

http://pmse.scu.edu.cn

# 双键侧含苯基硒醚的马来酰亚胺聚合物的光响应和光降解

李琪龙<sup>1</sup>, 沈伟国<sup>2</sup>, 朱 健<sup>2</sup>

(1.宿迁学院 材料科学与工程系, 江苏 宿迁 223800;

2. 苏州大学 材料与化学化工学部 新型功能高分子材料国家地方联合工程实验室, 江苏 苏州 215123)

**摘要:**马来酰亚胺聚合物是潜在的优异的光学材料,但如果这些聚合物不能降解,势必存在环境污染等问题。文中在笔者之前报道的双键侧含苯基硒醚的马来酰亚胺聚合物的基础上,在常规的结构表征后,利用凝胶渗透色谱(GPC)、紫外可见(UV-vis)光谱和电子自旋共振谱(ESR)进一步研究了聚合物的光响应和光降解。结果表明,所制备的聚合物用紫外光照射1 h,相对分子质量减小1倍,且随着光照时间的延长,相对分子质量继续下降,但外加相应的硒醚化合物到侧链不含苯基硒醚的马来酰亚胺聚合物中,紫外光照后并不能引起降解行为。另外,还研究了硒醚换成硫醚后马来酰亚胺聚合物的降解行为,发现硫醚的引入并不能使聚合物降解。

**关键词:**马来酰亚胺聚合物; 硒醚结构; 光响应; 光降解

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

马来酰亚胺聚合物,主要由马来酰亚胺聚合得到,是一类具有优异性能、多使用场景的特种高分子材料。马来酰亚胺小分子所具有的耐菌性<sup>[1]</sup>、耐热性<sup>[2]</sup>和光敏性<sup>[3]</sup>等特性,能够赋予聚合物特殊的性能。马来酰亚胺聚合物的合成主要是利用马来酰亚胺上可反应的碳碳双键与自身或其他活性基团进行聚合而得到不同拓扑结构的聚合物。苏州大学朱秀林课题组通过六氟异丙醇与马来酰亚胺的氢键作用,实现了N-苯基马来酰亚胺与苯乙烯(St)<sup>[4]</sup>和N-丙基马来酰亚胺与醋酸乙烯酯(VAc)的交替共聚<sup>[5]</sup>。之后,该课题组将马来酰亚胺自由基聚合与马来酰亚胺/呋喃的D-A可逆特性结合起来,合成了序列可控的马来酰亚胺聚合物<sup>[6]</sup>。此后,随之出现了利用呋喃保护的马来酰亚胺为休眠单体实现对聚合物序列控制的报道<sup>[7-9]</sup>。除了序列控制的工作,该课题组还利用形成潜在单体的方式,实现了对马来酰亚胺聚合物分子量分布的调控<sup>[10]</sup>。本课题组之前报道了在马来酰亚胺聚合中引入硒醚以提高折光指数的工作<sup>[11]</sup>,硒醚结构的引入可以显著提高聚合物的折光指数,并且随着对硒醚的氧化再还原还可以实现折光指数的循环调节。之后,笔者继

续利用硒醚的性质,构建了碳硒弱键,通过折光指数的改变实现了通过光子晶体对氧化物的可视化监测<sup>[12]</sup>。这些工作说明了硒醚对马来酰亚胺聚合物功能化的作用。然而,这些已报道的马来酰亚胺聚合物,不管是结构控制还是功能化,都没有考虑到可降解的问题。

因此,本文基于之前报道的硒醚功能化马来酰亚胺聚合物和新合成的硫醚功能化马来酰亚胺聚合物来研究它们的光响应性和光降解性。凝胶渗透色谱(GPC)、紫外可见(UV-vis)光谱和电子自旋共振谱(ESR)等测试结果表明,只有双键侧含硒醚取代的马来酰亚胺聚合物具有光响应性和光降解性,具体来说,紫外光照射1 h,相对分子质量减少1倍,且随着光照时间的延长,相对分子质量逐渐下降。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

正丁胺(99%)、苯硫酚钠(90%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;溴代马来酸酐:97%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;苯乙烯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0262

收稿日期:2022-04-05

基金项目:宿迁学院人才引进科研启动基金项目;宿迁市科技项目(K202140);国家自然科学基金委员会面上项目(21871200);

宿迁市高性能复合材料重点实验室项目(M202109)

