

УДК 541(64+14):547.1'128

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИСИЛАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ- И ВИДИМОГО СВЕТА<sup>1</sup>

© 1995 г. Т. А. Ларина\*, Э. Е. Сайд-Галиев\*, И. И. Твердохлебова\*,  
В. В. Меньшов\*\*, С. А. Башкирова\*\*\*, В. В. Иванов\*\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
117913 Москва, Ленинский пр., 47

\*\*\*Государственный научно-исследовательский институт химической технологии  
элементоорганических соединений  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 10.03.94 г.

Изучено влияние УФ- и видимого света на свойства растворов сополимера поли[метилциклогексил-со-метил(β- trimетилсилил)этил]силана (при молярном соотношении звеньев 3 : 2 соответственно), а также растворов гомополимера полиметилфенилсилана. Показано, что воздействие УФ-света вызывает фотодеструкцию основной цепи полисиланов. Получена корреляционная зависимость между молекулярной массой полимеров и длиной волны максимума поглощения в УФ-спектре, которая позволяет определить размеры сопряженного участка цепи для композиционно-однородного сополимера данного состава. На основании зависимостей  $\lg[\eta]-\lg M$ , полученных для фракций полиметилфенилсилана и для нефракционированных образцов, установлено, что в результате длительного воздействия видимого света на растворы полисиланов макромолекулы последних разветвляются.

Полисиланы – новый класс полимерных материалов, основная цепь которых состоит из атомов кремния. Они привлекли к себе внимание благодаря своим необычным свойствам [1, 2]. Полисиланы поглощают УФ-свет вплоть до 400 нм как в твердом состоянии, так и в растворе. Их светочувствительность и спектральная область поглощения определяются рядом факторов, таких, как конформация цепи, тип боковых заместителей, молекулярная масса полимера. Способность полисиланов поглощать УФ-свет открывает широкие возможности для их практического использования. Наиболее перспективным считается использование полисиланов в качестве фоторезистов в микроэлектронике, фотоинициаторов в процессах полимеризации, материалов для нелинейной оптики, а также кремний-карбидной керамики [2].

Большинство опубликованных работ посвящено изучению поведения полисиланов в твердой фазе и явлению термохромизма как в твердом состоянии, так и в растворе [2]. Гидродинамические и конформационные свойства растворов полисиланов изучены в меньшей степени. Достаточно детально исследованы они для полидигексил- и полифенилгексилсилана [3 - 5]. Недавно [6] нами был получен новый сополимер – поли[метилцик-

логексил-со-метил(β- trimетилсилил)этил]силан. Предварительный анализ показал, что сополимер обладает высокой светочувствительностью и удачным сочетанием растворимости с хорошими механическими и адгезионными свойствами.

Настоящая статья посвящена исследованию природы фотохимических превращений сополимера по изменению спектральных, гидродинамических и молекулярно-массовых характеристик после воздействия УФ- и видимого (естественного) света. Для более детального исследования влияния видимого света на растворы полисилана в качестве объекта исследования был также использован гомополимерный полиметилфенилсилан (ПМФС).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер получали по методике [6]. Гомополимеры ПМФС синтезировали из метилфенилдихлорсилана в присутствии металлического натрия при температуре 172°C в декане в течение 30 - 240 мин. Фотохимические исследования проводили как в растворе, так и в твердой фазе. Образцы облучали с помощью ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, снабженной тубусом с конденсором, водяным и оптическими фильтрами и объективом. Интенсивность облучения измеряли с помощью актинометра Хатчарда-Паркера [7]. Рабочую длину волны  $\lambda = 313$  нм выделяли фильтрами УФС-5 и ЖС-3. Интенсив-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5542).

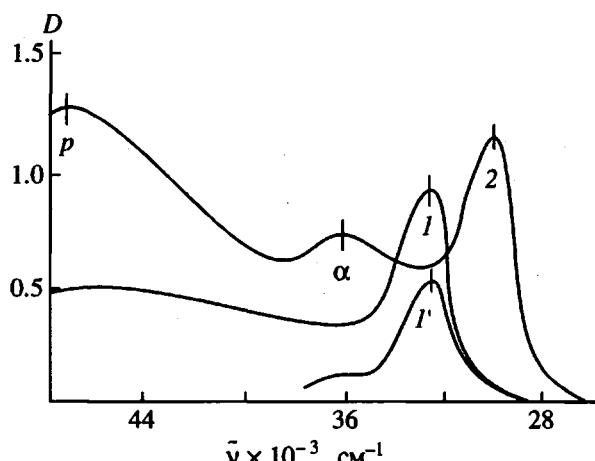


Рис. 1. УФ-спектры сополимера в пленке (1), в растворе (1') и ПМФС в пленке (2).

