

## 利用荧光光谱测定高分子端基叔胺值

李妙贞 常志英 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所)

近年来,利用荧光或磷光方法研究高分子的物理性质和化学性质,已愈益引起人们的兴趣,并取得了一定的结果<sup>[1]</sup>。本工作利用了  $\alpha\alpha\alpha^*$  跃迁克分子消光系数大 ( $\epsilon > 10^4$ ) 的特性,用荧光光谱来测定 PMMA 的端基叔胺值,此法具有快速、简便、用量少、灵敏等优点。

### 实验方法

荧光光谱用日立 MPF-4 荧光光度计测定。苯乙烯荧光强度按  $\lambda_{\max} = 306\text{nm}$  的峰值计算,苯乙烯浓度为  $4 \times 10^{-3}\text{M}$ , 激发光波长为  $276\text{nm}$ 。

带三乙胺端基的聚甲基丙烯酸甲酯 (P-TEA) 用溶液光聚合法制备 ( $30^\circ\text{C}$ ), 转化率控制在 10% 以下,聚合物用环己烷三次沉淀纯化,分子量采用粘度法测定,按公式

$$[\eta] = 8.69 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.76}$$

计算<sup>[2]</sup> ( $30^\circ\text{C}$  苯溶液)。各种试剂均按常法精制,高分子端基叔胺值的化学分析方法按文献<sup>[3]</sup>进行。

### 结果及讨论

根据激发态芳烃和胺相互作用的研究<sup>[4]</sup>表明,当苯乙烯 (S) 受光激发,产生  $\alpha\alpha\alpha^*$  跃迁 ( $\epsilon = 1.4 \times 10^4$ ) 并发出  $\lambda_{\max} = 306\text{nm}$  的荧光。在有三乙胺 (A) 存在时,苯乙烯荧光被淬灭,若用 Stern-Volmer 公式处理,可获得下面的结果:

$$I_0/I = 1 + \left( \frac{1}{K_f + K_d + K_{isc} + K_0[\text{O}_2]} \right) K_q[A] \quad (1)$$

式中  $K_f$ 、 $K_d$ 、 $K_{isc}$ 、 $K_0$ 、 $K_q$  分别代表激发态苯乙烯的发光、脱活、系间窜跃、氧淬灭、胺淬灭的速度常数。 $I_0$ 、 $I$  分别代表没有胺及有胺存在下苯乙烯的荧光强度。

当  $[\text{O}_2]$  一定时,(1)式可写成:

$$I_0/I = 1 + \tau K_q[A] \quad (2)$$

$\tau$  代表空气下苯乙烯的荧光寿命。

从(2)式可以看到,苯乙烯相对荧光强度  $I_0/I$  与胺浓度  $[A]$  之间有良好的线性关系,这从实验结果得到证实(图1)。并且求出了三乙胺 (TEA) 的  $K_q\tau$  值为  $67\text{M}^{-1}$ 。

若以含三乙胺端基的聚甲基丙烯酸甲酯 (P-TEA) (或称高分子胺) 代替三乙胺,它

\* 1981年7月7日收到。

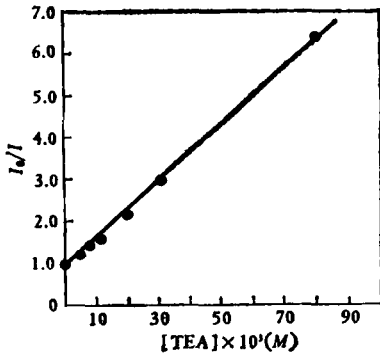


图1 苯乙烯相对荧光强度  
与三乙胺浓度的关系  
(苯溶液, 空气下, 25°C)

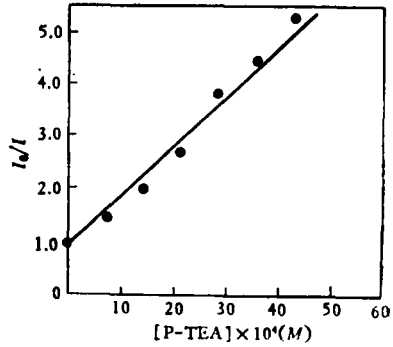


图2 苯乙烯相对荧光强度  
与高分子胺浓度的关系  
(苯溶液, 空气下, 25°C)

对苯乙烯的淬灭作用跟三乙胺具有同样的规律,但  $K_q\tau$  值却增加很多,  $K_q\tau$  值为  $440M^{-1}$ , 如图2.

