

二甲基硅二苯基硅共聚物的紫外光谱研究

陆逸 张志毅 谭自烈

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文研究了二甲基硅二苯基硅共聚物(P(DMS-CO-DPS))的紫外光谱。文中得到了共聚物主链 Si-Si 链最大紫外吸收波长及摩尔吸收系数与其分子量的定量关系;发现共聚物在高浓度(约大于 0.03g/l)的条件下,在 $\lambda=325\text{nm}$ 处有一位置不变,吸收大小与共聚物分子量、浓度有关的吸收。

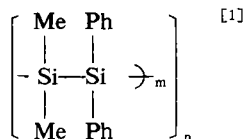
关键词 二甲基硅二苯基硅共聚物, 紫外光谱

分类号 O634.41

聚硅烷是一种紫外光光敏性聚合物,在近紫外区域有强的吸收,并在紫外光的连续照射下发生降解或交联反应^[1~2]。目前,聚硅烷已被看作为一种有前途的光敏材料^[3]。

随着聚硅烷光敏性研究的开展,聚硅烷的紫外吸收光谱与物性的关系渐为人们所重视。本文对一种聚硅烷—二甲基硅二苯基硅共聚物(P(DMS-CO-DPS))的紫外吸收光谱的特性作了研究。

P(DMS-CO-DPS)结构为:



1 实验部分

(1) P(DMS-CO-DPS)的制备

等摩尔比的 Me_2SiCl_2 与 Ph_2SiCl_2 在金属钠作用下共聚合^[2]。本文以所得的可溶性共聚物(分子量 $\bar{M}_n=2300$, Ph_2Si 组分含量为 44.4%mol)研究其紫外光谱特性。

同组分含量,不同分子量共聚物样品的制备方法为利用聚硅烷光降解特性,将上述共聚物配成一定浓度的甲苯溶液,分成若干份;对每份紫外光照不同时间,则得到分子量不同,组分含量相同(Ph_2Si 44.4%mol)的样品。所用紫外光光源为 80W 高压汞灯,光

照距离 10cm.

(2) 紫外光谱测定:

用日立 100-60 型紫外光双光路光度计, 扫描速度 240 毫米/分; 除注明外, 均以甲苯为溶剂。

(3) 分子量测定:

用国产 QX-08 型气相渗透计, 工作温度 50℃, 以甲苯为溶剂。

2 结果与讨论

P(DMS-CO-DPS) 紫外光谱见图 1, 其中 270nm 附近的吸收为共聚物中苯环的吸收, 332nm 附近的吸收为 Si-Si 键的最大吸收。Si-Si 键的这一最大吸收一般解释为 Si 骨架上的 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 不定域 HOMO 与不定域 σ^* 或 $3d_{\text{asi-si}}$ LUMO 之间的轨道转变^[4]。P(DMS-CO-DPS) 在紫外光照射下发生降解的过程中, 该吸收发生了明显的变化(图 2)。

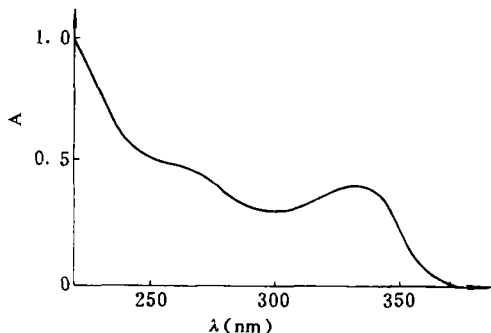


图 1 P(DMS-CO-DPS)的紫外吸收光谱

P(DMS-CO-DPS)分子量 $\bar{M}_n=2300$; 溶剂: THF; 浓度 $C=0.018\text{g/l}$

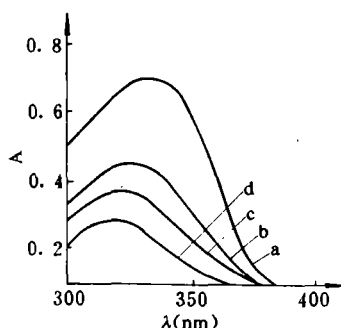


图 2 P(DMS-CO-DPS)在光照过程中的紫外光谱变化

P(DMS-CO-DPS)分子量 $\bar{M}_n=2300$; 浓度 $C=0.021\text{g/l}$; 80W 高压汞灯光照, 光照时间: a, 0 小时; b, 1 小时; c, 2 小时; d, 4 小时