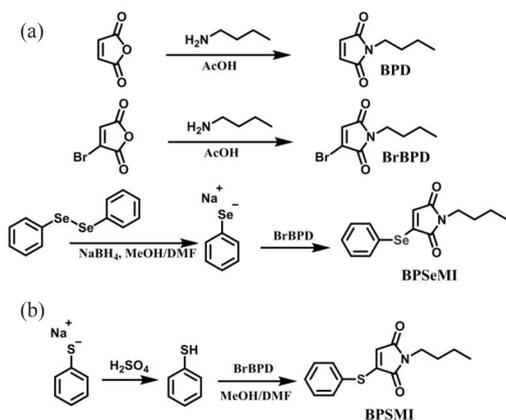
通讯联系人:李琪龙,主要从事高折光指数聚合物合成及应用研究,E-mail: qlli@squ.edu.cn

N-氧化物(DMPO): 99%, 日本东仁化学研究所; 偶氮二异丁腈(AIBN, 98%)、二苯基二硒醚(DPDS, 98%): 安耐吉化学试剂有限公司。

## 1.2 制备过程

**1.2.1 单体的合成:** 4种马来酰亚胺单体中, N-正丁基马来酰亚胺(BPD)和N-正丁基马来酰亚胺苯基硒醚(BPSeMI)的合成根据笔者之前的研究报道合成(Scheme 1(a))<sup>[12]</sup>, N-正丁基马来酰亚胺苯基硫醚(BPSMI)的合成过程如Scheme 1(b)。

BPSMI的合成过程。在室温, 向苯硫酚钠(20 mmol)中加入过量稀硫酸, 搅拌过夜, 水洗,  $\text{CHCl}_3$ 萃取得到苯硫酚。在冰水浴下, 在装有磁性搅拌子的50 mL三口瓶中, 加入苯硫酚(5 mmol)、甲醇(5 mL)和DMF(25 mL)。通氩气10 min后缓慢将已准备好的BrBPD(5 mmol)注射到反应体系中(发生从黄色变成褐色再变黄色的转变), 反应5 min。反应液水洗后用 $\text{CHCl}_3$ 萃取( $3 \times 50$  mL), 得到的有机层经无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥, 旋转蒸发去除溶剂, 得到粗产物。粗产物通过硅胶柱层析分离(洗脱剂为体积比10:1的石油醚和乙酸乙酯)得到黄色液体产物(收率59%)。

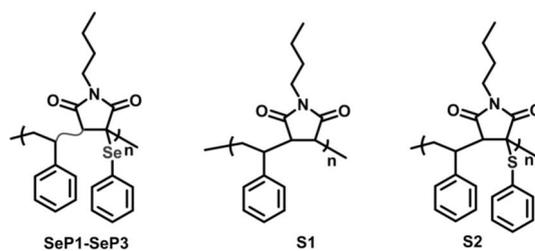


**Scheme 1 Synthetic routes of maleimide monomers**

(a): BPD and BPSeMI monomers; (b): BPSMI monomer

**1.2.2 含硒醚和硫醚马来酰亚胺聚合物的制备:** 以先前报道的方法制备所需的马来酰亚胺聚合物(Fig.1)<sup>[12]</sup>。在装有磁性搅拌子的5 mL干燥安瓿瓶中, 加入马来酰亚胺单体(2.5 mmol)、St(2.5 mmol)、AIBN(0.01 mmol)和甲苯(0.125 mL)。反应液经过3次“冷冻-抽气-充气-解冻”循环除氧并火焰封口后, 放置在预先准备好的60 °C油浴中反应24 h。反应结束后, 加入3 mL THF溶解后再在400 mL甲醇中沉淀。抽滤得到沉淀物并置于35 °C真空烘箱中干燥至恒重。这里, 将BPSeMI与St以摩尔

比10:90, 30:70和50:50进行自由基聚合, 得到3种聚合物(P(BPSeMI-co-St)), 分别命名为SeP1, SeP2和SeP3。将BPD与St以摩尔比50:50进行自由基聚合, 得到聚合物P(BPD-co-St), 命名为S1。所得到的聚合物结构和相对分子质量表征与先前报道一致<sup>[12]</sup>。将BPSMI与St以摩尔比50:50进行自由基聚合, 得到聚合物P(BPSMI-co-St), 命名为S2。



**Fig.1 Structure of synthesized maleimide polymers**

**1.2.3 聚合物光降解实验:** 将10 mg待降解聚合物和0.2 mL DMF(+LiBr)加入装有磁性搅拌子的2 mL安瓿瓶中, 直接火焰封口。将反应液在紫外光下(20 W)光照(同时搅拌)一定时间后, 取0.1 mL原液加到1.5 mL DMF(+LiBr)中, 过滤后测GPC。

