

# 电子束辐照聚二甲基硅烷的结构分析

熊亮萍, 许云书

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**在室温、真空条件下,利用加速器产生的高能电子束辐照聚二甲基硅烷(PDMS)试样,研究吸收剂量对其结构的影响。通过气相色谱-质谱联用分析可知,辐照过程中产生了少量  $H_2$  和  $CH_4$ ,且  $H_2$  的产率高于  $CH_4$ 。FT-IR、激光拉曼光谱以及 XRD 分析结果表明,经超高剂量(MGy 级)辐照后,聚二甲基硅烷的化学结构未发生明显变化,其晶态结构也未遭破坏。这些结果说明,PDMS 具有异乎寻常的耐辐射性能,这可能归因于其主链上规整 Si-Si 键的  $\sigma$  电子离域运动所形成的  $\sigma$  共轭体系的特殊结构。

**关键词:**聚二甲基硅烷;电子束;辐照;结构分析

中图分类号: TQ264.1; O631.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)05-0404-04

## Structural Analysis of Polydimethylsilane Irradiated by Electron Beam

XIONG Liang-ping, XU Yun-shu

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Polydimethylsilane (PDMS) samples were irradiated by electron beam (EB) in vacuum at room temperature, and the relationship between its structure and absorbed dose was investigated. The result of GC-MS reveals that a small amount of  $H_2$  and  $CH_4$  is released. FT-IR, Raman spectra and XRD curves show that the chemical and crystal structure of PDMS are not changed after irradiated with extremely high dose of several MGy. These results indicate that the radiation tolerance of PDMS is excellent, which might be caused by the delocalized  $\sigma$  electron of the highly ordered Si-Si skeletons.

**Key words:** polydimethylsilane; electron beam; irradiation; structural analysis

早在 1924 年, Kipping 等已合成出聚硅烷衍生物, 但因其难溶难熔、不易加工而未引起人们的注意。直到 1975 年, Yajima 等以聚二甲基硅烷(PDMS)为原料, 通过一系列程序制备出具有优良耐高温性能的 SiC 陶瓷纤维, 对聚硅烷的研究才逐渐引起人们的重视。20 世纪

80 年代初, West 等合成了能够溶解、相对分子质量较大并可成膜、拉丝的聚硅烷, 此后, 人们发现, 聚硅烷具有许多独特的光学、电学及物理学特性, 是一种极有前途的功能高分子材料, 于是, 对聚硅烷的性质及应用研究工作蓬勃发展起来。

目前,对聚硅烷的特性研究主要集中在其光致发光、电致发光、非线性光学性质、光敏特性、热分解转化特性等方面,对其应用研究的领域则包括光电材料(如光导体、电导体、发光二极管等)、陶瓷工业(制备耐高温陶瓷材料)、精细加工(亚微米光刻)、光化学(光引发剂)等<sup>[1-3]</sup>。然而,对于聚硅烷在高压辐射作用下的效应研究,相关的报道还很少<sup>[4]</sup>。

本工作以加速器产生的高能电子束辐照 PDMS 粉末试样,考察吸收剂量对其结构的影响,初步探讨其电子束辐射效应。

## 1 实验部分

### 1.1 电子束辐照实验

将 PDMS 粉末试样置于特制的玻璃瓶中,抽真空(真空度达  $10^{-2}$  Pa),封口后,用 10 MeV 直线电子加速器产生的高能电子束辐照,电子束能量  $E = 8.3$  MeV,平均工作束流  $I = 0.625$  mA,剂量率约为 12.5 kGy/s。辐照后的试样于 150 °C 下保温 1 h 后立即进行退火处理。

### 1.2 分析与测试

辐照过程中产生气体的组成及其含量采用色谱-质谱联用分析仪(气相色谱仪为 HP6890,柱温为 40 °C,检测器温度为 150 °C,载气为 He 气,流速为 21.4 mL/min;质谱仪为 Finnigan MAT95S B-E,使用 70 eV EI 电离)分析。辐照固态产物的化学结构用 Nexus670 Fourier 变换红外光谱仪(KBr 压片法)和 RFS100/S 激光拉曼光谱仪(光源为 Nd:YAG 二级管泵浦激光器,功率为 500 mW,采用拉曼压片方式,扫描范围为  $3\ 500 \sim 60$   $\text{cm}^{-1}$ )分析;其晶相结构用 D/Max-rA 型 X 射线衍射谱仪(Cu-K $\alpha$  辐射、石墨单色器,粉末法,  $2\theta = 10^\circ \sim 36^\circ$ )进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 辐解产生的气体分析