同时考察光降解过程中共聚物的分子量变化及其 Si-Si 键最大紫外吸收的变化, 见图 3 和图 4. 由图可见最大吸收波长及摩尔吸收系数随共聚物分子量的增大而增大, 这表明了共轭效应对 Si-Si 键吸收的影响, 即分子量越大, Si-Si 链越长, 链共轭效应越大, 电子

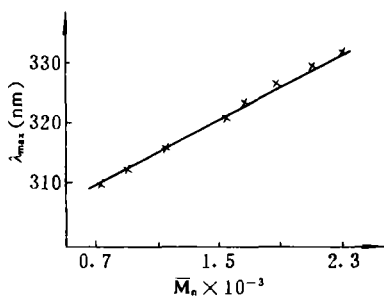


图 3 P(DMS-CO-DPS)最大吸收波长与分子量的关系。

P(DMS-CO-DPS)中的 Ph_2Si 含量为 44.4%mol.

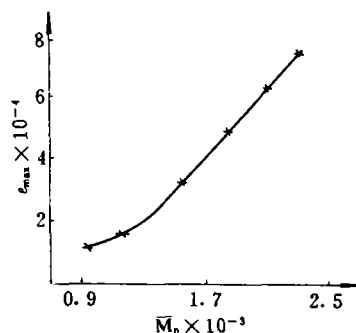


图 4 P(DMS-CO-DPS)最大吸收摩尔吸收系数与分子量的关系。

P(DMS-CO-DPS)中 Ph_2Si 含量为 44.4%mol.

迁移所需的能量越低，故较长波长的紫外光线（能量较低）就可引起电子的迁移^[5]。

上述 P(DMS-CO-DPS) 紫外吸收光谱为低浓度下所测。当在较高浓度(约 $C > 0.03\text{g/l}$) 测量时，我们观察到 P(DMS-CO-DPS) 在 $\lambda = 325\text{nm}$ 处有一位置不变的吸收(图 5)，该吸收在一定浓度范围内随浓度的增大而增大(图 6)。由于这一现象不仅 P(DMS-CO-DPS) 的甲苯溶液，四氢呋喃(THF)溶液，二甲苯溶液会出现，而且纯共聚物的固体薄膜也同样出现（随共聚物薄膜厚度的增加，该吸收出现，并增大），故不存在吸收由介质或介质与共聚物作用引起的可能。

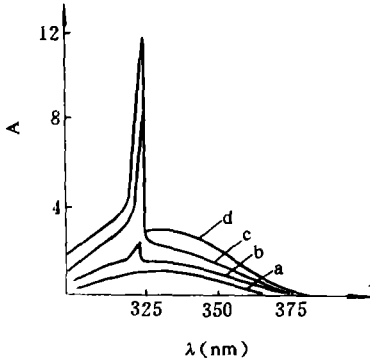


图 5 浓度对 P(DMS-CO-DPS) 紫外光谱的影响
 $\bar{M}_n = 2300$ ；浓度：a, 0.029；b, 0.037；
c, 0.044；d, 0.092(g/l)

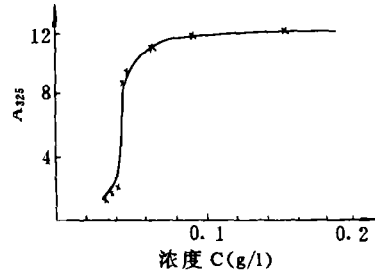


图 6 P(DMS-CO-DPS) 紫外吸收与浓度的关系
 $\bar{M}_n = 2300$

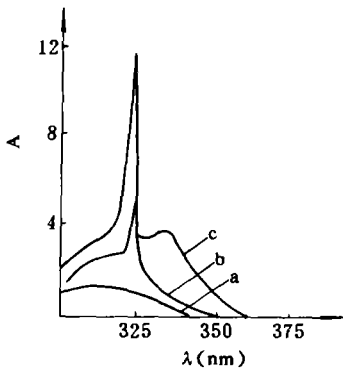


图 7 分子量对 P(DMS-CO-DPS) 紫外光谱的影响
浓度 $C = 4.823\text{g/l}$ ，分子量 \bar{M}_n ：
a, 720；b, 960；c, 2300