нность падающего на раствор света  $I_0^{313} = 4.71 \times 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup>с. Облучение вели в кварцевом реакторе толщиной 1.5 см и объемом 6 см<sup>3</sup>, продуваемом сухим аргоном, либо в кварцевых спектроскопических кюветах. Для твердофазных исследований использовали пленки толщиной 0.1 - 0.25 мкм на кварцевых подложках, полученные методом полива толуольного раствора. УФ-спектры снимали на приборе "Specord UV-VIS". Так как растворы с концентрацией 6.0 г/л поглощают 99% света при толщине слоя 0.07 мкм, во избежание получения "мертвого объема" раствор перемешивали сухим аргоном с постоянной скоростью пропускания. Для одновременного определения  $\bar{M}_n$  и  $\lambda_{\max}$  отбирали пробу, разбавляли до спектральной концентрации и снимали УФ-спектр.

Определение квантового выхода  $\phi$  по числу разрывов главной цепи требовало точного измерения поглощенного света. Поэтому облучение

Таблица 1. Влияние УФ-света на вязкостные и молекулярно-массовые характеристики\* сополимера ( $\lambda = 313$  нм,  $c = 6.0$  г/л)

| Время облучения, мин | $[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ |
|----------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 0                    | 3.0                           | 629.7                      | 386.0                      | 1.64                    |
| 5                    | -                             | 385.9                      | 63.0                       | 6.10                    |
| 10                   | 0.78                          | 122.3                      | 39.1                       | 3.10                    |
| 15                   | -                             | 105.8                      | 35.4                       | 2.98                    |
| 25                   | 0.16                          | 86.8                       | 20.1                       | 4.30                    |
| 35                   | -                             | 56.3                       | 15.6                       | 3.60                    |
| 50                   | -                             | 32.0                       | 10.0                       | 3.18                    |
| 52                   | -                             | 18.1                       | 7.6                        | 2.40                    |
| 90                   | 0.03                          | 18.7                       | 8.1                        | 2.30                    |

\* Определены методом ГПХ.

полимера для определения  $\phi$  вели в более разбавленном растворе с концентрацией  $4.8 \times 10^{-2}$  г/л ( $3.6 \times 10^{-4}$  моль/л) в спектроскопической кювете с длиной оптического пути 0.499 см. Поглощение света  $\Pi = 95.2\%$ . Объем облучаемого раствора 1 см<sup>3</sup>.

$\bar{M}_n$  измеряли методом парофазной осмосетрии ("Wescan", толуол, 47°C).  $\bar{M}_w$  измеряли методом углового рассеяния света на приборе фирмы "Fica" в толуоле,  $dn/dc = 0.15$ .

Расчет ММ звена сополимера находили по формуле:  $M_{01}\gamma + M_{02}\gamma = M_0$ , где  $M_{01}, M_{02}, M_0$  – молекулярная масса звена гомополимеров полиметилциклогексилсилина, полиметил(β- trimethylsilyl)-этилсилина и сополимера соответственно;  $\gamma$  – относительная доля звеньев каждого типа в сополимере по данным ПМР. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Уббелоде в толуоле при 25°C.

Кривые распределения по молекулярным массам получены методом ГПХ на приборе фирмы "Bruker", растворитель – толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, сорбент – полистирольные гели, RI – детектор, расчет проведен по ПС-стандартам.