在真空条件下,用电子束辐照 PDMS 粉末,产生气体的组成及其含量随吸收剂量的变化关系示于图 1。

本实验检测到 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 2 种气体。随吸收剂量的增大,H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的产生量逐渐增加,且 H<sub>2</sub> 量增加更快。这说明,辐照过程中部分

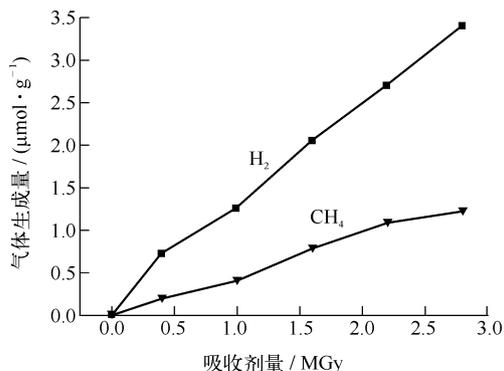


图 1 吸收剂量对产生气体量的影响

Fig. 1 Gas yield vs. absorbed dose

C—H 键和 Si—C 键发生断裂,且 C—H 键断裂的几率比 Si—C 键的大。总体而言,产生的气体量较少,每克样品仅产生  $\mu\text{mol}$  级的气体,与之相对应,断裂的化学键为  $\mu\text{mol}$  级,其断裂几率很小。以本实验中产生气体量最多的实验点为例,每克样品中 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的生成量分别为 3.40 和 1.24  $\mu\text{mol}$ ,由此估算得到断裂的 C—H 键和 Si—C 键分别为 8.04 和 1.24  $\mu\text{mol}$ ,而每克样品中含 Si—C 键约 0.034 mol,含 C—H 键约 0.102 mol,因此,其断裂几率分别为  $7.9 \times 10^{-5}$  和  $3.6 \times 10^{-5}$ 。可见,这些化学键断裂的几率相当小。

### 2.2 辐照固态产物的结构分析

#### 1) 红外光谱与拉曼光谱

红外光谱与拉曼光谱统称为分子振动光谱,它们均反映物质分子的振动和转动特征,但两者又有区别。红外光谱是一吸收光谱,分子在振动过程中偶极矩发生变化产生红外吸收峰;拉曼光谱则是一种散射光谱,由分子在振动过程中极化率发生变化而产生。一般说来,极性基团的振动和分子的非对称性振动使分子的偶极矩发生变化,因而是红外活性的,如强极性基—OH、—C=O、—C—X(卤素)等。反之,非极性基团和分子的全对称振动使分子的极化率发生变化,因而是拉曼活性的,如非极性易极化的基团—C=C—、—N=N—、—S—S—等。

本实验中,PDMS 主链上的 Si—Si 键是非极性的,具有拉曼活性但不显示红外活性,因此,在红外谱图(图 2)上没有 Si—Si 键的吸收峰,但在拉曼光谱图(图 3)上却有较强的吸收,其拉曼位移为  $405$   $\text{cm}^{-1}$ 。

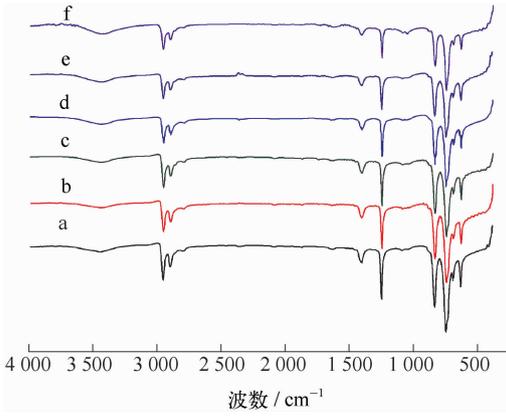


图2 PDMS 辐照前后的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PDMS samples pre- and post-irradiation