## 1.3 测试与表征

**1.3.1 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)分析:** 采用德国Bruker 300 MHz核磁仪, 测试时使用含有四甲基硅氧烷(TMS)的氘代二甲基亚砷( $\text{DMSO}-d_6$ )作溶剂。

**1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:** 采用德国Bruker TENSOR 27 FT-IR仪器进行分析, 以光谱级溴化钾(KBr)作为空白背景。

**1.3.3 紫外可见(UV-vis)光谱分析:** 采用日本Shimadzu UV-2600光谱仪, 以无水级四氢呋喃作为溶剂溶解样品, 采集样品的吸收率数据。

**1.3.4 凝胶渗透色谱(GPC)分析:** 采用日本Tosoh HLC-8320 GPC仪器测试, 仪器配有2根TSKgel SuperMultiporeHM-M( $6.0 \times 150$  mm,  $3.0 \mu\text{m}$ 填料粒子)柱子和示差折光检测器, 能够测试的相对分子质量范围500~ $200 \times 10^3$ 。含有溴化锂的DMF(溴化锂浓度10 mmol/L)作为流动相和样品的溶剂, 流速为0.6 mL/min, 测试温度为40 °C, 以PS作为计算的标样。

**1.3.5 电子自旋共振谱仪(ESR)分析:** 采用日本JEOL JES-X320 ESR光谱仪, 在室温进行。实验时, 微波功率1 mW、微波频率9147 MHz、调频100 kHz、放大倍数300、扫描范围100 G、中心场336 G, 光源使用U360紫外灯。

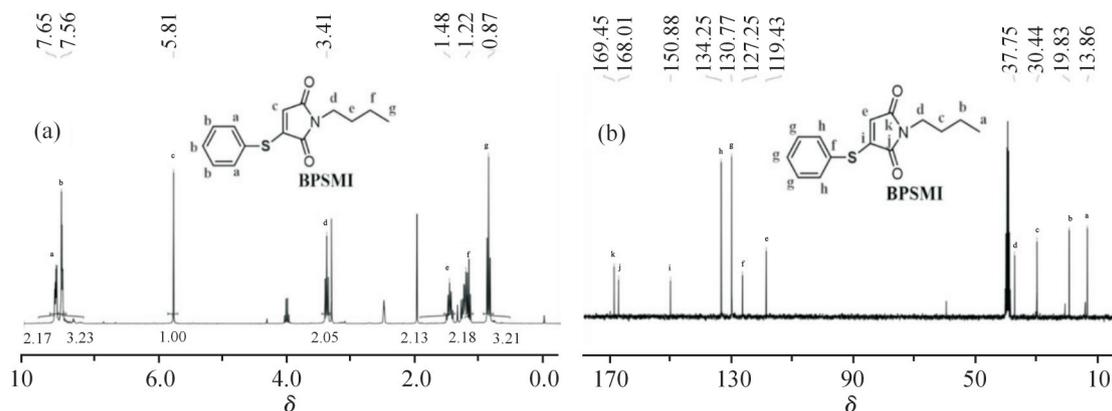


Fig.2 (a)  $^1\text{H-NMR}$  and (b)  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of BPSMI in  $\text{DMSO-d}_6$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体合成

