

研究论文

含荧光基团的 AA-AMPS 共聚物的合成及性能

雷 武¹, 张跃华^{1,2}, 朱 江¹, 夏明珠¹, 王风云¹

(¹ 南京理工大学工业化学研究所, 江苏 南京 210094; ² 南通大学化学化工学院, 江苏 南通 226007)

摘要: 以 4-溴-1, 8-萘二甲酸酐和 *N*-甲基哌嗪为原料, 合成得到一种新的荧光单体 4-(*N'*-甲基-1-哌嗪基)-*N*-丁基-1, 8-萘二甲酰亚胺烯丙基氯季铵盐 (FC)。通过红外光谱、核磁共振及元素分析对 FC 进行了表征。将 FC 与丙烯酸 (AA), 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 次亚磷酸钠共聚制备了含荧光基团的 AA-AMPS 共聚物 (FC-POCA)。对该共聚物的荧光性质和阻垢性能进行了研究, 结果表明: 共聚物的荧光强度与其质量浓度呈良好的线性关系, 线性相关系数为 0.9578, 检测下限为 0.65 mg · L⁻¹; 采用静态法, 当药剂量为 20 mg · L⁻¹ 时对碳酸钙阻垢率可达 77.2%, 当药剂量为 25 mg · L⁻¹ 时对硫酸钙阻垢率已经达到 100%, 与市售的 POCA 相当, 达到了阻垢剂的阻垢分散性能要求。通过扫描电镜观察发现 FC-POCA 对 CaCO₃ 垢既有较强的分散作用又具有明显的晶格畸变能力。

关键词: 共聚物; 阻垢; 合成; 荧光

中图分类号: TQ 085.412; O 623.731

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 02-0520-06

Preparation and performance of 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid /acrylic acid copolymer containing fluorescent group

LEI Wu¹, ZHANG Yuehua^{1,2}, ZHU Jiang¹, XIA Mingzhu¹, WANG Fengyun¹

(¹ Institute of Industrial Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China; ² School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007, Jiangsu, China)

Abstract: A novel water soluble fluorescent monomer, 4-(*N'*-methyl-1-piperazinylallyl)-*N*-butyl-naphthalimide allyl chloride quaternary ammonium salt (FC) was synthesized from 4-bromo-1, 8-naphthalic anhydride and *N*-methylpiperazidine. Its structure was characterized by IR, ¹H NMR and elemental analysis. The 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid /acrylic acid copolymer containing fluorescent group (FC-POCA) was prepared by copolymerization of FC, acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid (AMPS) and NaPO₃. The fluorescence and scale inhibition performance of FC-POCA was investigated. The relationship of fluorescence intensity and concentration of FC-POCA was linear, and the correlation coefficient (*R*) was 0.9578, and the limit of detection was 0.65 mg · L⁻¹. By the static method, the scale inhibition ratio of CaCO₃ was 77.2% when the copolymer concentration was 20 mg · L⁻¹, scale inhibition ratio of CaSO₄ was 100% when the copolymer concentration was 25 mg · L⁻¹. The results by SEM showed that the copolymer had high performance of scale inhibition on both dispersion and lattice distortion of CaCO₃.

Key words: copolymer; scale inhibition; synthesis; fluorescence

2007-03-29 收到初稿, 2007-06-22 收到修改稿。

联系人: 王风云。第一作者: 雷武 (1971—), 男, 博士, 副教授。

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2006201)。

Received date: 2007-03-29.

Corresponding author: Prof. WANG Fengyun. E-mail: leiwuhao@yahoo.com.cn

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK2006201).