Фракционирование проводили по стандартным методикам в системе бензол–растворитель, изопропиловый спирт–осадитель. Все работы выполняли в условиях затемнения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, полисиланы являются светочувствительными полимерами. Этот факт представляется очень интересным, так как полисиланы не содержат ни двойных связей, ни каких-либо хромофорных групп. Такие полимеры характеризуются как σ-сопряженные в противоположность π-сопряженным. В имеющейся на сегодняшний день литературе поглощение света полисиланами описывают как σ → σ\*-переход в цепи атомов кремния и связывают с конформацией цепей, полагая, что она соответствует конформации плоского транс-зигзага [2, 8]. На рис. 1 приведены спектры исследованных нами сополимера и ПМФС. Как видно, УФ-спектр сополимера в толуоле имеет только один явно выраженный максимум с длиной волны  $\lambda = 308$  нм в растворе и 303 нм в пленке, что характерно для полисилановой цепи и идентифицируется как σ → σ\*-переход в цепи атомов кремния [2]. Для ПМФС наблюдали σ → σ\*-переход с  $\lambda = 334$  нм, а также α- и  $p$ -полосы бензольного кольца. Как следует из рис. 2, УФ-облучение вызывает быстрый распад основной полосы поглощения сополимера. Чтобы определить, отражает ли этот распад деструктивный процесс, мы, облучая растворы сополимера ( $c = 6.0$  г/л), отбирали пробы и исследовали их методом ГПХ и вискозиметрии (табл. 1).

Одновременное падение ММ и  $[\eta]$ , а также увеличение полидисперсности свидетельствует о быстрой деструкции под действием УФ-света ( $\lambda = 313$  нм) вплоть до олигомеров. Уже через 10 мин облучения раствора ММ уменьшается в несколько раз. Таким образом, под действием УФ-света происходит резкое падение ММ за счет разрывов основной цепи полисилана.

Фундаментальной характеристикой фотодеструкции является квантовый выход разрывов главной цепи. Квантовый выход числа разрывов цепи сополимера рассчитывали по уравнению [9]

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + \frac{M_0 \phi I_a t}{m N},$$

где  $\bar{x}_{n_0}$  и  $\bar{x}_n$  – среднечисленные степени полимеризации облученного и исходного полимера;  $m$  – масса полимера, г;  $M_0$  – масса мономерного звена;  $N$  – число Авогадро;  $\phi$  – квантовый выход разрывов;  $I_a$  – интенсивность поглощенного света ( $I_a = I_0 \times \Pi$ );  $t$  – время, с. Решая это уравнение в координатах  $1/\bar{x}_n - t$  (рис. 3), нашли, что  $\phi = 0.59$ . Это относительно высокий квантовый выход по сравнению с другими полимерами [9]. Например, найденный нами  $\phi$  полистирола, полученного термической полимеризацией при тех же условиях облучения, равен 0.095, т.е. в ~6 раз меньше, чем у сополимера. Светочувствительность гомополимерного полиметилциклогексисилана в 1.34 раза выше по нашим данным, чем у сополимера. Следовательно, квантовый выход у этого гомополимера составляет  $0.59 \times 1.34 = 0.8$ . Это на 33% меньше величины, приведенной в литературе [2], однако совпадение можно считать вполне удовлетворительным, принимая во внимание сложность учета всех параметров эксперимента. Светочувствительность определяли по начальной скорости уменьшения максимума поглощения  $\lambda_{308}$  в УФ-спектрах  $d(D_0/D)/dt$ , где  $D_0$  – оптическая плотность исходного сополимера,  $D$  – сополимер, облученного в течение времени  $t$ .

Интересное явление, отмеченное при деструкции полимера, заключается в том, что одновременно с уменьшением оптической плотности в максимуме поглощения происходит смещение  $\lambda_{max}$  в коротковолновую область ("голубой" или гипсохромный сдвиг). Это связано с конформационным строением цепи полисилана и прямо влияет на фотохимию полимера. Наиболее энергетически выгодная конформация полисилана – плоский *транс*-зигзаг. Эта конформация сохраняется не только в твердой фазе (до 42°C), но и в растворе [10]. "Голубой" сдвиг  $\lambda_{max}$  при деструкции, по нашим и литературным данным [10], связан с уменьшением длины участка, имеющего конформацию плоского *транс*-зигзага вследствие понижения ММ. Это приводит к уменьшению длины сопряженного участка и соответственно энергия

