

·研究简报·

氨基氮杂环荧光分子改性苯乙烯马来酸酐共聚物的研究*

夏 平² 黄 卫¹ 王康成² 高 超¹ 颜德岳^{1**}

(¹ 上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

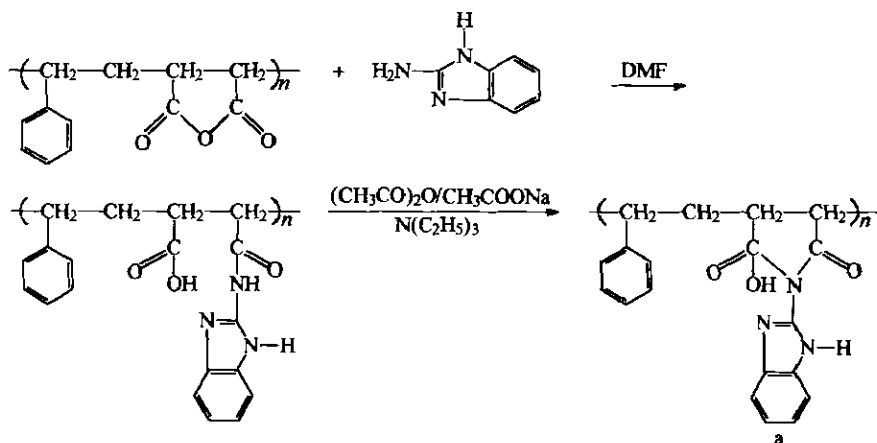
(² 湖州师范学院化学系 湖州 313000)

关键词 SMA, 化学改性, 氨基氮杂环荧光小分子, 荧光聚合物

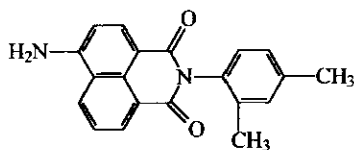
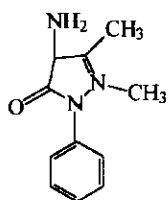
荧光高分子材料, 由于其独特光学性质, 成为功能高分子研究热点^[1-3]. 一般而言, 荧光聚合物的合成有两种方法, 一是首先合成荧光单体, 然后与其他适宜单体聚合, 得到荧光聚合物, 然而荧光单体结构复杂, 提纯困难, 难以获得高分子量、成膜性能好的聚合物^[4]; 另一种方法是通过官能团的反应, 用荧光物质对聚合物进行化学改性来制备^[5,6]. 苯乙烯/马来酸酐共聚物(SMA)是一类成本低廉, 性能良好的商品化聚合物材料, 主链中含有具有反应性能的酸酐基团, 这就使通过化学改性制备荧光聚合物成为可能. 本文通过 2-氨基苯并咪唑(1), 4-氨基安替吡啉(2), 4-氨基-N-2,4-二甲苯基-1,8 萘酰亚胺(3)等荧光小分子, 在 DMF 中与 SMA 反应, 制得了聚苯乙烯马来酰亚胺(SMI). 其不仅保持了 SMA 原有良好性能, 而且由

于生成了酰亚胺环, 使聚合物耐热性提高, 并获得了荧光特性, 是一种颇有应用前景的功能高分子材料.

本文所用苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)为上海高桥化工厂产品(其中马来酸酐含量为 16wt%). 荧光聚合物的具体制备过程为: 100 mL 反应瓶中加入 SMA 1.56 g, 化合物(1) 0.5 g 和 20 mL DMF, 并充 N₂ 气保护, 置于悬臂式振荡机恒温油浴中振荡反应. 室温下反应 3 h 后, 用注射器加入 0.6 mL 乙酸酐, 5 mL 乙酸钠 DMF 溶液和 0.3 mL 三乙胺后, 升温到 75℃ 继续振荡反应 3.5 h. 冷却后用 10 倍量的甲醇沉淀得聚合物(a), 过滤后, 聚合物(a)用甲醇反复洗涤至滤液中检测不到荧光小分子(1)的紫外吸收为止, 65℃ 下真空干燥至恒重, 聚合物(b)、(c)合成过程同(a), 合成反应原理如下:



荧光小分子(2)、(3)的结构式如下:



聚合物分子量采用 PE Series 200 凝胶色谱仪测定,四氢呋喃作溶剂;聚合物玻璃化转变温度 T_g 采用 PE Pyris-1 (DSC) 测试仪,升温速率 20 K/min,测试范围 50℃ 到 350℃. 聚合物红外光谱采用 PE FT/IR 红外光谱仪,通过在 KBr 晶片上涂膜,烘干后测定;此外,采用 PE LS50B 荧光光谱仪测定聚合物溶液的荧光光谱,激发狭缝宽度为 5 nm,发射狭缝宽度为 3 nm,光谱测试所用溶剂,经光谱检测在本实验条件下均无杂质的干扰.

