества полидиметилсилоксановых покрытий за счет уменьшения деструкции полимера, а также удешевления технологии благодаря уменьшению концентрации инициаторов и увеличению их ассортимента.

Для решения поставленных задач предлагается способ отверждения высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука облучением ультрафиолетовым светом в присутствии фотоинициаторов, при этом в качестве фотоинициаторов используют органические карбонилсодержащие соединения ряда ароматических кетонов и хинонов, выбранные из группы производных бензофенола, ксантона, тиоксантона, антрона, антрахинона, в количестве 0,005-0,01 моль на 1 кг каучука и облучение проводят при температуре нагрева 90-110°C в инертной среде.

В процессе фотохимической обработки в данных условиях происходит отверждение силоксанового каучука с образованием

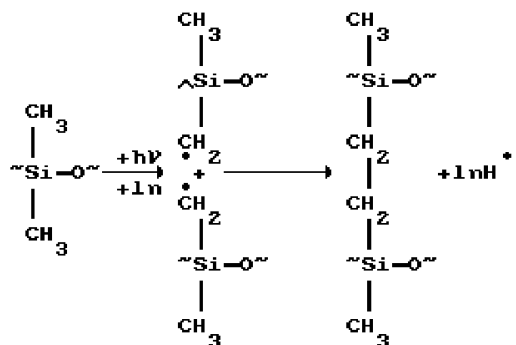
эластичного, упругого слоя полимера, обладающего хорошей адгезией к металлу.

Нижняя граница концентрации фотоинициатора обусловлена минимально необходимым его количеством для достижения полимером необходимых физико-механических характеристик при отверждении в данных условиях. При увеличении его концентрации выше верхней границы часть инициатора остается неизрасходованной.

Температура 90-110°C выбрана как наиболее оптимальная для достижения совместимости используемых фотоинициаторов с полимерной матрицей. При более низкой температуре наблюдается выпадение инициатора из полимерной матрицы в виде характерных для каждого соединения кристаллов, сопровождающееся снижением скорости отверждения. Более высокая температура не увеличивает скорости отверждения, приводя к непроизводительному расходу энергии.

Применение инертной среды позволяет подавить фотохимическое окисление полимерной матрицы и, таким образом, исключить повреждение поверхностного слоя полидиметилсилоксанового каучука.

Предложенный механизм инициированного фотоотверждения включает в себя поглощение кванта света карбонилсодержащим фотоинициатором с образованием возбужденной молекулы, отрыв возбужденной молекулой атома водорода метильной группы макромолекулы СКТ с образованием макрорадикала и радикала инициатора (семихинонного типа для хинонов и кетильного - для ароматических кетонов) и последующую рекомбинацию макрорадикалов с образованием сшивки.



где In - фотоинициатор.

Часть фотоинициатора оказывается привитой к полимерной матрице и в дальнейшем участвует во вторичных фотохимических реакциях, что позволяет уменьшить расход инициатора.

Способ осуществляется следующим образом.

Пример 1.

Для фотохимического отверждения используют полидиметилсилоксановый каучук СКТ (молекулярная масса 300-700 тыс. у. е.), который находится в вязкотекучем состоянии. К 20 г 15% раствора полидиметилсилоксанового каучука СКТ в толуоле добавляют раствор 3,5 мг 2-этил-антрахинона в 1 мл толуола. Смесь тщательно перемешивают. Концентрация 2-этилантрахинона при этом составляет 0,005 моль на 1 кг каучука. Смесь наносят на стеклянные пластинки в три слоя с сушкой

