

羧甲基纤维素接枝螺噁嗪光致变色材料的制备与研究

孙宾宾^{1,2} 姚秉华¹ 杨 博²

(1.西安理工大学应用化学系,西安 710054;2.陕西国防工业职业技术学院化工学院,西安 710300)

摘 要 通过水溶液接枝共聚,将螺噁嗪类光致变色基团引入羧甲基纤维素,得到了键合螺噁嗪基团的水溶性光致变色功能材料。利用红外光谱、热重分析等手段对其结构进行表征,结果表明:新材料是以羧甲基纤维素大分子为骨架,侧链接枝有螺噁嗪类光致变色基团。对新材料显色体在水溶液中的热褪色过程通过紫外-可见吸收光谱研究,结果表明:其具有良好的光致变色性能,且显色体热消色稳定性显著增强。新材料良好的水溶性和光致变色性使其更具实用价值。

关键词 羧甲基纤维素,螺噁嗪,接枝共聚,水溶性,光致变色

Synthesis and photochromism of carboxymethyl cellulose derivative containing spirooxazine pendant groups

Sun Binbin^{1,2} Yao Binghua¹ Yang Bo²

(1.Department of Applied Chemistry,Xi'an University of Technology,Xi'an 710054;
2.College of Chemical Engineering,Shaanxi Vocational and Technical College of Defense Industry,
Xi'an 710300)

Abstract A water-soluble photochromic functional polymer was prepared by graft copolymerization of spironaphthoxazine moiety onto carboxymethyl cellulose in water-solution. The structure of target polymer was characterized by IR and TGA. The photochromism of the target polymer was investigated by UV-Vis spectroscopy. The results showed that the target polymer had good photochromic properties in water solution, and the thermal bleaching stability of color body of target polymer was significant improved. The excellent water-solubility and photochromism made it more extensive applications.

Key words carboxymethyl cellulose, spirooxazine, graft copolymerization, water-solubility, photochromism

光致变色是指一种物质受一定波长光的照射,进行特定化学反应生成产物,其吸收光谱发生明显变化,在另一波长的光照下或热的作用下,又恢复到原来的形式。螺噁嗪是目前最有可能进入工业化实用的一类光致变色化合物。螺噁嗪 1 的光致变色过程如图 1 所示,在紫外光照射下螺噁嗪(闭环体 SP)分子中的螺 C-O 键发生断裂,生成开环体部花菁结构 MC),MC 在可见光区域有吸收。螺噁嗪类化合物发生开环反应后,显色体 MC 的热稳定性较差,会迅速发生闭环反应返回 SP 是制约螺噁嗪类化合物在工业范围内大面积应用的一个主要障碍^[1]。将螺噁嗪基团引入高分子基质,一方面可以使其更容易进行器件化加工,另一方面也会因为空间位阻效应和极性效应而使其显色体热稳定性增强^[2]。

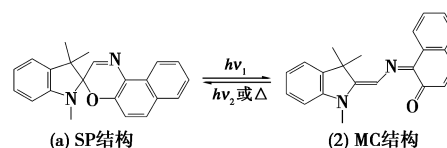


图 1 螺噁嗪 1 的光致变色过程示意图

[(a)SP 结构;(b)MC 结构]

另一方面,绝大部分螺噁嗪类化合物易溶于有机溶剂而不溶于水,这限制了其在某些特定场合的应用,因此有必要合成水溶性的螺噁嗪类化合物以扩展其应用领域^[3]。一般可以通过在螺噁嗪结构上引入亲水性基团^[4]或者将螺噁嗪光致变色基团引入水溶性大分子^[5]来制备水溶性的螺噁嗪衍生物。羧甲基纤维素是一种具有水溶性的纤维素衍生物,易

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1062);西安理工大学优秀博士学位论文研究基金(207-002J1303)

作者简介:孙宾宾(1977-),男,博士,教授,主要从事有机光致变色材料化学研究。

成膜^[6-7],可以通过接枝共聚反应来改性修饰^[8-9]。本研究利用接枝共聚反应,制得了含有光致变色螺噁嗪基团的羧甲基纤维素水溶性衍生物,并考察了其光致变色行为。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

羧甲基纤维素(CMC,300~800mPa,化学纯),成都科龙化学试剂公司;9'-丙烯酰氧基吡啶螺噁嗪(AISO),自制^[2];过硫酸铵(APS)、丙酮,均为分析纯,国药集团西安化玻采供站;去离子水,自制。

1.2 合成实验

将 0.5g CMC 溶于 50.0mL 去离子水中,搅拌溶解后,加入 1.20g AISO,通氮气保护,高速电磁搅拌 3.0h 以使悬浮液充分混合后,加热至 70℃,再加入新配制的 APS 水溶液(含 APS 68.5mg),保持 70℃ 恒温反应 3.0h 后,用冰水浴冷却。将冷却后的混合物倾入大量丙酮,用布氏漏斗过滤,收集滤出物。将滤出物以丙酮为萃取剂在索氏提取器中抽提 12.0h,过程中间隔 1.0h 取少量抽提液滴于滤纸上,用紫外光照射滤纸不变蓝时认为均聚物 PAISO 已完全萃取除去。再继续抽提 0.5h 后,于 60℃ 真空干燥至恒重,得白色蜡状固体 1.284g,即接枝螺噁嗪基团的羧甲基纤维素衍生物(CMC-AISO)。