BPSMI 和 BPD 单体的合成方法和结构分析已在先前报道中叙述<sup>[12]</sup>。BPSMI 的结构与 BPSMI 相似,但前体的合成方式不同。在 BPSMI 的合成中,需要先将 DPDS<sub>e</sub> 还原成不稳定的苯基硒钠,再与 BrBPD 中的溴发生反应,而在 BPSMI 的合成中,稳定的苯硫酚钠不能直接与 BrBPD 发生反应,还需将苯硫酚钠氧化成苯硫酚,再与 BrBPD 中的溴发生反应。这是因为,苯基硒钠中的硒比苯硫酚钠中的硫的电负性差,不易吸电子,更易与 BrBPD 中与 Br 相连的碳正离子接触而发生反应。得到的 BPSMI 单体用核磁共振氢谱和碳谱来进行结构表征。Fig.2 (a) 是 BPSMI 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。如图所示, $\delta 0.87$  处对应 g 处的  $-\text{CH}_3$  质子峰, $\delta 1.22$  处对应 f 处的  $-\text{CH}_2-$  质子峰, $\delta 1.48$  处对应 e 处的  $-\text{CH}_2-$  质子峰, $\delta 3.41$  处对应 d 处的  $-\text{CH}_2-$  质子峰, $\delta 5.81$  处对应 c 处的  $-\text{CH}=\text{CO}-$  质子峰, $\delta 7.56$  和  $\delta 7.65$  处分别对应苯环上 a 和 b 处的质子峰,此外,各峰面积积分也与理论值相符。Fig.2(b) 是 BPSMI 的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图。如图所示, $\delta 13.86$  处对应 a 处  $-\text{CH}_3$  上的碳, $\delta 19.83$  处对应 b 处  $-\text{CH}_2-$  上的碳, $\delta 30.44$  处对应 c 处  $-\text{CH}_2-$  上的碳, $\delta 37.75$  处对应 d 处  $-\text{CH}_2-$  上的碳, $\delta 119.43$  处对应 e 处  $-\text{CH}=\text{CO}-$  上次甲基的碳, $\delta 127.25$ ,  $130.77$  和  $134.25$  分别对应 f, g 和 h 苯环上的碳, $\delta 150.88$  处对应 i 处与硫相连的碳, $\delta 168.01$  和  $\delta 169.01$  分别对应 j 和 k 处不同化学环境下  $-\text{CO}-$  上的碳,这些数据都能找到各自的归属,证明成功合成了 BPSMI 单体。

### 2.2 马来酰亚胺聚合物的合成

以马来酰亚胺与 St 为单体、AIBN 为引发剂、甲苯为溶剂,除氧后,通过自由基聚合的方式制备了马来酰亚胺聚合物。聚合物通过 FT-IR 进行结构表

征,其中 SeP1, SeP2, SeP3 和 S1 的数据先前已报道<sup>[12]</sup>,在 S2 的 FT-IR 谱图(Fig.3)中, $2800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收带归属于聚合物链上的烷基 C-H 振动,而  $1780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$  和  $1380\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收可以归属于酰亚胺结构。FT-IR 谱图证明了 S2 的结构。

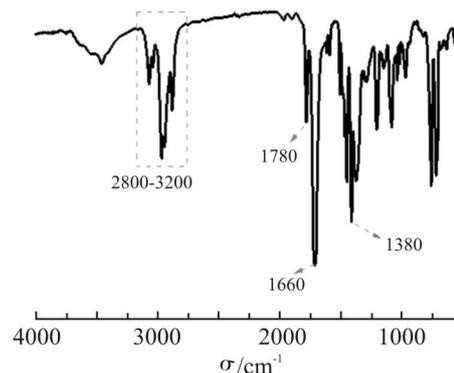
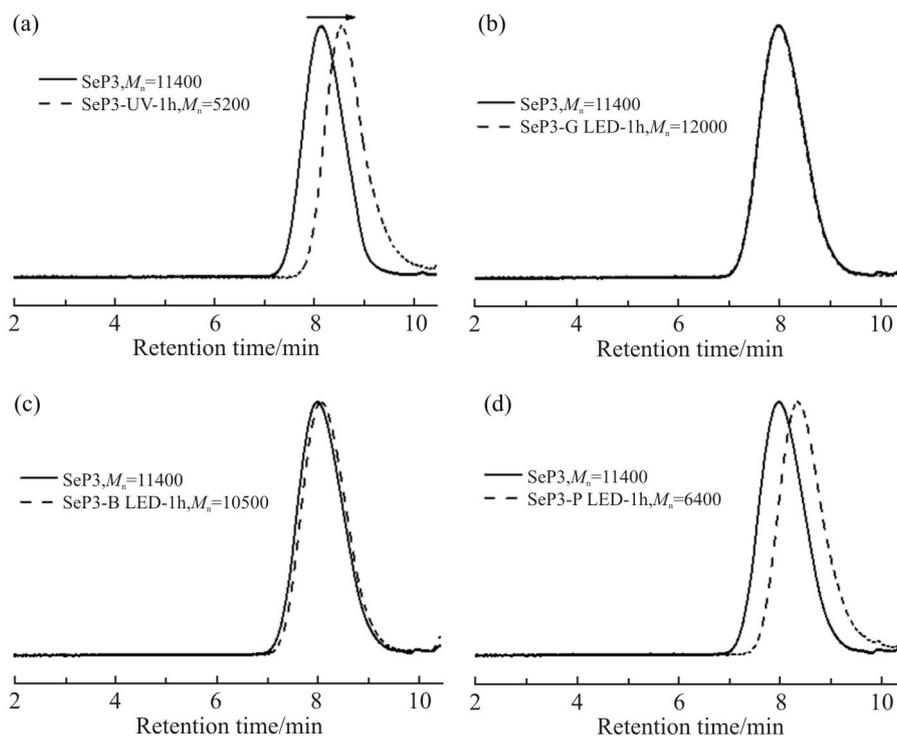