图 1 为荧光聚合物和 SMA 红外光谱图. 比较 SMA 和荧光聚合物红外图谱,荧光聚合物在波数 1722 处出现了新的吸收峰,此为马来酰亚胺环上的羰基伸缩振动特征峰,表明荧光小分子的氨基与 SMA 中酸酐基发生反应,生成了苯乙烯/马来酰亚胺共聚物. 此外,在波数 3300 ~ 3500 附近未见吸收峰,表明荧光聚合物中没有未反应含氨基的荧光小分子和没有闭环的酰胺酸存在,说明 SMA 化学改性较为成功.

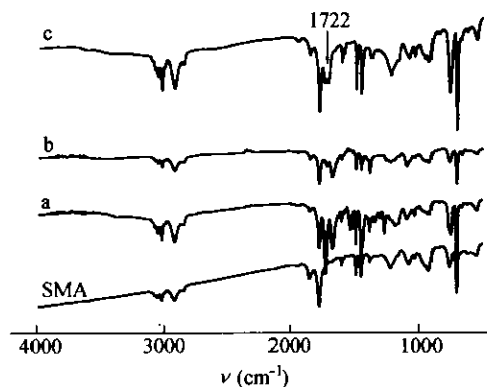


Fig. 1 FT-IR spectra of fluorescent polymers (a, b, c) and SMA

SMA 与荧光聚合物的分子量、玻璃化转变温度列于表 1 中. 从表中数据可以看出,在 SMA 化学改性过程中,聚合物分子量有所降低,这可能是改性过程中,由于溶剂作用和加热等使聚合物发生部分降解;但是聚合物的玻璃化转变温度反而有所提高,这主要是反应后形成的马来酰亚胺环,使聚合物链刚性增强,也使整个聚合物的热稳定

性提高.

Table 1 The molecular weights and glass transition temperatures of the fluorescent polymers

Sample	M_n	M_w	M_w/M_n	T_g (°C)
SMA	37863	63233	1.671	133.5
a	29704	93080	3.134	161.9
b	19869	35475	1.785	157.4
c	18965	35869	1.871	150.8

聚合物(a)、(b)、(c)均具有荧光性能,它们的紫外吸收光谱和荧光发射谱如图 2 和图 3 所示.

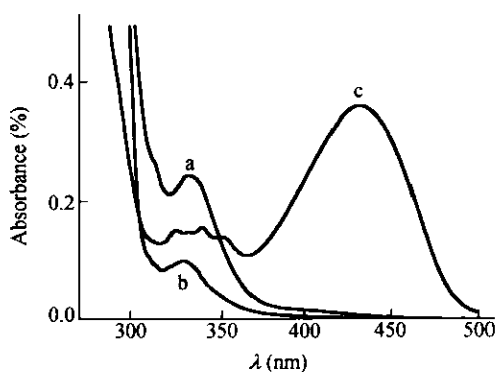


Fig. 2 The UV/Vis spectra of polymer (a), (b) and (c)
Solvent: DMF, $[a] = 1.5 \times 10^{-4}$ g/mL

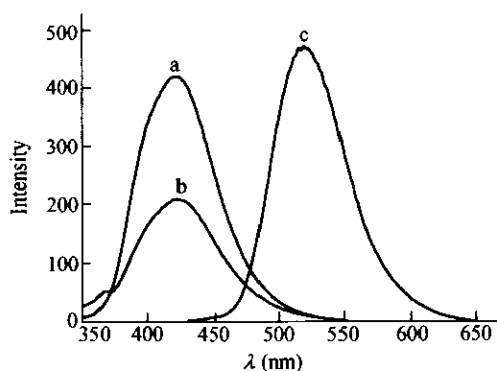


Fig. 3 The fluorescence emission spectra of polymer (a), (b) and (c)

Solvent: DMF, $[a] = [b] = 1.5 \times 10^{-4}$ g/mL, $[c] = 4.4 \times 10^{-5}$ g/mL

