

2-氨基苯并咪唑改性苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)的研究

陆瑞才 夏平 王康成

(湖州师范学院化学系)

摘要 2-氨基苯并咪唑与苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)反应,经脱水闭环制得聚苯乙烯马来酰亚胺聚合物(SM I)。通过对聚合物(SM I)红外、紫外、荧光光谱、GPC和热性能测试,表明其在保持了SMA原有性能的同时,热稳定性有所改善,且具有荧光性能。研究了溶剂、pH、猝灭剂等对聚合物SM I荧光性能的影响。

关键词 SMA 化学改性; 2-氨基苯并咪唑; 荧光聚合物

中图分类号 O 631

Chemical Modification of Poly (Styrene-co-maleic Anhydride) by 2-amino-benzimidazol

Lu Ruicai, Xia Ping, Wang Kangcheng

(Chemical Department, Huzhou Normal College, Huzhou 313000, China)

Abstract The poly (styrene-co-maleic anhydride) (SMA) was modified by some fluorescent organic molecules 2-amino-benzimidazol to prepare the fluorescent polymers (SM I). These polymers were characterized by FT-IR spectra, UV spectra, Fluorescent spectra, DSC and GPC. They not only kept the excellent properties of SMA but also possessed higher thermal stability. The influences of solvents, acidity and quenching agents on the fluorescence of these polymers were investigated. This is a convenient method to produce the fluorescent materials.

Key words chemical modification of SMA; fluorescent polymer; 2-amino-benzimidazol

荧光聚合物的合成通常有2种方法^[1-3]: 1) 先合成荧光单体, 然后均聚或共聚, 得荧光聚合物。然而荧光单体结构复杂, 提纯困难, 难以获得性能好且具有高分子质量的聚合物^[4]。2) 通过官能团的反应, 用荧光物质对聚合物进行化学改性而制得^[5]。SMA是一类性能好, 且成本低的商品化聚合物材料, 主链中含具有反应性能的酸酐基团, 这就使化学改性制备荧光聚合物成为可能。笔者通过2-氨基苯并咪唑荧光分子与SMA反应制得SM I。SM I聚合物较SMA耐热性有所提高, 具有荧光特性, 是一种有应用前景的功能高分子材料。

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA), 质量分数为16%, 上海高桥化工厂; 2-氨基苯并咪唑, 质

收稿日期: 2002-02-26

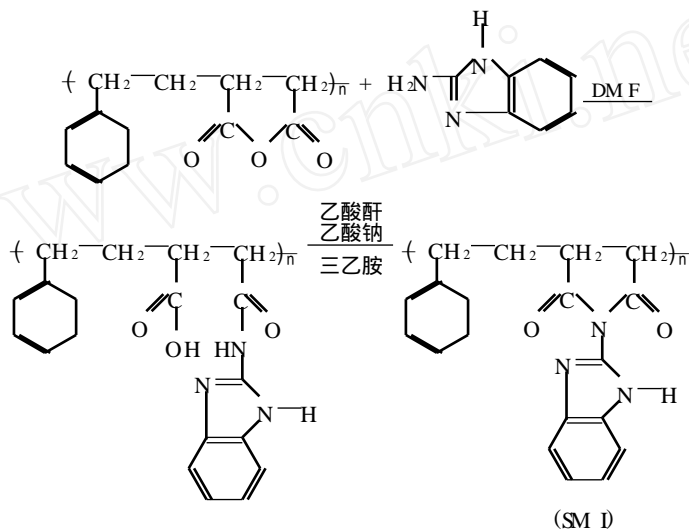
浙江省自然科学基金资助项目(201033)

陆瑞才, 浙江省湖州市学士路1号湖州师范学院化学系, 313000

量分数 > 98%, Fluka 商品; DMF, TEA, 分析纯, 用 4Å 分子筛干燥, 重蒸; THF, 分析纯, 经 BaO 回流, 再重蒸; CH₃CN, 光谱纯。

1.2 聚合物合成

在反应容器中, 加入 SMA, 2-氨基苯并咪唑和溶剂 DMF, 并充 N₂ 保护, 放在振荡机恒温油浴中。室温下反应 3 h 后, 加入少量的乙酸酐、乙酸钠和三乙胺, 升温到 75 继续振荡反应 3.5 h。冷却后用甲醇沉淀得聚合物 SM I, 过滤后, 用甲醇反复洗涤至滤液中检测不到化合物 2 的紫外吸收为止, 65 下真空干燥至恒重。合成反应原理如下:



1.3 聚合物表征

聚合物分子质量采用 PE Series 200 凝胶色谱仪测定, 溶剂为四氢呋喃; 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 °C min⁻¹, 测试范围 50~ 350 °C; 聚合物红外光谱采用 PE FT/R 红外光谱仪, 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, 在本实验条件下经光谱检测均无杂质干扰。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的分子量及热性能

图 1 为荧光聚合物 (SM I) 和苯乙烯马来酸酐共聚物 (SMA) 的红外光谱图。由图 1 可见, SM I 在波数为 1 722 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 2-氨基苯并咪唑的氨基与 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 3 300~ 3 500 附近未见吸收峰, 表明荧光聚合物中没有未反应的含 2-氨基苯并咪唑的荧光小分子和闭环酰胺酸存在, 说明 SMA 化学改性较成功。

SMA 与 SM I 的分子量, 及玻璃化转变温度 T_g 见表

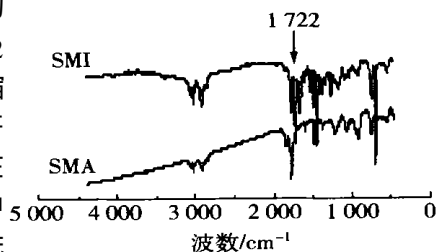


图 1 聚合物 (SMA) 和荧光聚合物 (SM I) 的红外图谱

1. 可以看出, 在 SMA 化学改性过程中, 聚合物的数均分子量 M_n 有所降低, 原因可能是改性过程中, 溶剂作用和加热等使得聚合物发生了部分降解; 但聚合物的玻璃化转变温度反而有所提高, 主要原因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。

表 1 聚合物(SMA)和荧光聚合物(SM I)的分子量及玻璃化转变温度

样品	数均分子量 M_n	重均分子量 M_w	分散系数 M_w/M_n	$T_g/$
1(SMA)	37 863	63 233	1.27	133.5
2(SM I)	29 704	93 080	1.47	161.9

2.2 聚合物的荧光特性

聚合物 SM I 具有荧光性能, 其紫外吸收光谱和荧光光谱见图 2 和 3。

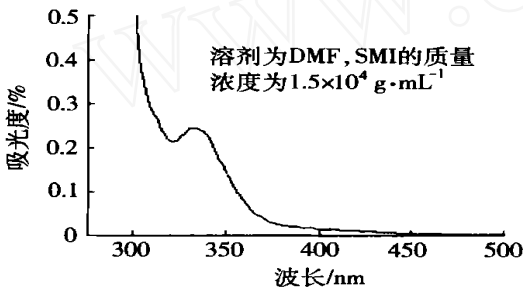


图 2 SM I 的紫外吸收光谱

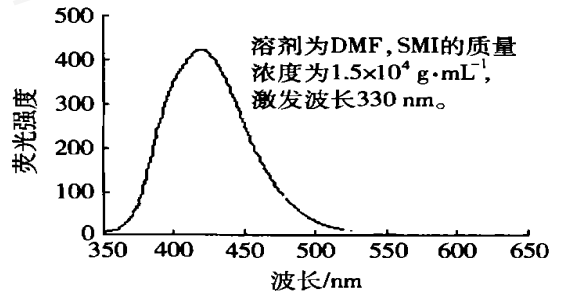


图 3 SM I 的荧光吸收光谱

由于含氮杂环有碱性, pH 值变化对聚合物荧光有较大影响(图 4)。由图 4 可见, 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, 原有的共轭体系被破坏了, 其荧光发生猝灭。

