

· 研究简报 ·

聚硅烷高分子对烯类单体的光敏聚合作用*

吉法祥 陈明华 叶明泉

(南京理工大学化工分院高分子材料系, 南京, 邮政编码: 210014)

关键词 聚硅烷高分子、光敏聚合、自由基聚合、光敏引发剂

可溶性聚硅烷高分子(polysilane polymer)是80年代初期才发展起来的一种功能高分子^[1-5]. 有关文献对于聚硅烷高分子的紫外光解及光刻作用有较详细的报道^[6], 然而有关它的光敏引发聚合作用则鲜有报道. 我们研究了聚硅烷高分子对苯乙烯的光敏引发聚合作用及其特点, 这对于开发一类新的高分子光敏剂有重要的意义.

1. 实验方法

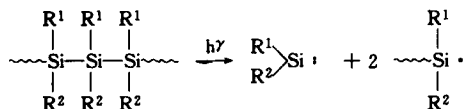
(1)原料及样品 作为光敏引发剂的聚硅烷高分子系采用 Me_2SiCl_2 与 Ph_2SiCl_2 共聚制备, \overline{M}_n 分别为: $11.6 \times 10^4 - 14.7 \times 10^4$ ($D_7 - D_9$) (\overline{M}_w 系采用 GPC 法测定, PS 为标样. 实际分子量的值要大 2—3 倍^[6]). 原料单体苯乙烯为化学纯再经真空精馏.

(2)光敏聚合及测定 将加有 0.5% (wt) 聚硅烷高分子的 10ml 苯乙烯, 充分混合后注入石英玻璃皿中. 玻璃皿距光源距离为 80mm, 受光面积 $43 \times 16\text{mm}$. 光源为二用紫外线分析仪(上海顾村电光仪器厂生产, 波长分 254 nm 和 365 nm 两档), 选用波长 365nm. 聚合反应在室温下的暗室进行. 聚合过程中不断测定聚合速率. 聚合转化速率是通过测定体系的折光指数后再换算成转化率的^[7].

2. 聚硅烷的 UV 光解特性

聚硅烷是一种光敏高分子, 在紫外区有一很强的吸收, 其最大吸收波长 λ_{max} 因分子量和侧基种类的不同而有明显差别. 在 UV 光激发下, 聚硅烷硅链上的 σ 电子, 由 $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ 轨道跃迁至 σ^* 或 $3d_{\text{Si}}$ 轨道^[8], 整个大分子呈现为一大发色团, 并迅速降解为短链分子或小分子. 实验表明随着降解时的分子量减小, UV 吸收的最大波长 λ_{max} 明显地发生兰移(见图 1).

紫外光解时所产生的自由基有硅烯(Silylene)和甲硅基(Silyl)自由基^[9]:



3. UV 光照时间对聚合转化速率 P 的影响

随着光照时间的增加, 聚合转化速率 P% 也不断提高. 在反应初期(6h 内), P% —

* 1992年2月3日收到; 江苏省科委资助项目(89277)

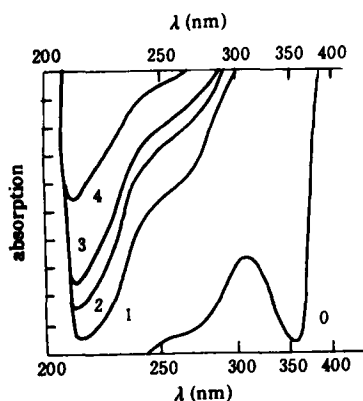


Fig. 1 The UV spectrum of Polysilane irradiated by UV [0] no UV; [1]UV of 2h; [2]UV of 4h; [3]UV of 6h; [4]UV of 8h.