a——未辐照;b——0.4 MGy;c——1.0 MGy;  
d——1.6 MGy;e——2.2 MGy;f——2.8 MGy

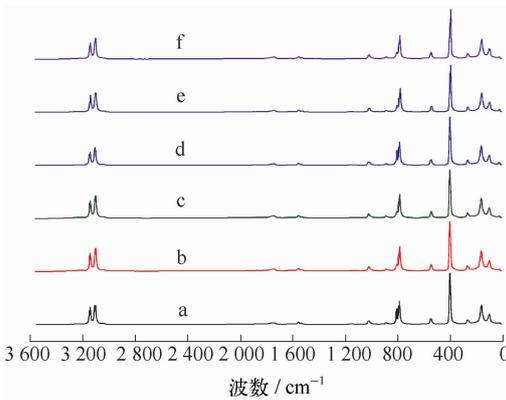


图3 PDMS 辐照前后的激光拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of PDMS samples pre- and post-irradiation

a——未辐照;b——0.4 MGy;c——1.0 MGy;  
d——1.6 MGy;e——2.2 MGy;f——2.8 MGy

在 PDMS 的红外光谱上,  $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为 Si—CH<sub>3</sub> 结构中 Si—C 键的弯曲振动峰;  $830$  和  $739\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于 CH<sub>3</sub> 的平面摇摆振动和 Si—C 键的伸展振动吸收;  $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 Si—CH<sub>3</sub> 结构中 C—H 键的弯曲振动;  $2\ 895$  和  $2\ 953\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动峰。

经电子束辐照后, PDMS 的红外谱图上各吸收峰的位置及强度均无明显变化, 拉曼谱图上键能最低的 Si—Si 键 (Si—Si 键、Si—C 键和 C—H 键的键能分别为  $188.3$ 、 $334.7 \sim 242.7$

和  $414\ \text{kJ/mol}^{[5]}$ ) 的拉曼散射强度也无改变。这说明, 经高剂量 (数 MGy) 的电子束辐照后, PDMS 粉末的化学结构未发生明显变化。

## 2) X 射线衍射曲线

PDMS 的结构高度对称, 导致其结晶度较高。文献[6]指出, PDMS 属于单斜晶系, 晶体结构如图 4 所示, 晶胞参数  $a=0.745\ \text{nm}$ 、 $b=0.724\ \text{nm}$ 、 $c=0.389\ \text{nm}$ 、 $\gamma=67.1^\circ$ 。

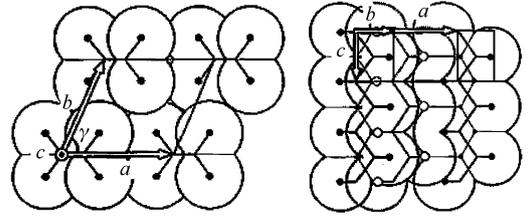


图4 PDMS 的晶体结构示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 4 Sketch map of PDMS crystal structure<sup>[6]</sup>

“Z”字形结构的各顶点代表 Si 原子, 圆形中的黑点则代表 CH<sub>3</sub> 结构的中心

在本实验中, 采用粉末法 X 射线衍射研究了电子束辐照对 PDMS 晶态结构的影响。PDMS 粉末辐照前后的 XRD 曲线示于图 5。由图 5 可见: PDMS 的 XRD 曲线上有很强的衍射峰, 其中,  $2\theta=12.9^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $27.1^\circ$  的衍射峰对应的 Miller 指数分别为 (100)、(010)、(110)、(101)、(111), 这是其结晶度较高的反映; 在接受很高剂量的电子束辐照