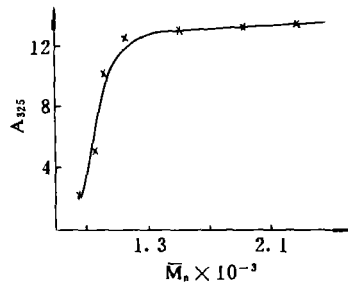


图 8 P(DMS-CO-DPS) 紫外吸收与分子量的关系。
浓度 $c = 4.823\text{g/l}$

同时，我们还观察到，对分子量 \bar{M}_n 不同、浓度相同的 P(DMS-CO-DPS) 溶液， $\lambda = 325\text{nm}$ 处这一吸收的出现，吸收的变化与共聚物的分子量有很大的关系(图 7)。在一定分子量范围内，随分子量的增大，该吸收出现并增大；当分子量达一定值后，吸收随分子

量的增大变缓,与吸收随浓度值后,吸收随分子量的增大变缓,与吸收随浓度变化的规律类似(图8)。由此,吸收不可能是共聚物中某种微量杂质所引起的。

不同分子量下, $\lambda=325\text{nm}$ 处这一吸收与P(DMS-CO-DPS)溶液浓度的关系(图9)表明,在不同分子量下,该吸收出现的临界吸光度 A_{325} 约为2,而当 A_{325} 约为12以后,吸收随浓度的变化便很缓慢;分子量越大,则出现该吸收的临界浓度越低,吸收 A_{325} 随浓度变化的区域越小。

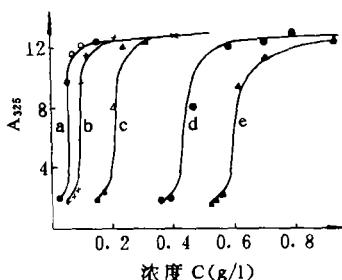


图9 不同分子量P(DMS-CO-DPS)紫外光谱与浓度的关系
分子量 \bar{M}_n : a, 2300; b, 1960;
c, 1530; d, 1220; e, 1160

P(DMS-CO-DPS)在 $\lambda=325\text{nm}$ 处的吸收不符合比尔定律。在高浓度下,吸收对比尔定律的偏离是由于吸光质之间发生作用,改变了吸收成分或激发成分,或两者的分布^[6]。研究结果表明,在 $\lambda=325\text{nm}$ 处的吸收不仅与P(DMS-CO-DPS)的浓度有关,而且也与分子量有关。实际上也就是与共聚物分子在溶液中的形态有关,亦即与分子链之间的缠结有关。当分子量较低时,分子链之间出现缠结的浓度越高,而当分子量较大时,分子链之间出现缠结的浓度越低,因此可以认为 $\lambda=325\text{nm}$ 处的吸收与分子链的缠结程度有关。关于在 $\lambda=325\text{nm}$ 处的吸收峰的归属问题还有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Zhang Xinghua, West R Polym J. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984, 22, 159
- [2] West R, David L D. Djurovich P I, eval. J. Am. Ceram. Soc., 1983, 62, 899
- [3] West R, Miller R D. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1737
- [4] West R, Miller R D. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1983, 21, 823
- [5] 张兴华, West R. 高分子通讯, 1985, (4), 274
- [6] 陈国珍, 黄贤智等. 紫外-可见分光光度法(上). 原子能出版社, 1980

Study of the Spectroscopy of Dimethylsilane-Diphenylsilane Copolymer

Lu Yi Zhang Zhiyi Tan Zilie

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

The UV spectroscopy of dimethylsilane-Diphenylsilane Copolymer has been investigated, and its molecular weight has been related to λ_{max} and ϵ_{max} . It has also been found that there is an absorption occurring at 325nm, when the concentration of the copolymer is higher than 0.03g/l approximately. The absorbance is related to molecular weight and concentration of the copolymer, while the position is unchanged.

Key words Dimethylsilane-Diphenylsilane copolymer, UV spectroscopy