EX wavelength: (a) = 330 nm, (b) = 334 nm, (c) = 430 nm

实验研究表明,当荧光聚合物(a)的浓度在 1.0×10^{-4} g/mL 左右时,聚合物的荧光发射强度与

浓度之间成良好的线性关系,如图 4 所示。

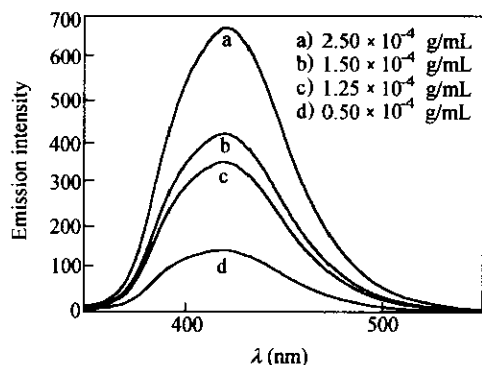


Fig. 4 The relationship of the emission intensity and the concentration of polymer (a)

由于含氮杂环有碱性,pH 值变化对聚合物荧光有较大影响,发生酸度猝灭,结果如图 5 所示。

测定时聚合物浓度均为 6.9×10^{-5} g/mL,溶剂为 DMSO 和水混合溶剂。随着聚合物溶液 pH 值的降低,聚合物荧光发射峰强度迅速降低,表明酸与聚合物上的荧光基团发生了相互作用,破坏了原有的共轭体系,使其荧光发生猝灭。

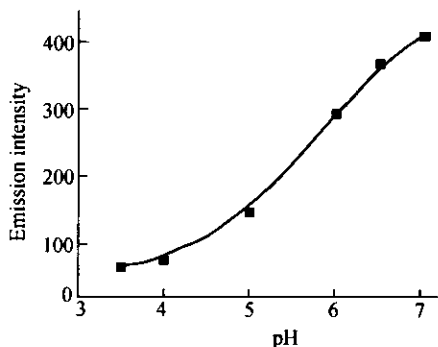


Fig. 5 The relationship of pH and the emission intensity of polymer (a)

总之,SMA 经荧光小分子 2-氨基苯并咪唑(1),4-氨基安替吡啉(2),4-氨基-N-2,4-二甲苯基-1,8 萘酰亚胺(3)的化学改性,制备了具有荧光性能的聚苯乙烯马来酸酐(SMI)材料。通过采用红外、紫外、荧光光谱、GPC 和 DSC 等手段对聚合物进行测试,表明所获得的荧光聚合物在保持了 SMA 良好溶解性同时,热稳定性提高,是一类成本低廉,合成方便的荧光聚合物材料。

REFERENCES

- 1 Gao Chao, Yan Deyue. Chinese Science Bulltin, 2000, 45: 1760 ~ 1763
- 2 Yu Shuyan(于淑艳), Yao Guangqing(姚光庆), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (6): 726 ~ 731
- 3 Cai Hui, He Xiaohui, Zheng Dongying, Qiu Jian, Li Zichen, Li Fumian. J Polym Sci, 1996, 34: 1245 ~ 1250
- 4 Yan Xiaoli(闫晓莉), Xu Chaochou(徐朝涛), Zheng Ming(郑敏), Bai Fenglian(白凤莲). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 2000, 18: 112 ~ 120
- 5 Lee Sangsoo, Ahn Tea Oan. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1187 ~ 1196
- 6 Vermeesch I, Groeninckx G. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1365 ~ 1373

CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(STYRENE-*co*-MALEIC ANHYDRIDE) BY SOME FLUORESCENT ORGANIC MOLECULES

XIA Ping², HUANG Wei¹, WANG Kangcheng², GAO Chao¹, YAN Deyue¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(² Chemical Department, Huzhou Teachers College, Huzhou 313000)

Abstract The poly(styrene-*co*-maleic anhydride) (SMA) was modified by some fluorescent organic molecules such as 2-amino-benzimidazol, 4-amino-antipyrine and 4-amino-*N*-(2, 4-dimethylphenyl)-1, 8-naphthalimide to prepare the fluorescent polymers (SMI). The FT-IR spectra of these polymers show a new carbonyl characteristic peak in imide ring appeared at 1722 cm^{-1} and no amino group characteristic peaks appeared at $3300 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$. That is to say the chemical modification of SMA is successful. GPC and DSC results of the polymers obtained show that although the molecular weight of these polymers decreased a little in the chemical modification process, the thermal stability of these polymers was improved. On the other hand the fluorescence of these polymers can be quenched by the acidity because of the alkalescence of the organic heteroring containing nitrogen. These novel polymers can emit strong fluorescence and kept the excellent properties of SMA too. This is a convenient method to produce the fluorescent materials.

Key words SMA, Chemical modification, Fluorescent polymer, Fluorescent organic molecules