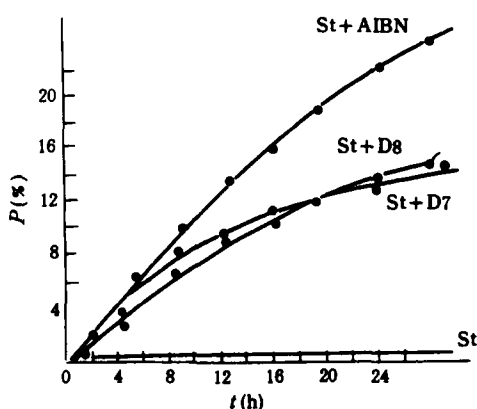


Fig. 2 The effect of initiating time (T) on polymerizing conversion rate (P)

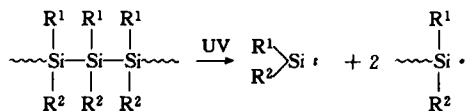
t (h)关系近似直线,并且聚硅烷高分子的引发速率与 AIBN 相当,但在后期则不相同(见图 2)。

相比之下,在苯乙烯中未加任何引发剂的空白试样(St)则没有发生聚合反应。图 2 还反映出:在光引发的中、后期,随着分子量和体系粘度的不断增大,硅聚烷高分子与 AIBN 的引发效果相比,下降较快,这可能是由于硅烷自由基参与了 PS 的封端反应或者大分子自由基更易被高分子链缠结(尤其在本实验没有搅拌的条件下)等原因致使硅烷大分子自由基的浓度和引发活性下降较快。愈到后期,下降愈显著(约 20h 后,PS 的分子量约为 5×10^5)。

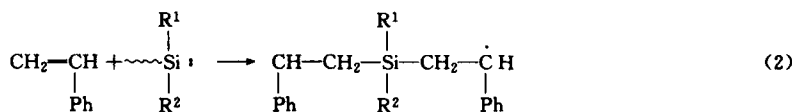
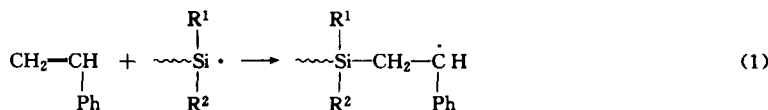
4. 聚硅烷光引发聚合的机理探讨

研究表明,聚硅烷高分子在 UV 作用下所产生的甲硅烷基($R_3Si \cdot$)和硅烯基($R_2Si \cdot$)除按一般的自由基引发烯类单体聚合的历程外,还存在接枝或嵌段反应,这是其主要特点所在。反应机理如下:

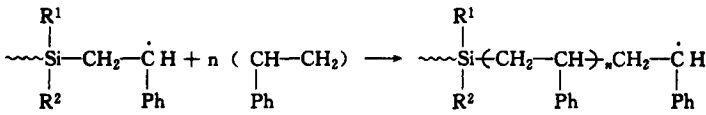
(1)光分解:



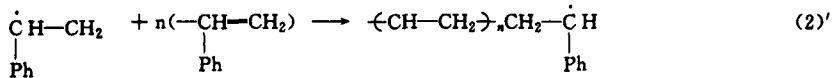
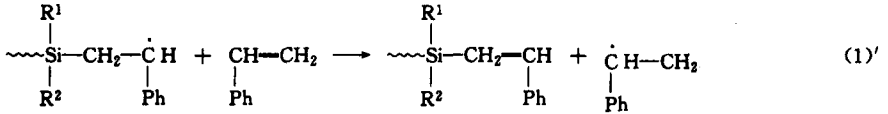
(2)链引发:



(3)链增长:



(4) 链转移:



(5) 链终止

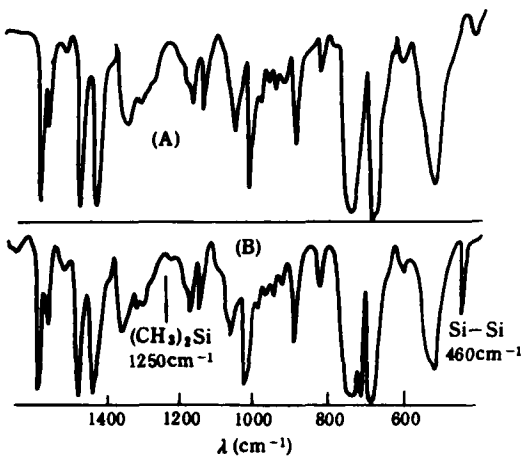
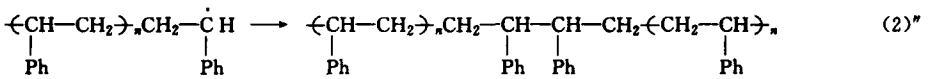
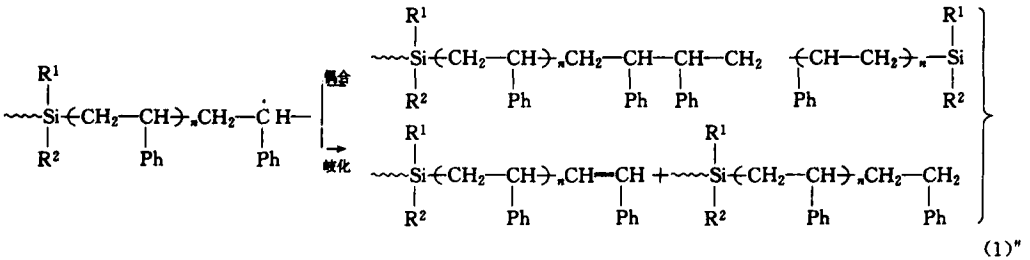