引言

由于环境保护和可持续发展的要求, 20 世纪 90 年代以来国内外致力于低磷、无磷环保型缓蚀阻垢剂的开发和研究工作, 并取得了一定成效^[1-7]。传统的以分析磷含量来确定药剂浓度的方法, 已经越来越不适应要求。自 20 世纪 90 年代末, 为了进一步提高生产效率和管理水平, 高灵敏度、低检测下限的荧光检测技术和水处理技术结合衍生出荧光示踪性水处理药剂, 真正实现了水处理药剂的在线分析检测和自动加药, 避免了传统加药方法因加药不足造成的腐蚀、结垢等问题, 防止了加药过多而造成的资源浪费, 成为国内外的热点^[8-15]。

1, 8-萘酰亚胺类荧光染料具有色泽鲜艳, 荧光强烈的特点^[16-17], 由于绝大部分 1, 8-萘酰亚胺类荧光染料是非水溶性的, 大大限制了其应用范围^[18]。作者以 4-溴-1, 8-萘二甲酸酐和 *N*-甲基哌嗪为起始原料, 经胺化、酰胺化、季铵盐化三步反应合成了水溶性荧光单体 4-(*N'*-甲基-1-哌嗪基)-*N*-丁基-1, 8-萘二甲酰亚胺烯丙基氯季铵盐 (FC)。并将 FC 与丙烯酸 (AA), 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 次亚磷酸钠共聚制备了含荧光基团的 AA-AMPS 共聚物 (FC-POCA), 考察了其质量浓度与荧光强度的关系, 研究了 FC-POCA 对 CaCO_3 、 CaSO_4 的阻垢分散性能。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

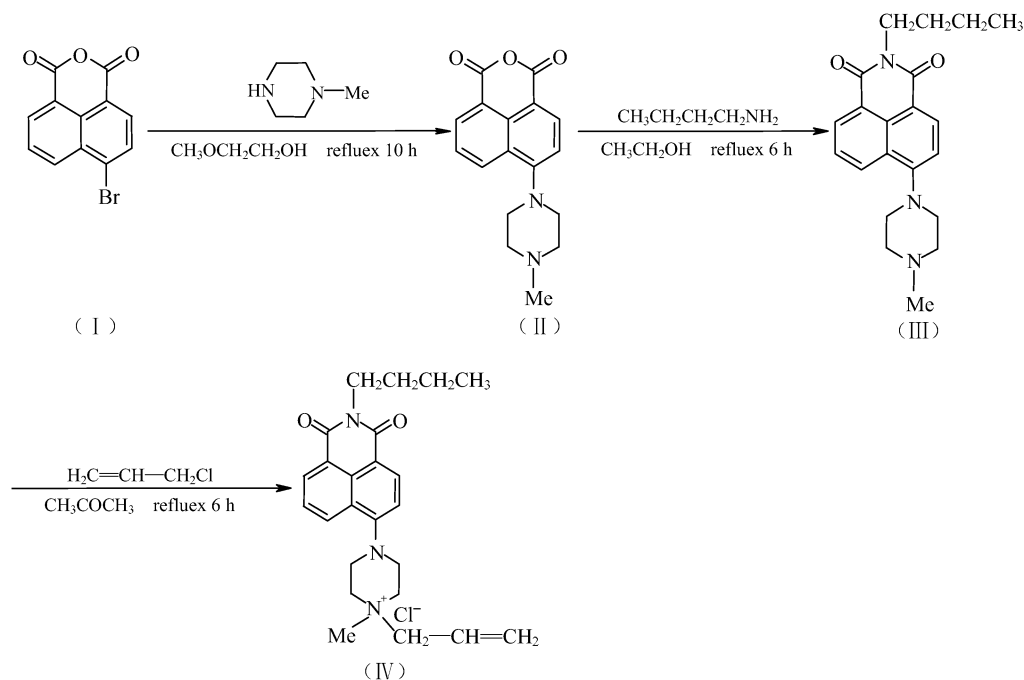
4-溴-1, 8-萘二甲酸酐、*N*-甲基哌嗪、烯丙基氯均为工业品, 用前提纯; 丙烯酸 (AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 均为工业级, 江海化工厂; 次亚磷酸钠、乙二醇单甲醚、冰醋酸、过硫酸钾等均为市售分析纯试剂; 马丙共聚物 (MA-AA)、氨基三甲叉磷酸 (ATMP) 和膦酰基羧酸共调聚物 (POCA) 均为市售工业品。

Bruker DRX300MHz 核磁共振仪 (DSS 为内标) (德国); MB154S-FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片) (加拿大); Perkin-Elmer2400 元素分析仪 (美国); 质谱仪 Finnigan TSQ (美国); GBC-918 紫外可见分光光度计 (澳大利亚 GBC 科学仪器公司); RF5301PC 荧光分光光度计 (日本岛津)。