Fig.3 FT-IR spectrum of S2

### 2.3 马来酰亚胺聚合物的光响应

将装有 SeP3 的 DMF (+LiBr) 溶液的安瓿瓶封口后直接放置在紫外灯下光照不同时间, GPC 结果(Fig.4(a))显示, SeP3 的数均分子量 ( $M_n$ ) 在光照 1 h 后从 11400 降低到 5200 (下降了 6200)。继续拓宽光源范围,选择绿光(G LED)、蓝光(B LED)和紫光(P LED)来分别光照 SeP3 溶液, GPC 结果显示,光照 1 h 后, SeP3 的  $M_n$  在绿光下几乎不变(Fig.4(b)),在蓝光下下降了 900 (Fig.4(c)),而在紫光下下降了 5000 (Fig.4(d))。分析这些实验结果发现, SeP3 受到能量较强的光源(如 365 nm UV 光和紫光)照射时会发生较大的相对分子质量下降,而受到能量较弱的光源(如绿光和蓝光)照射时,其相对分子质量几乎是不变。这显示出 SeP3 具有一定的光响应性,且在 UV 光源下的响应性最好。

为了研究 SeP3 具有光响应性的原因,测试了



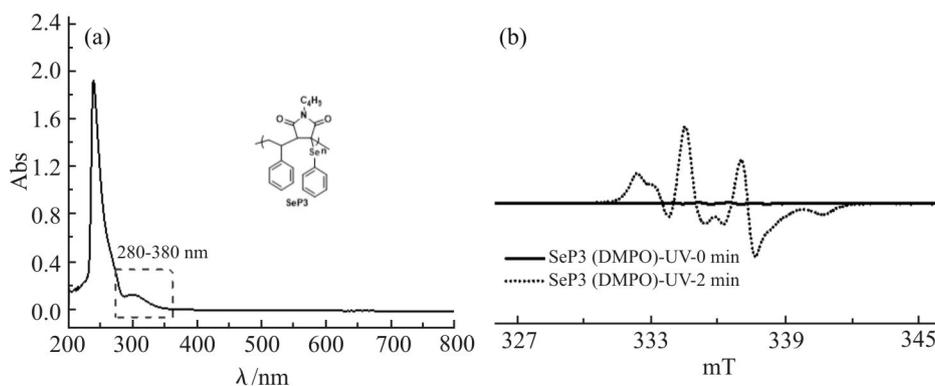
**Fig.4 GPC traces of SeP3 before and after irradiated 1 h**  
 (a): 356 nm UV light; (b): green LED light; (c): blue LED light; (d): purple LED light.

SeP3 的 UV-vis 光谱 (Fig.5(a)) 和 ESR 光谱 (Fig.5 (b))。从图中可以看出, SeP3 在 280~380 nm 处有明显的 C=Se 键的电子跃迁吸收, 表明当有相应的光源照射时, 可能会发生 C=Se 键的断裂。根据文献报道<sup>[13,14]</sup>, C=Se 在光照下断裂可产生自由基, 因此利用 ESR 来检测 SeP3 被紫外光照后是否产生了自由基。从 ESR 图中可以看出, SeP3 被光照前没有自由基产生 (红线), 而被 U360 光源 (305~390 nm) 照射 2 min 后被 DMPO 即捕捉到自由基, 证明苯基硒基团与马来酰亚胺基团相连的 C=Se 键发生了断裂。实验结果说明: (1) SeP3 在 365 nm UV 光源下响应性

最好的原因是 365 nm 波长在 280~380 nm 吸收范围内, 而紫光、蓝光和绿光不在该吸收范围; (2) SeP3 在光照后相对分子质量降低的原因是 C=Se 键断裂使苯基硒基团从聚合物上离去。

#### 2.4 马来酰亚胺聚合物的光降解

当继续用 UV 光源照射 SeP3 溶液至 12 h 后, GPC 结果显示 (Fig.6(a)), SeP3 的相对分子质量进一步下降至 3000。研究结果发现, 即使 SeP3 中的苯基硒基团全部离去, SeP3 的相对分子质量还应该保持在 7000 左右, 说明 SeP3 在长时间光照后不仅发生了苯基硒基团的离去还发生了其他键的断裂, 使得