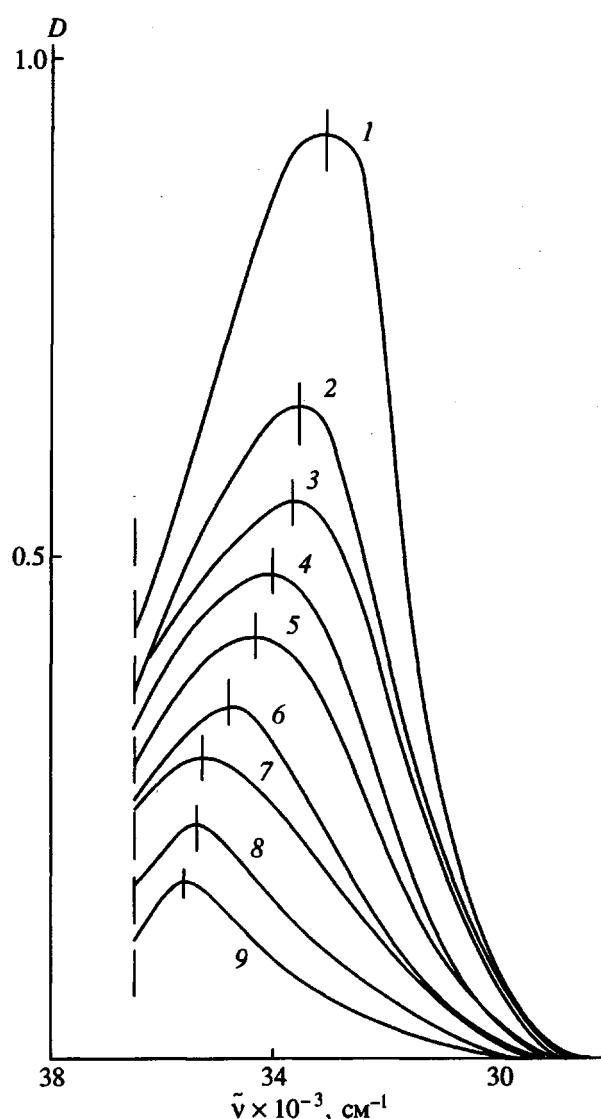


Рис. 2. Уменьшение максимума поглощения в УФ-спектре раствора сополимера при облучении светом лампы ДРШ-250. Время облучения: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 45, 5 – 71, 6 – 107, 7 – 153, 8 – 223, 9 – 337 с ( $\lambda = 313$  нм,  $c = 6$  г/л, длина оптического пути 1.5 см, перемешивание аргоном с постоянной скоростью).

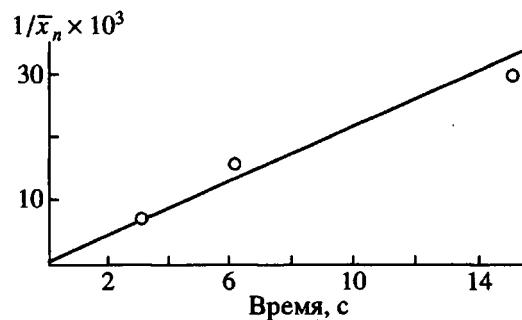


Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{x}_n$  – время облучения для сополимера ( $c = 0.048$  г/л,  $\lambda = 313$  нм, кварцевая кювета толщиной 0.499 см, без перемешивания).

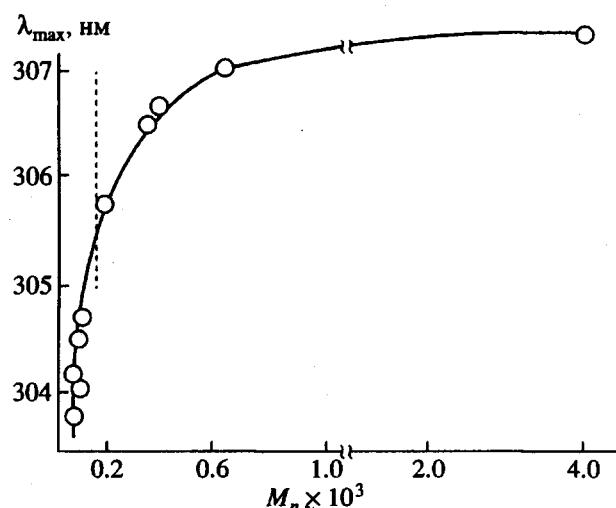


Рис. 4. Корреляционная зависимость  $\bar{M}_n - \lambda_{max}$  для сополимера.