1.3 测试与表征

使用红外光谱仪(FT-IR,NEXUS-670 型)对样品进行测试,KBr 压片;使用同步热分析仪(TG,SDT Q600 型)对样品进行分析,样品质量分别为 10mg 左右,升温速率 10℃/min,从 25℃ 加热至 500℃,以流量 100mL/min 的高纯氮为热解载气;使用紫外-可见吸收光谱仪(Agilent-8453 型)、以水为溶剂对 CMC-AISO 进行紫外-可见吸收光谱测试;采用三用紫外分析仪(ZF7c 型,上海康华生化仪器厂)产生紫外光源,波长 365nm。

2 结果与讨论

2.1 材料的 FT-IR 分析

图 2 为 CMC 和 CMC-AISO 的 FT-IR 谱图。由图可见,在 CMC-AISO 的 FT-IR 谱图中,有原料 CMC 的一些特征谱带^[8]:3437cm⁻¹(OH 伸缩振动)、2920cm⁻¹(CH 伸缩振动)、1603cm⁻¹(COO⁻ 不对称伸缩振动)和 1422cm⁻¹(COO⁻ 对称伸缩振动)全部保留,波数稍有移动;同时,在 1730cm⁻¹ 处出现明显的羰基伸缩振动吸收峰(在均聚物 PAISO 的 FT-IR 谱图中,羰基伸缩振动吸收峰位于

1738cm⁻¹)。由于已经以丙酮为溶剂对 CMC-AISO 中可能存在的均聚物 PAISO 进行充分抽提,并通过检验抽提液的光致变色情况,证实产物中已不存在均聚物,说明 CMC-AISO 的确是通过共价链接枝螺噁嗪基团的羧甲基纤维素衍生物。

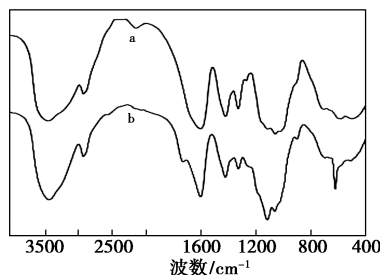


图 2 CMC(a)和 CMC-AISO(b)的 FT-IR 谱图

2.2 紫外-可见光谱分析

图 3 为 CMC 和 CMC-AISO 的紫外-可见光谱图。由图可见,CMC 在 215nm 以下有很强的吸收,这归属于其分子中—COO⁻ 的 C=O 发生 n-π* 跃迁所致;而 CMC-AISO 在 215~380nm 也出现吸收带。Chu 的研究表明^[10],螺噁嗪 1 闭环体的紫外吸收出现在 190~380nm 附近。由于 CMC 和螺噁嗪基团的部分吸收重合,因此 215nm 以下的吸光度增大,这也说明 CMC-AISO 是接枝有螺噁嗪基团的羧甲基纤维素衍生物。

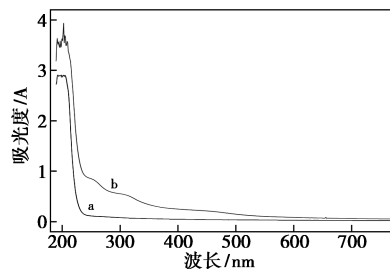


图 3 CMC(a)和 CMC-AISO(b)的紫外-可见光谱图

2.3 TG 分析

CMC 和 CMC-AISO 的 TG 曲线见图 4。由图可见,CMC 在 220~300℃ 出现明显热失重,失重约 15.3%,这是由于 CMC 开始降解,释放出 CO₂,材料质量迅速下降;到 300℃ 以后,CMC 开始分解^[6]。CMC-AISO 的热失重分为 3 个阶段,25~150℃ 为第一失重区,是由 CMC-AISO 中残留的吸附水分和结合水分蒸发引起的,热失重约 8.5%。210~320℃ 为第二失重区,与 CMC 的热失重温度范围重合,但比 CMC 热失重范围宽,失重约 15.1%,这是 CMC-AISO 母体开始降解引起的;由于接枝基团对母体的影响,其降解温度范围变宽。330~500℃ 为第三失重区,可能是 CMC 母体和接枝的螺噁嗪基

团都开始分解造成的,500℃时剩余质量分数约为27.5%。CMC-AISO的第二失重区与CMC的热失重温度范围有所重合,说明CMC-AISO是以羧甲基纤维素为骨架的接枝共聚物。

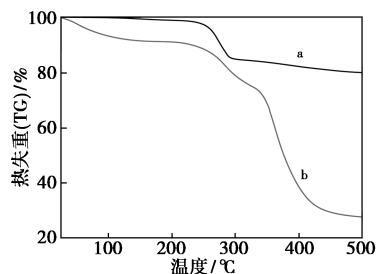


图4 CMC(a)和CMC-AISO(b)的TG曲线图

2.4 溶解性能分析

CMC具有良好的水溶性,AISO为脂溶性单体,不溶于水,而CMC-AISO能够溶于去离子水中。结合文献[5,11],接枝产物在水中表现出溶解性,是因为水溶性的CMC母体将接枝侧链上的螺噁嗪基团拉入水中。