каждого в токе воздуха в течение 1 ч при комнатной температуре. Количество нанесенной смеси составляет 110 мг/см² на каждый слой полимера. После сушки толщина слоя сухого полимера составляет 0,5 мм (с точностью ±5%). Высушенные пластинки экспонируют полным светом УФ-лампы среднего давления ДРТ-1000 в герметичных термостатированных ячейках, помещенных на расстояние 25 см от лампы и заполненных азотом, очищенным от примесей кислорода и влаги при температуре 90°C. При этом получают гибкие и эластичные прозрачные покрытия и пленки, обладающие хорошей адгезией к черным и цветным металлам, термостойкостью до 300°C на воздухе и до 350°C в вакууме, стойкие к действию агрессивных сред (разбавленных минеральных и органических кислот, щелочей, концентрированных растворов солей, органических растворителей). Степень отверждения определяют по содержанию сшитого полимера (гель-фракции) методом гель-золь анализа. Для этого облученные образцы, помещенные в бумажные пакеты, экстрагируют кипящим толуолом в течение 10 ч со сменной растворителя каждые два часа. Прозекстрагированные образцы сушат в токе воздуха при комнатной температуре до постоянного веса. Расчет гель-фракции ведут 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 определяют среднюю величину содержания гель-фракции - G_{cp} .

В таблицу сведены примеры отверждения каучука (величина гель-фракции) с различными фотоинициаторами, их количественным содержанием и температурным режимом.

В качестве инертного газа в примерах 1, 2, 4, 7, 8, 10, 12, 14 используют азот; 5,9,11 - аргон; 3,6,13 - гелий.

Величина гель-фракции, обеспечивающая получение гибких и эластичных защитных термостойких и изолирующих покрытий на черных и цветных металлах, их сплавах и других материалах, а также электрической изоляции с удовлетворительными физико-механическими характеристиками, должна быть не менее 60 %.

Преимуществами предлагаемого способа являются снижение по сравнению с прототипом количества инициатора в 2 - 4 раза, отсутствие окислительной деструкции полимера (по данным инфракрасной спектроскопии), а вследствие этого увеличение термостойкости примерно на 50 °C. Благодаря расширению ассортимента используемых инициаторов возможно более широкое применение данного способа отверждения полидиметилсилоксановых каучуков. Благодаря малой концентрации и нетоксичности фотоинициаторов и продуктов их фотолиза (большая часть из которых оказывается привитой к полимерной матрице) полученные полимерные покрытия могут применяться в пищевой, фармацевтической промышленности и медицине.

Формула изобретения:

Способ отверждения высокомолекулярного

полидиметилсилоксанового каучука облучением его ультрафиолетовым светом в присутствии фотоинициаторов, отличающийся тем, что в качестве фотоинициаторов используют органические карбонилсодержащие соединения ряда

5

ароматических кетонов и хинонов, выбранные из группы производных бензофенона, ксантона, тиоксантона, антрона, антрахинона, в количестве 0,005-0,01 моль на 1 кг каучука и облучение проводят при температуре нагрева 90-110°C в инертной среде.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

№	Фотоинициатор	Концентрация фотоинициато- ра, моль на 1 кг полимера	Темпера- тура, °C	Величина G_{cp} за время облуче- ния, мин.			
				20	30	40	60
1	2-Et-антрахинон	0,005	90	52,3	67,7	75,0	80,0
2	1-Cl- антрахинон	0,01	110	33,0	45,2	60,3	73,6
3	1-Cl- антрахинон	0,005	100	30,3	47,0	64,0	77,3
4	2-Cl- антрахинон	0,006	110	45,0	63,4	73,6	78,1
5	1-F-антрахинон	0,005	100	38,0	42,0	56,5	61,5
6	2-F-антрахинон	0,009	90	48,5	55,2	62,7	70,1
7	2-метокси- антрахинон	0,005	90	41,0	45,3	58,0	65,3
8	антрон	0,008	100	40,3	46,1	52,3	62,1
9	метиленантрон	0,005	90	50,1	54,0	60,2	75,2
10	9-трифенилфос- форилиден- антрон-10	0,005	90	53,2	60,0	67,3	75,1
11	9-трифенилфос- форилиден- антрон-10	0,01	90	46,3	55,2	64,1	73,2
12	тиоксантон	0,007	100	58,2	68,3	76,2	81,3
13	бензофенон	0,01	110	48,5	54,6	62,5	80,1
14	ксантон	0,009	100	66,1	70,3	73,1	77,2