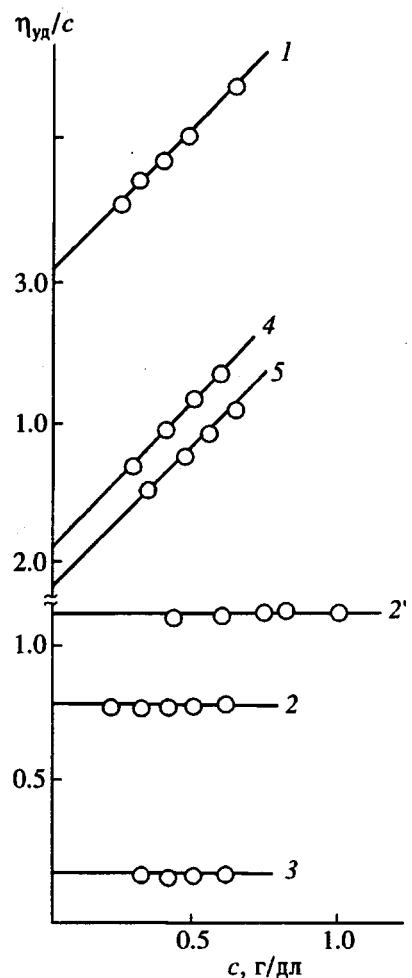


Рис. 5. Зависимость  $\eta_{уд}/c - c$  от времени облучения раствора сополимера УФ-светом при различных временах облучения,  $c = 6$  г/л. 1 - 3 - время 0, 10 и 30 мин соответственно; 2' - 10 мин облучения,  $c = 10$  г/л; 4 - 5 - воздействие видимым светом в течение 2 и 5 сут.

перехода  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  в главной цепи атомов кремния возрастает.

Полученная нами корреляционная зависимость  $\bar{M}_n - \lambda_{max}$  (рис. 4) позволяет приблизительно определить размеры сопряженного участка цепи сополимера данного состава. Из рисунка видно, что явная зависимость появляется лишь при  $\bar{M}_n \approx 7 \times 10^3$ , что соответствует  $\bar{x}_n \approx 50$ .

Представляется интересным тот экспериментальный факт, что уменьшение  $[\eta]$  при облучении УФ-светом с  $\lambda_{313}$  сопровождается резким уменьшением константы Хаггинаса ( $k_X = \operatorname{tg}\alpha/[\eta]$ ), (рис. 5, прямые 1 - 3). Необходимо отметить, что  $k_X$  близка к нулю при еще достаточно высоких значениях  $[\eta]$ . В то же время воздействие видимого света на растворы сополимера в течение 5 сут ( $c = 6.0$  г/л) вызывает примерно такое же падение  $[\eta]$ , как облучение раствора УФ-светом в течение 10 мин. Однако  $k_X$  в этом случае меняется очень незначительно (рис. 5, прямые 4, 5). Можно предположить, что воздействие УФ- и видимого света на растворы полисилана вызывают фотохимические процессы, приводящие к различным конформационным изменениям. Подтверждением такого предположения являются результаты фракционирования ПМФС, проведенного как в условиях воздействия видимого света, так и в условиях, значительно ограничивающих его воздействие (табл. 2 - 4).

На рис. 6 (прямые 1 и 2) представлены зависимости  $\lg[\eta] - \lg M$ , полученные по данным этих фракционирований (табл. 3, 4), а также аналогичные зависимости, построенные для ряда нефракционированных ПМФС (рис. 6, прямая 3), не подвергавшихся длительному воздействию света (табл. 2). Из полученных зависимостей видно, что длительное воздействие видимого света (несколько суток) на растворы полисилана в отличие от УФ-света вызывает процессы ветвления, а не деструкции. Об этом свидетельствует величина  $a < 0.5$  для фракций, полученных на свету

$$[\eta] = 1.848 \times 10^{-3} \times M^{0.44} \quad (\text{толуол}, 25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 1.270 \times 10^{-3} \times M^{0.47} \quad (\text{диоксан}, 25^\circ\text{C}),$$

а также увеличение значений  $\bar{M}_w =$  до  $35 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  до 3.9 и падение  $[\eta]$  исходного ПМФС до 0.07 дл/г из данных фракционирования по сравнению с независимыми измерениями нефракционированного полимера (табл. 3). Кроме того, некоторые фракции содержали незначительное количество нерастворимого продукта.