1.2 FC-POCA 的合成

1.2.1 FC 的合成 根据文献 [19-20] 的原理, 设计合成路线如下。

在三颈烧瓶中加入 2.77 g 化合物 (I) 和 40 ml 乙二醇单甲醚, 加热使化合物 (I) 溶解完全, 机械搅拌, 滴加 3.3 ml *N*-甲基哌嗪及 10 ml 乙二醇单甲醚的混合液, 1 h 内滴毕, 继续回流 10~11 h, 反应结束后减压蒸馏去掉溶剂, 加 50 ml 冰醋酸, 冷冻。解冻后, 有大量黄色沉淀析出, 抽滤,



将滤饼真空干燥, 得黄色固体 (II) 2.66 g, 产率 89.9%。

称取 2.96 g 化合物 (II) 置于三颈烧瓶中, 加 50 ml 乙醇将其溶解, 升温至 80℃, 待化合物 (II) 完全溶解后, 滴加 3.5 ml 正丁胺和 10 ml 乙醇的混合液, 0.5 h 内滴完, 加热回流 6 h。反应结束后, 常压蒸馏去掉溶剂, 加入 500 ml 去离子水, 析出大量黄绿色沉淀, 抽滤, 将滤饼真空干燥, 得黄绿色固体 (III) 2.91 g, 产率 82.8%。

称取 3.51 g 化合物 (III) 加入三颈烧瓶中, 加 30 ml 丙酮将其溶解, 升温至 70℃, 开始滴加 2.68 g 烯丙基氯和 20 ml 丙酮的混合液, 0.5 h 内滴完, 加热回流 6 h, 析出大量黄色沉淀, 抽滤, 用丙酮洗涤沉淀, 滤饼经真空干燥, 得黄色固体。产物用无水乙醇-乙酸乙酯重结晶, 真空干燥, 得棕黄色晶体 (IV) 2.67g, 产率 62.5%。

1.2.2 FC-POCA 的合成 在装有分液漏斗、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中加入一定量的水, 在搅拌下加热至 50℃, 然后开始滴加一定量的 AA、AMPS、荧光单体、过硫酸钾、次亚磷酸钠 (其中荧光单体用量占 AA 和 AMPS 总质量的 0.2%), 控制反应温度在 95℃ 左右, 1 h 内滴完, 继续保温 3 h, 冷却出料, 得浅褐色黏稠液体。

2 结果和讨论

2.1 荧光单体 FC 的结构表征

$^1\text{H NMR}$ (D_2O 为溶剂, DSS 为内标), δ : 0.794 ~ 0.830 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.221 ~ 1.241 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.30 ~ 1.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.080 ~ 4.097 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7.000 ~ 8.100 (m, 萘环上的 5H); 3.502 (t, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+$); 3.643 ~ 3.667 (t, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+$); 6.000 ~ 6.100 (m, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.721 ~ 5.743 (d, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.703 ~ 3.717 (d, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.142 (s, 3H, NCH_3)。 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ 元素分析实测值 (计算值) /%: C 67.41 (67.36), H 7.03 (7.07), N 9.79 (9.82)。 IR (KBr): 1689.13, 1654.31 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1614.66 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1389.38 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$) cm^{-1} 。 MS, m/z (%): 339 ($[\text{M}]^+$)。

2.2 聚合物的结构表征

IR (KBr): 1172 ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$), 1040 ($\nu_{\text{P}-\text{O}}$), 1446 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$), 1716 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1522 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 1043 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 620 ($\nu_{\text{S}-\text{O}}$) cm^{-1} 。 $^{31}\text{P NMR}$ (H_3PO_4 为溶剂), δ : 33~36 (m, 1P, $\text{HO}-\text{P}-\text{C}$), 52~53 (m, 1P, $\text{C}-\text{P}-\text{C}$)。