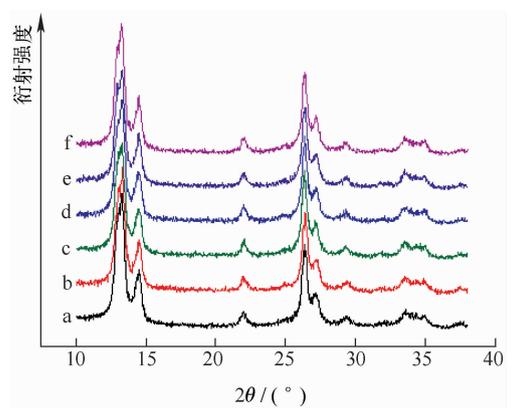


图5 PDMS 辐照前后的 XRD 曲线

Fig. 5 XRD curves of PDMS samples pre- and post-irradiation

a——未辐照;b——0.4 MGy;c——1.0 MGy;  
d——1.6 MGy;e——2.2 MGy;f——2.8 MGy

后,XRD 曲线未出现明显变化,衍射峰的强度依然很高,表明电子束辐照后 PDMS 的晶态结构未遭破坏。

对一般的高分子而言,0.01~0.1 MGy 的辐射剂量足以使之充分交联或降解(在真空条件下,聚乙烯辐射交联的凝胶化剂量  $D_{gel} = 0.015$  MGy;目前认为辐射稳定性最好的聚合物之一的聚苯乙烯,辐照约 0.1 MGy 时已产生凝胶<sup>[7]</sup>)。本实验的结果表明:在真空条件下,经数 MGy 超高剂量的高能电子束辐照后,PDMS 粉末的化学结构及晶态结构未发生改变。这说明,PDMS 是一种耐辐照性能很好的材料,这可能与其特殊结构有关。

### 2.3 PDMS 的特殊结构

PDMS 的主链完全由 Si—Si 键相连而成, Si 原子的 3d 轨道是空轨道, Si—Si 键的  $\sigma$  电子易跃迁形成一大的  $\sigma$  共轭体系。在此共轭体系内,  $\sigma$  电子沿着主链广泛离域(图 6)。正是这种特殊的电子结构赋予了 PDMS 许多独特的光电性质。本实验中, PDMS 良好的耐辐照性能也由这种结构所决定。

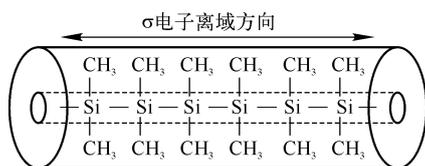


图 6 PDMS 的主链结构

Fig. 6 Structure of PDMS main chain

从键能数据看, Si—Si 键最易断裂。但从本实验结果看, Si—Si 键反而是最稳定的。这可能是因 Si—Si 键的  $\sigma$  电子沿着主链非定域运动, 在辐照过程中电子吸收的能量被分散在整个共轭体系内, 不能作用于某一特定的 Si—Si 键而使其断裂。因此, 超高剂量的电子束辐射并未使 PDMS 的结构发生明显改变。这种推测有待于进一步实验验证。

### 3 结论

在室温、真空条件下, PDMS 具有良好的耐

辐照性能。在接受超高剂量高能电子束辐照过程中虽有少量  $H_2$  和  $CH_4$  产生, 但其化学结构和晶态结构均无明显变化, 这可能是其 Si—Si 主链上  $\sigma$  电子共轭的特殊结构造成的一种特殊结果。

这种特殊的结构单元有可能作为新型耐辐照材料的设计基础, 在相关领域得到应用。但目前的研究工作刚刚起步, 在辐照气氛、温度、高能粒子种类等因素对其辐射效应的影响以及辐射过程中所发生的微观变化等方面存在许多值得探讨的问题, 进一步的研究工作正在进行之中。

### 参考文献:

- [1] 李效东, 邢欣, 冯春祥, 等. 新型功能聚硅烷的研究进展[J]. 材料研究学报, 2002, 16(4): 337-343.  
LI Xiaodong, XING Xin, FENG Chunxiang, et al. Progress on polysilanes as new functional polymer materials[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(4): 337-343(in Chinese).
- [2] ELANGO VAN M, MUTHUKUMARAN A, KULANDAINATHAN M A. Comparison of solid state studies and electrochemical behavior of poly(dimethylsilane) and poly(dimethylstannum) film electrodes[J]. Mater Let, 2006, 60: 1 099-1 105.
- [3] CHIH-LUNG C, DAH-SHYANG T. Permeation properties of microporous membranes prepared via coating of evaporated polydimethylsilane[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 237: 163-165.
- [4] SHU S, SEICHI T, KENKICHI I, et al. Observation of silyl radical in  $\gamma$ -radiolysis of solid poly (dimethylsilane)[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1996, 47(2): 217-219.
- [5] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000:45.
- [6] FURUKAWA S. Molecular structure and packing of organopolysilanes[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 611: 36-39.
- [7] 张志成, 葛学武, 张曼维. 高分子辐射化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000:106-146.