**Fig.5 (a) UV-vis spectrum of SeP3; (b) ESR spectrum of SeP3(DMPO) before and after irradiated by U360**

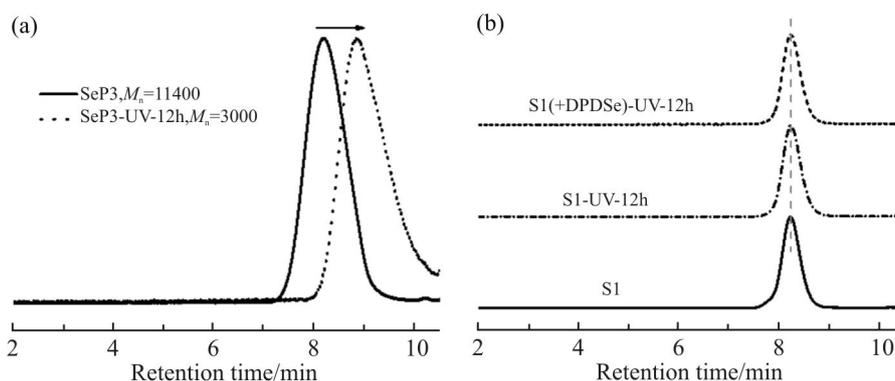
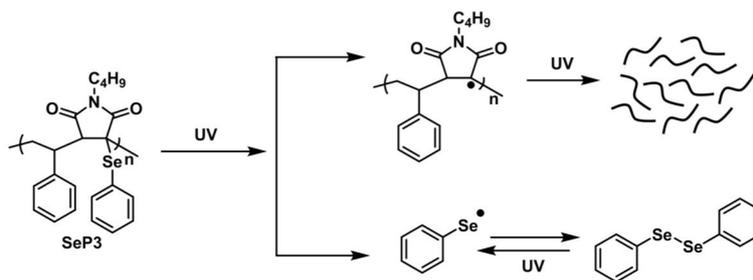


Fig.6 (a) GPC traces of SeP3 before and after irradiated 12 h by 365 nm UV light; (b) GPC traces of S1 before and after irradiated 12 h by 365 nm UV light and GPC trace of S1(+DPDSe) after irradiated 12 h by 365 nm UV light



Scheme 2 Proposed mechanism route of the degradation of SeP3

聚合物降解。为了研究该降解过程,不含有苯基硒基团的S1被合成。将S1放置在UV光源下照射12 h,对比前后的GPC流出曲线(Fig.6(b)),发现流出时间几乎没有改变,说明相对分子质量几乎没有变化。该实验结果说明,SeP3在光照后相对分子质量的大幅降低至降解状态是由其结构中的苯基硒基团导致的。根据文献报道<sup>[15]</sup>,C=Se键断裂后离去的苯基硒基团可以偶联成DPDSe,而DPDSe在光照后还可以再形成苯基硒基团,这是一个可逆的反应。向S1中加入少量DPDSe后,继续UV光照12 h,测得的GPC数据(Fig.6(b))发现还是没有相对分子质量的改变。这说明外加苯基硒自由基并不能使S1降解。

因此推测了可能的降解机理(Scheme 2)。SeP3在UV光照下首先发生C—Se键断裂,形成苯基硒自由基和含碳自由基的S1,苯基硒自由基与DPDSe之间发生可逆偶联与均裂反应,含碳自由基的S1发生降解。根据上面的实验数据,S1本身光照不降解,外加苯基硒后光照也不降解,那说明原位产生的碳自由基对SeP3的光照降解起到了关键作用。

通过含硫单体BPSMI与St的等摩尔比聚合得到对照聚合物S2,研究了该聚合物被紫外光照射后

$M_n$ 的改变。S2在同样条件下即使被UV光照12 h,其 $M_n$ 没有任何改变(Fig.7),说明同样结构中的C—S相比于C—Se键不容易断裂,该类聚合物的光响应能力较差,而含硒聚合物更加适合构建温和条件下的响应体系。