2.3 FC-POCA 的光学性质

2.3.1 FC 的荧光量子效率 对 FC 溶液进行荧光测试 (浓度为 $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。以浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸奎宁溶液为参照物, 根据公式 $\phi_s/\phi_r = (\text{Au}_r \cdot \text{In}) / (\text{In}_r \cdot \text{Au})$, 得 $\phi_s = (\phi_r \cdot \text{Au}_r \cdot \text{In}) / (\text{In}_r \cdot \text{Au})$, 式中 Au、In 分别为待测样品和参照物的吸光度和荧光发射峰面积。实验测得 FC 的荧光量子效率见表 1。FC 在激发波长为 422 nm 时, 其量子效率为 0.76, 与硫酸奎宁相比, 该荧光单体是一种强荧光化合物。

表 1 FC 在水溶液中荧光测试结果

Table 1 Fluorescent spectrum of FC in water solution

Reagent	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	ϕ
quinine sulphate	357	450	0.55
FC	422	530	0.76

2.3.2 FC-POCA 的紫外吸收光谱 以去离子水分别配制一定浓度的 FC 和 FC-POCA 溶液, 并以去离子水做参比, 用紫外分光光度计进行扫描, 扫描范围为 190~800 nm。如图 1 所示, FC 单体的紫外吸收峰分别出现在 206.0、244.0 和 388.0 nm 处, 其中 388.0 nm 处的强度最大; 聚合物 FC-POCA 的紫外吸收光谱中也出现了 3 个类似的峰, 且位置与 FC 单体的紫外吸收峰一致 (如图 1), 说明 FC 共聚后的电子光谱的特性基本没有改变, 这与作者所研究的含荧光基团的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物的结果一致^[12]。但是, 由于荧光单体 FC 用量只占马来酸酐和丙烯酸总质量的 0.2%, 所以共聚物的相对紫外吸收峰都较弱, 尤其是位于 206.0 nm 和 244.0 nm 处的两个峰不是很明显。

2.3.3 FC-POCA 的激发光谱和发射光谱 称取一定量的 FC-POCA, 用去离子水配制成 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。固定荧光分光光度计的发射波长为 500 nm, 扫描得荧光强度-激发波长的关系曲线, 即为激发光谱; 固定荧光分光光度计的激发波长为 422 nm, 扫描得荧光强度-发射波长的关系曲线, 即为发射光谱。FC-POCA 的激发光谱与发射光谱如图

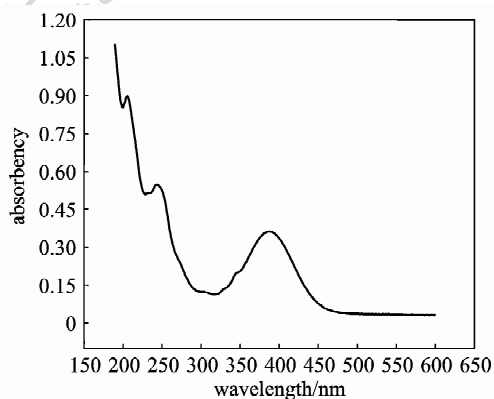


图1 FC的紫外吸收光谱

Fig.1 UV absorbency spectrum of FC

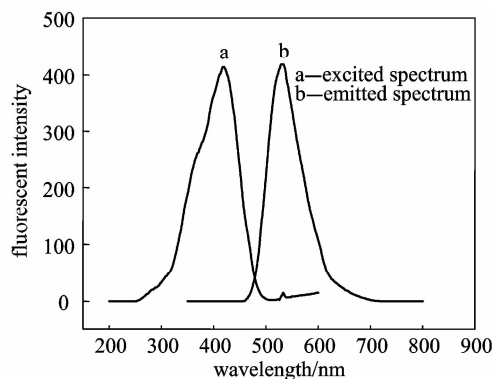


图2 FC的激发光谱和发射光谱

Fig.2 Excited and emitted spectrum of FC-POCA

2所示。由图2可以看出, FC-POCA 激发波长和发射波长分别为 422 nm 和 530 nm。

2.3.4 FC-POCA 的浓度与荧光强度之间的关系

在激发波长 422 nm 的条件下, 发射波长为 530 nm。扫描 FC-POCA 浓度分别为 2、4、6、8、10、12、14、16 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光强度, 获得其浓度与荧光强度的关系如图3所示。由图3可知 FC-POCA 的相对荧光强度随着其质量浓度的增加而增加。FC-POCA 的浓度与其荧光强度有较好的线性关系, 其线性关系为 $y=22.23+49.17x$, 线性相关系数可达到 0.9578。根据公式检测下限 $3\sigma/k$ (σ 为方差, k 为斜率), 可求得聚合物 FC-POCA 的检测下限为 $0.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 阻垢分散性能的测定