Fig. 3 The IR spectrum of Polymerized sample initiated by Polysilane
 (A) the standard PS
 (B) the Polymerized PS initiated by Polysilane

由于聚硅烷高分子在紫外光解时存在两种自由基,因此有可能存在两种光敏引发聚合机理(上式中分别以(1)、(1)'、(1)''和(2)、(2)'、(2)''式表示).实际上,聚合反应主要按(1)式进行.为证明这点,通过红外进行结构分析.将聚硅烷引发聚合的聚苯乙烯(PS)溶于甲苯后,滴加甲醇使其沉淀析出,再滤除掉溶剂和未反应的聚硅烷,如此重复三次以除尽未反应的聚硅烷.再把纯化的PS配制成甲苯溶液,在玻片上制成薄膜.为了对照,将标准PS(标样)同样也制成薄膜.将两种薄膜进行红外分析.实验表明,由聚硅烷光敏引发聚合的PS膜的IR谱图上存在Si-Si链(460cm⁻¹)和Si-(CH₂)₂峰(1250cm⁻¹)(图3-B),而标准PS膜的谱图则不存在这些峰

(图3-A).

由此可见,聚硅烷高分子引发苯乙烯聚合的历程主要是按(1)式进行的,并且是由硅烷接枝的.即聚硅烷高分子在引发烯类单体聚合的同时还发生接枝(或嵌段)作用.

聚硅烷高分子具有很低的表面张力,对热稳定,还具有光敏性和吸波性等优良物性,

通过接枝改性,可使产物实现某些功能化或其他改性,具有重要的应用价值.

参 考 文 献

- [1] Wesson, J. P., Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 959
- [2] Trujillo, R. E., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 198, C27
- [3] West, R., David, L. D., Djurovich, R. I., Stearley, K. L., Srinivasan, K. S. V., Yu, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7352
- [4] David, L. D., West, R., *US Pat.*, **1982**, 4324901
- [5] West, R., *US Pat.*, **1981**, 4260780
- [6] West, R., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 300, 327
- [7] 南京大学, 高分子化学实验, 高教版, **1985**
- [8] Trefonas, P., Damewood, J. R., West, R., Miller, R. D., *Organometallics*, **1985**, 4, 1318
- [9] Matyjaszewski, K., Chen, Y. L., Kim, H. K., *ACS Symp. Ser.*, **1988**, 360, Chapter 6

THE PHOTOINITIATION STUDIES OF POLYSILANE IN THE POLYMERIZATION OF STYRENE

JI Faxiang, CHEN Minghua, YE Mingquan

(East China Institute of Technology, Nanjing, Post code: 210014)

ABSTRACT

This paper is based on the mechanism of UV photodecomposition of polysilane, utilizing the silane free radical generated from the photodecomposition to initiate the polymerization of monomer styrene. Studies of the influences of initiating time, concentration of polysilane, and UV characteristic absorption wavelength (λ_{max}) of polysilane on the percentage of polymerized conversion, show that polysilane can be characterized as photoinitiator. The percentage of conversion increases with the square root of the concentration of polysilane. The closer the λ_{max} is to the wavelength of source light, the more effective the polymerization is.

Key words Polysilane Polymer, Photoinitiated Polymerization, Free radical Polymerization, Photoinitiator