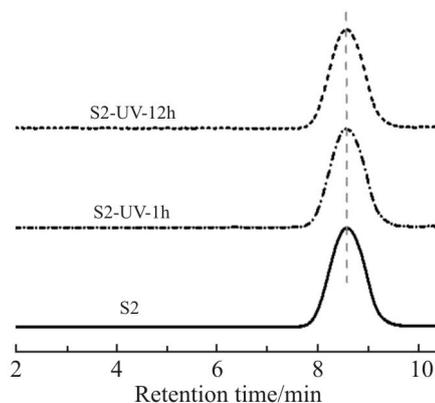


Fig.7 GPC traces of S2 before and after irradiated by 365 nm UV light

除了SeP3被紫外光降解,又将不同硒含量的SeP1和SeP2在UV光下照射1 h和12 h。GPC结果显示,SeP1被UV光照射1 h后,相对分子质量由16800下降到7600,差值为9200(Fig.8(a));SeP3被UV光照射1 h后,相对分子质量由18600下降到

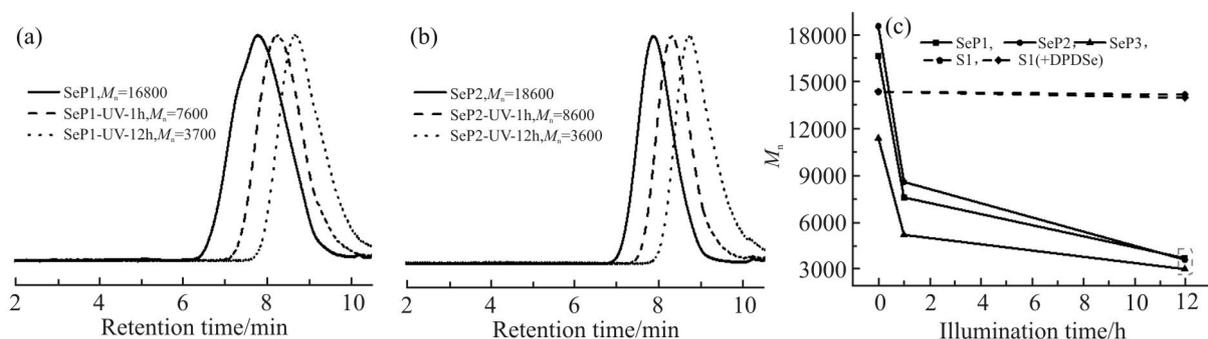


Fig.8 (a) GPC traces of SeP1 before and after irradiated 1 h and 12 h by 365 nm UV light; (b) GPC traces of SeP2 before and after irradiated 1 h and 12 h by 365 nm UV light; (c) molecular weight of SeP1, SeP2 and SeP3 before and after irradiated 1 h and 12 h

8600, 差值为 10000 (Fig.8(b))。2 种聚合物在紫外光照射 12 h 后, 虽然初始相对分子质量不相同, 但最终相对分子质量均降低到了 3600。将 SeP1, SeP3 和 SeP2 三者的降解结合起来分析, 结果显示 (Fig.8 (c)), 尽管这 3 种聚合物被紫外光照射 1 h 后, 相对分子质量变化有所不同, 但它们被紫外光照射 12 h 后, 残余单元的相对分子质量几乎相同。这说明即使引入少量的苯基硒基团在这些聚合物中也可以使它们降解到特定的结构。因此, 期望在普通马来酰亚胺聚合物中接入如少量苯基硒基团来使它们降解, 从而起到保护环境的作用。

### 3 结论

本文对前期制备的双键侧含硒醚马来酰亚胺聚合物 (SeP1~SeP3) 和新制备的双键侧链含硫马来酰亚胺聚合物 (S2) 的光响应性和光降解性进行了研究。先利用核磁共振 (NMR) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 确认了单体和聚合物的结构, 再通过凝胶渗透色谱 (GPC)、紫外可见 (UV-vis) 光谱和电子自旋共振谱 (ESR) 表征了它们的光响应性和光降解性。研究发现, 仅有双键侧含苯基硒的马来酰亚胺聚合物 (SeP1-SeP3) 能够发生光照 C=Se 键断裂和长时间光照降解, 而相似结构的硫取代硒后 (S2) 不能发生此行为, 并且在普通马来酰亚胺聚合物 (S1) 中外加苯基硒基团也不能发生光降解, 说明光照原位产生的硒自由基对降解的必要性。通过在普通马来酰亚胺聚合物上接入少量苯基硒基团来实现其光降解, 极大地利于聚合物的处理和环境保护。

#### 参考文献

[1] 于春影, 李春喜, 王超, 等. 马来酰亚胺类杀菌剂的制备与

性能评价[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 36-37.

Yu C Y, Li C X, Wang C, *et al.* Preparation and performance evaluation of maleimide type bactericides [J], *Industrial Water Treatment*, 2004, 24(7):36-37.