2.4.1 FC-POCA 对碳酸钙的阻垢性能测定

采用 GB/T 16632—1996 静态阻垢法对 FC-POCA 的阻碳酸钙性能进行测定。具体实验条件为 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (均以碳酸钙计), $T = (80 \pm 2)^\circ\text{C}$, 恒温 10 h。在同样条件下

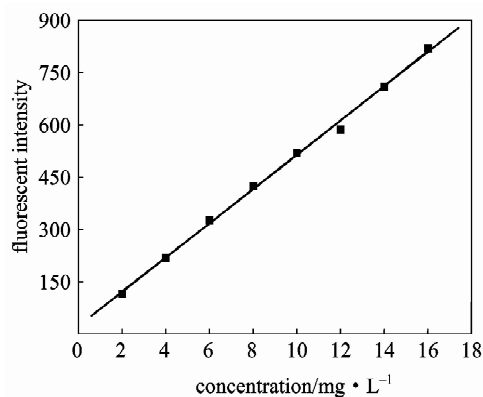


图3 FC-POCA 浓度与荧光强度的关系

Fig.3 Relationship of fluorescent intensity and concentration of FC-POCA

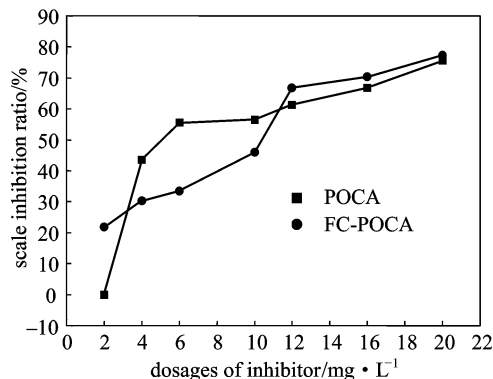


图4 药剂用量对碳酸钙阻垢率的影响

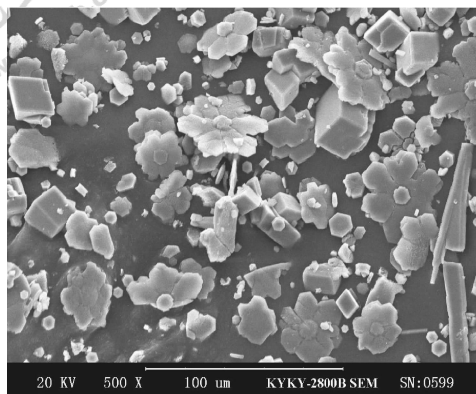
Fig.4 Effect of agent dosages on inhibition ratio

与市售的 POCA 进行比较, 实验结果见图4。

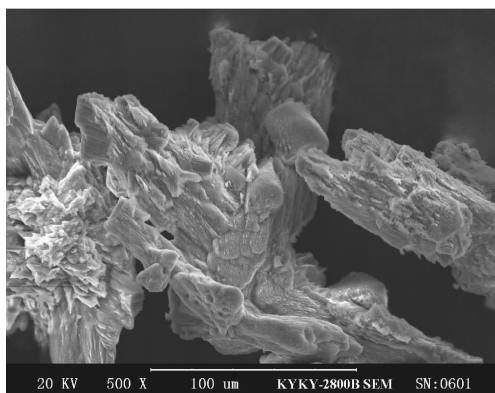
从图4可以看出, FC-POCA 与 POCA 对碳酸钙的抑制能力相当, 当药剂浓度为 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阻垢率已经达到 70.3%。另外, 为了进一步研究药剂的阻垢性能, 采用 SEM 考察了空白和投加药剂的碳酸钙垢的微观形态, 结果如图5所示。由图5可以看出, 不加阻垢剂所形成的垢样为较有规则的晶体, 基本具有方解石晶体的六方晶系结构, 且垢的粒径较大, 加入 FC-POCA 后析出的晶体与空白的垢形相比, 垢明显松散且呈不规则形状, 相对细小, 晶体构型不明显。也表明阻垢剂 FC-POCA 具有一定的晶格畸变作用, 分散性能比较强。