Зависимость  $\lg[\eta] - \lg M$  для нефракционированного ПМФС построена в качестве эталонной, так как именно эти образцы в наименьшей степени подвергались воздействию света. Мы полага-

ли, что для сравнения величин показателя  $a$  такое построение правомочно, поскольку полидисперсность существенно влияет только на величину  $K_0$  в уравнениях (1). Установлено, что даже при ограниченном воздействии света в процессе фракционирования уже через 4 сут начинаются фотохимические процессы ветвления (фракция 4 на рис. 6 (прямая 2) отклоняется от линейной зависимости, фракция 5 нерастворима). Достаточно высокое по сравнению с литературными данными значение параметра  $a = 0.8$  (прямые 3 и 2), вероятно, связано с низкой молекулярной массой ПМФС, так как при повышенной жесткости цепи полисилана в этом случае не может реализоваться конформация гауссова непроницаемого клубка. ПМФС выбран для такого эксперимента, поскольку он является гомополимером. Это исключает композиционную неоднородность фракций по составу, что возможно в случае сополимера.

Для характеристики сополимера было также проведено деление на фракции в условиях, ограничивающих воздействие света. Однако из-за сложности полного исключения воздействия света при длительном фракционировании было получено только три фракции. Поэтому дана ориентировочная оценка параметра  $a$  в уравнении (1) (рис. 6, прямая 4). Так как данный полимер очень высокомолекулярный (табл. 1), ММ фракций измерены методом углового рассеяния света,  $\bar{M}_w$  рассчитаны из диаграмм Зимма. Диаграммы имеют классический характер. Отсутствие искривлений дает основание предполагать, что эти фракции сохранили линейное строение. Величина параметра  $a$ , равная 0.63, достаточно хорошо согласуется с результатами работы [8], получен-

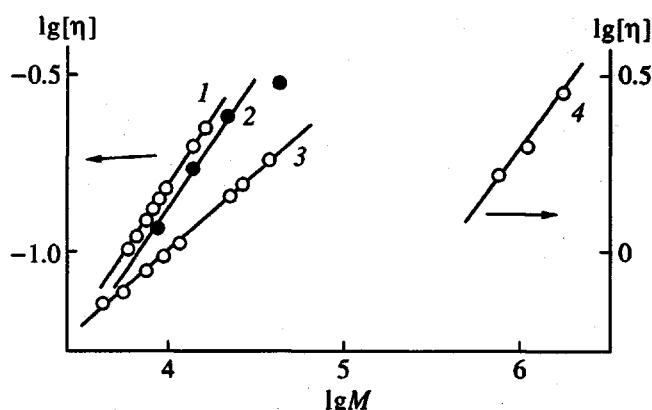


Рис. 6. Зависимость  $\lg[\eta]-\lg M$  для ПМФС. 1 – нефракционированные образцы; 2 – фракционирование при ограниченном воздействии света; 3 – фракционирование на свету; 4 – сополимер.

ными для полидигексил- и полифенилгексилсиленов. Эти данные свидетельствуют о том, что при высоких ММ ( $10^6$ ) изученный нами сополимер, как и полисиланы, исследованные другими авторами, имеют, несмотря на сравнительно высокую жесткость цепи, конформацию гауссова непроницаемого клубка.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: воздействие УФ-света на растворы полисиланов вызывает преимущественно процессы фотодеструкции; длительное воздействие видимого света ( $\lambda > 330$  нм) вызывает фотохимические процессы ветвления и последующего сшивания; сопряженный участок цепи сополимера включает приблизительно 50 мономерных звеньев.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики нефракционированных ПМФС

| Образец, № | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
|------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1          | 6.27                       | –                          | 0.11                          | –                     |
| 2          | 7.28                       | –                          | 0.12                          | –                     |
| 3          | 7.54                       | –                          | 0.13                          | –                     |
| 4          | 8.40                       | 22.7                       | 0.13                          | 2.7                   |
| 5          | 8.70                       | 19.6                       | 0.14                          | 2.2                   |
| 6          | 8.96                       | 23.0                       | 0.13                          | 2.7                   |
| 7          | 10.00                      | –                          | 0.15                          | –                     |
| 8          | 12.00                      | –                          | 0.19                          | –                     |