[2] 张景中, 何敏, 慈书亭, 等. N-苯基马来酰亚胺-马来酸酐的合成及对尼龙 6 耐热性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(6): 22-26.

Zhang J Z, He M, Ci S T, *et al.* Synthesis of N-phenylmaleimide-maleic anhydride copolymer and its effect on structure and properties of PA6 [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(6): 22-26.

[3] Clark S C, Hoyle C E, Jönsson S, *et al.* Photopolymerization of acrylates using N- aliphaticmaleimides as photoinitiators [J]. *Polymer*, 1999, 40: 5063-5072.

[4] Suwier D R, Steeman P A, Teerenstra M N, *et al.* Flexibilized styrene- N- substituted maleimide copolymers with enhanced entanglement density [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6210-6216.

[5] Sun H, Kabb C P, Sumerlin B S. Thermally-labile segmented hyperbranched copolymers: using reversible-covalent chemistry to investigate the mechanism of self-condensing vinyl copolymerization [J]. *Chemical Science*, 2014, 5: 4646-4655.

[6] Ji Y X, Zhang L Q, Gu X, *et al.* Sequence-controlled polymers with furan- protected maleimides as a latent monomer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 2328-2333.

[7] Gu X, Zhang L Q, Li Y, *et al.* Facile synthesis of advanced gradient polymers with sequence control using furan-protected maleimide as a comonomer [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 1571-1576.

[8] 赵潜, 刘玉飞, 何敏, 等. 序列可控 N-取代马来酰亚胺类多元共聚物的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35 (9): 185-190.

Zhao Q, Liu Y F, He M, *et al.* Progress of sequence-controlled N- substituted maleimide multi- component copolymers [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(9): 185-190.

- [9] Zhang L Q, Gao Y, Huang Z H, *et al.* Controllably growing topologies in one-shot RAFT polymerization via macro-latent monomer strategy [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39: 60-69.
- [10] Jia R, Tu Y Y, Glauber M, *et al.* Fine control of the molecular weight and polymer dispersity via a latent monomeric retarder [J]. *Polymer Chemistry*, 2021,12: 349-355.
- [11] Li Q L, Ng K L, Pan X Q, *et al.* Synthesis of high refractive index polymer with pendent selenium- containing maleimide and use as a redox [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10: 4279-4286.
- [12] Li Q L, Liu S X, Li J J, *et al.* Visual ozone sensor: structural color change of pendant selenium- containing maleimide polymers via oxidation [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 42:2000517.
- [13] Kwon T S, Kondo S, Takagi K, *et al.* Synthesis and radical polymerization of p- phenylselenomethylstyrene and applications to graft copolymers [J]. *Polymer Journal*, 1999, 31: 483-487.
- [14] Takagi K, Nishikawa Y, Kwon T S, *et al.* Synthesis of branched polystyrene by photopolymerization of selenium-containing styrene monomer [J]. *Polymer Journal*, 2000, 32: 970-973.
- [15] Li Q L, Li N, Pan X Q, *et al.* Photo masking via breaking alkyl C-Se bond of selenium-containing maleimide polymers by ultraviolet light [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 159: 110764.

## Photoresponse and Photodegradation Behaviors of Maleimide Polymers with Phenyl Selenide in the Side of Double Bond

Qilong Li<sup>1</sup>, Weiguo Shen<sup>2</sup>, Jian Zhu<sup>2</sup>

(1. *Department of Materials Science and Engineering, Suqian University, Suqian 223800, China*; 2. *State Local Joint Engineering Laboratory for Novel Functional Polymeric Materials, College of Chemistry Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China*)

**ABSTRACT:** Maleimide polymers are used as potentially excellent optical materials, but if these polymers cannot be degraded, they will bring environmental pollution and other problems. Based on our previous work about maleimide polymer with phenyl selenide in the side of double bond, gel permeation chromatography (GPC), ultraviolet-visible (UV-vis) spectrum and electron spin resonance (ESR) spectroscopy were utilized to study the photoresponse and photodegradation behaviors of these polymers. The results show when the prepared polymers are irradiated 1 h by UV light, their number molecular weight ( $M_n$ ) will reduce to be half. With the extension of irradiation time, the molecular weight of these polymers will reduce in continue. However, selenide compound is added into the maleimide polymer without phenyl selenide group, and it will not bring light degradation after UV irradiation. In addition, it is found that similar structure maleimide polymer cannot be degraded by UV light after changing selenide structure to thioether structure.

**Keywords:** maleimide polymer; selenide structure; photoresponse; photodegradation