2.4.2 FC-POCA 对硫酸钙的阻垢性能测定

向 500 ml 的容量瓶中加入一定量的药剂和 CaCl_2 储备液, 使其中 Ca^{2+} 浓度为 $2.94 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Ca^{2+} 计), 充分混合均匀后加入 Na_2SO_4 储备液, 使其中 SO_4^{2-} 浓度为 $7.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 SO_4^{2-} 计), 调节试验水的 pH 值为 7.5, 搅拌均匀后放入



(a) scale without FC-POCA (×500)



(b) scale with 15 mg · L⁻¹ FC-POCA (×500)

图 5 FC-POCA 对垢的形状和大小的影响

Fig. 5 Effects of PESA on scale diameter and scale shape by SEM

(80±1)℃的水浴锅中, 恒温 10 h 后取出静置, 冷却后过滤, 测定过滤液中 Ca²⁺ 含量, 同时做空白实验, 按 $\eta = (C_1 - C_0) / (2940 - C_0) \times 100\%$ 计算 CaSO₄ 沉积的抑制能力。其中, C₁ (mg · L⁻¹, 以 Ca²⁺ 计) 为加入药剂后过滤液中 Ca²⁺ 含量, C₀ (mg · L⁻¹, 以 Ca²⁺ 计) 为空白值。实验结果见表 2。

表 2 药剂用量对硫酸钙阻垢率的影响

Table 2 Effect of reagent dosages on scale inhibition ratio

Reagent concentration /mg · L ⁻¹	Ratio of inhibition/%			
	POCA	FC-POCA	MA-AA	ATMP
2.5	12.90	14.10	1.90	5.72
5.0	39.60	32.30	12.66	6.12
10	84.10	66.80	33.75	22.45
15	91.20	86.40	98.68	59.64
20	98.30	91.30	100	100
25	100	100	100	100
30	100	100	100	100

由实验结果可以看到, FC-POCA 的阻硫酸钙的性能与常用的阻垢剂性能相当。在加药量为 15 mg · L⁻¹ 时, FC-POCA 阻垢率只是比市售 POCA 略小, 当加药量大于 25 mg · L⁻¹ 时, 产生阈值现象使阻垢率达到 100%。

3 结 论

以 4-溴-1, 8-萘二甲酸酐和 N-甲基哌嗪为原料, 合成了荧光单体 4-(N'-甲基-1-哌嗪基)-N-丁基-1, 8-萘二甲酰烯丙基氯季铵盐 (FC)。将 FC 与丙烯酸 (AA) 等单体共聚制备了含荧光基团的 AA-AMPS 共聚物 (FC-POCA)。对 FC-POCA 的荧光和阻垢性能进行了研究, 结果表明:

(1) FC-POCA 的荧光强度与其质量浓度呈良好的线性关系, 检测下限为 0.65 mg · L⁻¹。

(2) FC-POCA 对碳酸钙、硫酸钙有较好的抑制作用。通过 SEM 的观察, 其对碳酸钙也有一定的晶格扭曲和分散能力 (垢样的晶体特征减弱或消失)。

References

- [1] Henkel K. Preparation and use of polyaspartamides Preparation of polyaspartamide, useful, e. g. in cosmetics or pharmaceuticals: DE, 19720771. 1998-11-19
- [2] Caramaschi G D. Process for the preparation of polyaspartic acid: WO, 98104615. 1998-02-05
- [3] Torsten G, Winfried J, Nikolaus M. Process for preparing polyaspartic acid: US, 5714558. 1998-02-03
- [4] Lei Wu (雷武), Xu Jin (徐瑾), Xia Mingzhu (夏明珠), Song Wenyu (宋文煜), Wang Fengyun (王风云). Synthesis of polyaspartic acid. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2003, **20** (4): 397-399
- [5] Lei Wu (雷武), Wang Fengyun (王风云), Xia Mingzhu (夏明珠), Wang Fenghe (王凤贺). Synthesis and its scale inhibition effect of green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (9): 2207-2213
- [6] Xia Mingzhu (夏明珠), Lei Wu (雷武), Sun Yuanpeng (孙元鹏), Wang Fengyun (王风云). Synthesis of phosphono carboxylic acid cotelomer and its property. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2000, **17** (4): 405-408
- [7] Xiong Rongchun (熊蓉春), Zhou Qing (周庆), Wei Gang (魏刚). Corrosion inhibition and synergistic effect of green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (9): 1323-1325

- [8] Cai Chao (蔡超), Wu Dacheng (吴大成), Guo Ruiwei (郭睿威). The development of the research on fluorescence-labelled water treatment agent. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2003, **23** (11): 5-8
- [9] Zhang Yuehua (张跃华), Xia Mingzhu (夏明珠), Lei Wu (雷武), Wang Fengyun (王风云), Song Wenyu (宋文煜). Synthesis and optical properties of 4-methoxy-N-(2-N', N'-dimethylaminoethyl) naphthalimide allyl chloride quaternary ammonium salt. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2005, **22** (10): 1145-1148
- [10] Lei Wu (雷武), Wang Fenghe (王凤贺), Xia Mingzhu (夏明珠), Lu Lude (陆路德), Wang Fengyun (王风云). Properties of fluorescent polymer F-PAM prepared by reverse microemulsion polymerization. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (10): 2464-2468
- [11] Lei Wu (雷武), Zhang Yuehua (张跃华), Xia Mingzhu (夏明珠), Wang Fengyun (王风云). Preparation and performance on the phosphono-based maleic anhydride/acrylic acid copolymer containing fluorescent group. *Fine Chemicals* (精细化工), 2006, **23** (7): 687-691
- [12] Lei Wu (雷武), Ping Chunxia (平春霞), Wang Fenghe (王凤贺), Xia Mingzhu (夏明珠), Zhang Yuehua (张跃华), Wang Fengyun (王风云). Preparation of the acrylic acid/acrylamide copolymer containing fluorescent group. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2006, **35** (2): 145-150
- [13] Hoots J E, Godfrey M R. Monitoring water treatment agent in-system concentration and regulating dosage; US, 5435969. 1995-07-25
- [14] Sivakumar A, Shah J, Narasimha M R, Scott S B. Fluorescent tracer in a water treatment process; US, 5413719. 1995-05-09
- [15] Hoots J E, Davis R V, Moriarty B E, Shiely R W, Bakalik D P. Autocycle control of cooling water systems; US, 6280635. 2001-08-28
- [16] Zhao Tongfeng (赵同丰), Zhao Defeng (赵德丰), Hu Yongqiang (胡永强), Cheng Lübai (程侣柏). The study on the synthesis and properties of water-soluble 1, 8-naphthalimide fluorescent dyes (II). *Dyestuff Industry* (染料工业), 1997, **34** (4): 6-7
- [17] Zhang Mian (张勉), Cui Jingnan (崔京南). Synthesis of water-soluble fluorescent dyes based on 1, 8-naphthalic anhydride. *Fine Chemicals* (精细化工), 2004, **21** (10): 782-784
- [18] Sun Chaohui (孙朝晖), Wang Jingguo (王景国), Zhao Defeng (赵德丰), Yang Jianxin (杨建新). Studies on the fluorescence properties of 1, 8-naphthalimides. *Dyestuffs and Coloration* (染料与染色), 2004, **41** (2): 84-86
- [19] Huang Wei (黄卫), Yan Deyue (颜德岳). Preparation of luminescent aromatic tetracarboxylic dianhydride containing naphthylene moiety; CN, 1374307A. 2002-10-16
- [20] Grabchev I, Qian X H, Xiao Y, Zhang R. Novel heterogeneous PET fluorescent sensors selective for transition metal ions or paotons; polymers regularly labeled with naphthalimide. *New J. Chem.*, 2002, **26**: 920-925