不同溶剂对聚合物荧光强度的影响见图 5。聚合物 SM I 的发射光谱随溶剂极性的增加而有所红移, 它们的发射光谱在所用溶剂中都是无精细结构的峰。

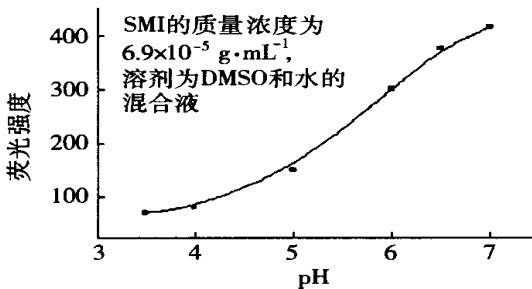


图 4 SM I 荧光强度与 pH 的关系

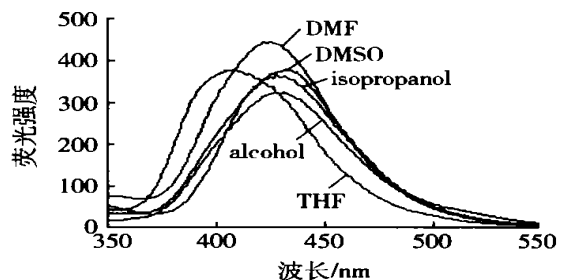
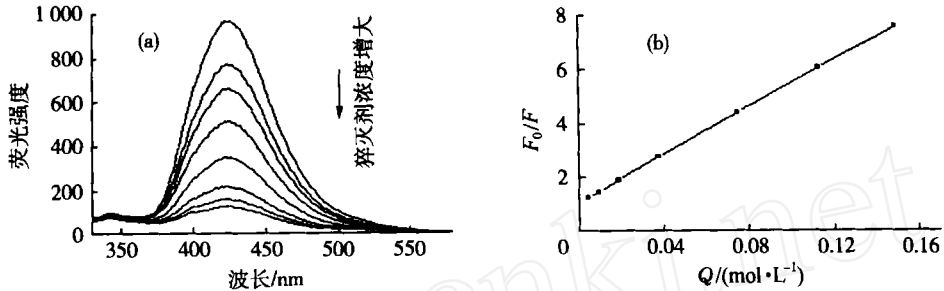


图 5 SM I 荧光强度与溶剂的关系

通过猝灭剂使聚合物荧光发生猝灭, 是研究分子间相互作用、电荷及能量转移的有效方法^[6], 笔者研究了甲基丙烯酸甲酯对 SM I 的荧光猝灭的影响。当甲基丙烯酸甲酯的量逐渐增加时, SM I 的发射峰强度有规律地减少, 根据 Stern-Volmer 方程:

$$F_0/F = 1 + K_{sv}Q \quad (1)$$

其中: F_0 为未加甲基丙烯酸甲酯时 SM I 的荧光强度, F 为添加甲基丙烯酸甲酯后 SM I 的荧光强度, K_{sv} 为猝灭常数, Q 为猝灭剂浓度。根据式(1)得到图 6, 示出了甲基丙烯酸甲酯对 SM I 荧光猝灭的影响。



聚合物质量浓度为 $2.8 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 溶剂为 DMF, 激发波长 330 nm

图 6 甲基丙烯酸甲酯对 SM I 荧光猝灭的影响

3 结 论

SMA 经有机荧光小分子 2-氨基苯并咪唑的化学改性, 得到了具有荧光性能的聚苯乙烯马来聚酰亚胺 SM I 材料。对 SM I 进行红外、紫外、荧光光谱、GPC 和热性能等测试, 表明所获得的荧光聚合物 SM I 在保持了 SMA 良好溶解性的同时, 热稳定性有所改善, 是一类成本低廉, 合成方便的荧光聚合物材料。

参 考 文 献

- 1 Gao Chao, Yan Deyue Chinese Science Bulltin, 2000, 45: 1760~ 1763
- 2 Yu Shuyan, Yao Guangqing, Li Fumian. Acta Polymerica Sinica, 1996(6): 726~ 731
- 3 Cai Hui, He Xiaohui, Zheng Dongying, et al J Polym Sci, 1996(34): 1245~ 1250
- 4 Yan Xiaoli, Xu Chaochou, Zheng Min, et al Photographic Science and Photochemistry, 2000(18): 112~ 120
- 5 Lee Sangsoo, Ahn Taeoan Direct polymer reaction of poly(styrene-co-maleic anhydride): Polymeric imidization. J Appl Polym Sci, 1999(71): 1187~ 1196
- 6 Vemeesch I, Groeninckx G Chemical modification of poly(styrene-co-maleic anhydride) with primary N-alkylamines by reactive extrusion. Appl Polym Sci, 1994(53): 1365~ 1373