2.5 材料的光致变色性能分析

一般的螺噁嗪小分子(例如螺噁嗪^[12]和AISO^[1,5]等)都易溶于有机溶剂,在紫外光照射下开环显蓝色,但是撤去紫外光后瞬间褪色,褪色速率可以和仪器记录光谱的速率相比甚至还要快,因此螺噁嗪小分子热褪色过程的紫外-可见吸收光谱在室温下很难测得。

室温下,将0.2g CMC-AISO溶解于25mL去离子水中配成待测溶液,将待测溶液用波长为365nm的紫外光照射3min使其充分开环显色后迅速撤去紫外光,测试其光致变色热褪色过程的紫外-可见吸收光谱,结果见图5。由图可见,在水溶液中,CMC-AISO开环体的整个吸收峰较宽,其最大吸收波长在可见光区610nm处,同时有一个肩峰在575nm处。随着撤去紫外光,在室温下热褪色时间延长,CMC-AISO开环体逐渐转化为闭环体,整个吸收峰强度慢慢减弱。CMC-AISO显色体在撤去紫外光、室温放置30min后,蓝色依然清晰可见,说

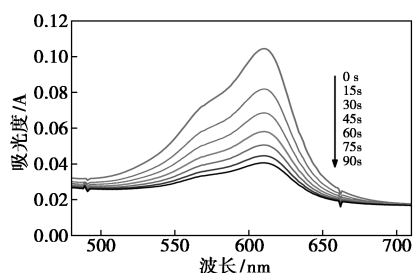


图5 CMC-AISO显色体热褪色过程的紫外-可见吸收光谱图

明CMC-AISO开环体热稳定性较其接枝前单体AISO有提高明显。对于在分子介质中,螺噁嗪基团光致变色过程热稳定性增强,一般认为是在高分子介质中发生异构化反应时,螺噁嗪基团受到周围空间位阻的原因^[13]。

3 结论

为了延迟螺噁嗪化合物光致变色过程中热褪色的反应速率,增强螺噁嗪类光致变色染料的水溶性,设计合成了一种接枝螺噁嗪基团的羧甲基纤维素衍生物。通过FT-IR、TG和水溶性测试对新材料的结构进行了表征,证实新材料以CMC大分子为骨架,在侧链共价键有螺噁嗪光致变色基团。新材料在水溶液中的光致变色过程证实,其在水溶液中仍具有光致变色性能,且显色体光致变色过程热稳定性较螺噁嗪小分子显著增强,这主要是因为空间位阻效应造成的。新材料良好的水溶性和光致变色性能扩展了其实用价值。

参考文献

- [1] 孙宾宾,杨博,王明远.硝化纤维素键合螺噁嗪光致变色材料的制备与研究[J].化工新型材料,2013,21(1):37-38.
- [2] 王立艳.共聚和掺杂螺噁嗪聚合物的制备及其光致变色性能研究[D].长春:吉林大学,2009.
- [3] 孙宾宾,董灵光.光致变色螺噁嗪类化合物的合成研究进展[J].当代化工,2018,47(6):1279-1284.
- [4] 曹慧军,田晓慧,元以中,等.螺噁嗪三苯基膦盐的合成及酸敏光致变色性质[J].化学通报,2010,73(6):560-563.
- [5] Fu Z S, Sun B B, Chen J, et al. Preparation and photochromism of carboxymethyl chitin derivatives containing spirooxazine moiety[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(2): 515-518.
- [6] 侯璟珂,马海红,徐卫兵,等.改性羧甲基纤维素缓释膜材料的制备与表征[J].材料科学与工程学报,2018,36(1):90-94.
- [7] Ahmad N H, Isa M I N. Characterization of un-plasticized and propylene carbonate plasticized carboxymethyl cellulose doped ammonium chloride solid biopolymer electrolytes[J]. Carbohydrate Polymer, 2016, 137: 426-432.
- [8] 徐继红,赵素梅,李忠,等.微波辐射羧甲基纤维素接枝2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸制备高吸水性树脂[J].石油化工,2012,41(4):443-448.
- [9] 唐清华,宋明超,张娜,等.羧甲基纤维素接枝丙烯酸钠的合成与性能[J].实验室研究与探索,2016,35(12):13-17.
- [10] Chu N Y C. Photochromic of spiroindolinonaphthoxazine. I. photophysical properties[J]. Can J Chem, 1983, 61: 300-305.
- [11] Sun T, Xu P, Liu Q, et al. Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan[J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 189-192.
- [12] 樊美公,姚建年.光功能材料科学[M].北京:科学出版社,2013,120.
- [13] 强培荣,张赛,高峻,等.含螺噁嗪类基团聚合物的合成及光致变色性能研究[J].高分子学报,2015(10):1165-1174.

收稿日期:2018-11-08

修稿日期:2019-02-25