对于不同分子量的 P-TEA 来说,获得了图3的结果,可以看到,在一定分子量范围内  $K_q\tau$  值没有明显变化 ( $\sim 440M^{-1}$ ), 也就是说,高聚物的分子量基本上不影响端基叔胺对苯乙烯荧光的淬灭作用. 这和 Horic<sup>[5]</sup> 报道高分子端基联苯甲酰的磷光被蒽淬灭时,如聚合度  $\bar{P}_n \geq 10^2$ ,  $K_q$  趋于定值的结果是一致的.

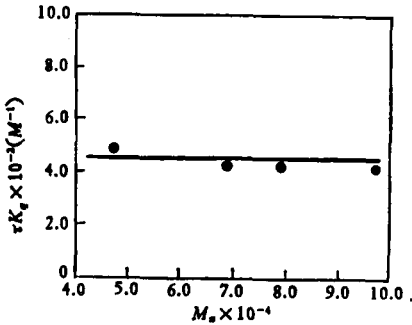


图3 高分子胺的淬灭速度  
常数与分子量的关系

综上所述,对于高分子稀溶液,根据图3的结果,把  $K_q\tau$  值代入(2)式,便得到(3)式的关系. 这样,只要测出苯乙烯的相对荧光强度  $I_0/I$ , 就能方便地求出 P-TEA 的浓度,再根据其数均分子量,就可以计算出高分子端基叔胺值了.

$$[P-TEA] = \frac{I_0/I - 1}{440} \quad (3)$$

为了确定高分子主链对苯乙烯荧光强度的影响,我们采用不带 TEA 端基的 PMMA

表1 利用苯乙烯荧光光谱测定高分子端基叔胺值

试 样	PMMA 分子量 $\bar{M}_n \times 10^4$	PMMA 端基叔胺值*	
		化学法	荧光光谱
1	1.7	—	1.2
2	2.1	1.3	1.5
3	2.7	1.8	2.3**
4	3.0	—	1.1
5	9.7	1.5	1.5
6	36.0	—	1.8

\* 平均每个高分子链上的叔胺基团数。  
\*\* 该值可能杂质影响而偏高。

进行对比,发现在稀溶液中 ( $\leq 10^{-3}M$ ) 不同分子量的 PMMA 及不同浓度的 PMMA 对  $I_0/I$  值都没有明显的影响<sup>[4]</sup>.

由此,按上述方法,测定了不同的高聚物样品,并与化学分析进行对比,结果如表 1.

从表 1 可以看到,它与化学分析的结果是一致的. 本工作是利用已知叔胺浓度的试样,通过 S-V 方程求得斜率值  $K_q\tau$ , 然后用于测定高聚物样品端基叔胺值的一种荧光测定方法,它可以很方便地应用于测定同系列高分子样品的叔胺值,但要指出,样品中不能含有影响苯乙烯荧光的杂质,以及当条件改变时,须要校正  $K_q\tau$  值.

**致谢** 本文承冯新德教授指导,谨致谢意.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Williams, J. L. R., Daly, D. C., *Prog. Polym. Sci.*, **5**, 61(1977).
- [ 2 ] Fox, T. G., Kinsiger, J. B., Mason, H. F., Schuele, E. M., *Polymer*, **3**, 71(1962).
- [ 3 ] Markunas, P. C., in "Handbook of Analytical Chemistry" L. Meites Ed., Sec. 12, P12—120. McGraw-Hill Book Comp. New York, (1963).
- [ 4 ] 李妙贞等,中国化学会功能高分子学术会议预印本,昆明,中国, D-11, 199, 1981.
- [ 5 ] Horie, K., Tomomune, K., Mita, I., *Polym. J.*, **11**, 539(1979).

## DETERMINATION OF TERTIARY AMINE END GROUP IN POLYMER BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

Li Miaozhen, Chang Zhiying and Wang Erjian  
(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The quenching of singlet state styrene by triethyl amine (TEA) and polymer amine (P-TEA) has been studied. The results show that there is a linear relationship between relative fluorescence intensity  $I_0/I$  and concentration of amine over a wide range, and it can therefore be used to determine the amounts of the terminal amine group in polymer.