Таблица 3. Молекулярные и вязкостные параметры фракций ПМФС, полученных на свету

| Фракция, №           | $[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ |
|----------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Нефракционированный* | 0.14                          | 8.70                       | 19.6                       |
| 1                    | 0.04                          | 1.30                       | –                          |
| 2                    | 0.07                          | 3.97                       | –                          |
| 3                    | 0.08                          | 5.20                       | –                          |
| 4                    | 0.09                          | 7.16                       | 7.6                        |
| 5                    | 0.09                          | 8.70                       | –                          |
| 6                    | 0.10                          | 9.43                       | –                          |
| 7                    | 0.11                          | 10.92                      | –                          |
| 8                    | 0.11                          | 11.49                      | 15.0                       |
| 9                    | 0.15                          | 21.80                      | –                          |
| 10                   | 0.16                          | 24.30                      | –                          |
| 11                   | 0.18                          | 36.40**                    | –                          |
| 12                   | 0.24                          | 61.70**                    | –                          |

\*  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.0$  (ГПХ).

\*\* Рассчитано по уравнению Марка–Куна–Хаувинка.

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые и вязкостные характеристики фракций ПМФС, полученных при ограничении воздействия света

| Фракция, №          | $[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ |
|---------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Нефракционированный | 0.14                          | 8.70                       |
| 1                   | 0.12                          | 8.18                       |
| 2                   | 0.18                          | 12.60                      |
| 3                   | 0.25                          | 23.63                      |
| 4                   | 0.30                          | 29.00                      |
| 5                   | Не растворяется               |                            |

Авторы благодарят сотрудников Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН В.В. Дементьева и Т.М. Ежову за предоставление образцов ПМФС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- West R., David L.D., Djurovich P.I., Stearley K.L., Sriniv K.S.V., Yu H. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 24. P. 7352.
- Miller R.D., Michl J. // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 6. P. 1354.
- Shukla P., Cotts P., Miller R.D., Russel T., Smith B.A., Wallraff G.M., Baier M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5606.
- Cotts P.M., Ferline S., Dagli G., Pearson D.S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 25. P. 6730.
- Cotts P.M. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 234.
- Твердохлебова И.И., Иванов В.В., Башкирова С.А., Чернышев Е.А., Меньшов В.М., Суткевич О.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1424.
- Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
- Лейтес Л.А., Дементьев В.В., Букалов С.С., Ядрицева Т.С., Мохов М.К., Фрунзе Т.М. // Изв. АН СССР. 1989. № 12. С. 2869.
- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
- Shilling F.C., Bovey F.A., Lovering A.J., Zeigler J.M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2660.

## Photochemical Transformations of Polysilanes upon UV and Visible Light Irradiation

T. A. Larina\*, E. E. Said-Galiev\*, I. I. Tverdokhlebova\*,  
V. V. Men'shov\*\*, S. A. Bashkirova\*\*\*, and V. V. Ivanov\*\*\*

\* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

\*\* Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

\*\*\* Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

**Abstract** – The effect of UV and visible light on the properties of solutions of copolymer, poly[methylcyclohexyl-co-methyl( $\beta$ -trimethylsilyl)ethyl]silane (the molar ratio of monomers of 3 : 2) and homopolymer, poly-methylphenylsilane, is studied. It is shown that UV irradiation causes photodegradation of the backbone chain of the polysilanes. The correlation between molecular mass of the polymers and the wavelength of absorption maximum in UV spectrum is noticed. This correlation provides possibility to determine the length of a conjugated segment of constant composition in a copolymer of given composition. On the basis of  $\lg[\eta] - \lg M$  dependences obtained on fractions of polymethylphenylsilane and unfractionated samples it was found that, upon long-time exposure of solutions of polysilanes to visible light, their macromolecules become branched.