

# 一种光致变色偶氮染料接枝羧甲基甲壳素高聚物的合成

孙宾宾<sup>1</sup>, 傅正生<sup>2</sup>, 陈洁<sup>2</sup>, 王芳宁<sup>1</sup>

(1. 陕西国防工业职业技术学院化工系, 陕西 西安 710300; 2. 西北师范大学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**以水为介质、过硫酸铵为引发剂, 采用接枝共聚法合成了一种具有光致变色偶氮侧基的羧甲基甲壳素衍生物, 用红外光谱对其结构进行了表征。讨论了反应温度、反应时间、引发剂用量、溶剂用量、单体用量对接枝共聚反应的影响。确定最佳合成条件为: 羧甲基甲壳素 0.3 g、溶剂水 30.0 mL、引发剂 30.0 mg、偶氮单体 0.90 g、反应温度 70℃、反应时间 4.0 h, 此时接枝率为 92.0%, 接枝效率为 30.7%。

**关键词:**羧甲基甲壳素; 偶氮染料; 接枝共聚

中图分类号: O 631.24

文献标识码: A

文章编号: 1672-5425(2009)08-0036-03

偶氮染料可以在光和热的作用下进行 trans-cis 和 cis-trans 异构化转变, 产生光致变色现象, 可用于光信息存储等领域, 但由于小分子偶氮染料加工困难, 在实际应用中受到限制。有机聚合物材料具有良好的力学性能和成膜性能, 是理想的基质材料。与偶氮染料掺杂有机聚合物(如 PMMA)体系相比, 偶氮染料接枝聚合物材料在分子水平是均相体系, 具有更好的热稳定性和力学性能<sup>[1]</sup>。因此, 制备具有偶氮侧基的高聚物, 并探讨其光致变色性能成为目前研究的热点<sup>[1-8]</sup>。

甲壳素是地球上储量仅次于纤维素的可再生天然高分子, 不溶于普通溶剂, 但羧甲基甲壳素(CMC)却有着良好的水溶性和成膜性<sup>[9]</sup>。含偶氮光致变色侧基的羧甲基甲壳素衍生物在信息存储等方面有着潜在的应用价值。

作者在此采用接枝共聚的方法合成了一种含偶氮染料侧基的羧甲基甲壳素光致变色高聚物, 并探讨了最佳合成条件。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

羧甲基甲壳素, 食品级, 羧化度 65%, 平均分子量 80 000, 浙江玉环生化有限公司; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 天津市化学试剂六厂三分厂; 丙酮, 分析纯, 天津化学试剂有限公司; 4-丙烯酰氧基-4'-硝基偶氮苯(AZO), 参照文献[6]合成。

NEXUS-670 型 FTIR 光谱仪(KBr 压片), 美国 Nicolet 公司。

### 1.2 方法

在配有温度计、搅拌器、冷凝管、N<sub>2</sub> 导入管的四口烧瓶中加入一定量的去离子水和 CMC, 通 N<sub>2</sub> 保护, 搅拌使其溶解。加入 AZO, 加热至预定温度。加入新配的 APS 水溶液, 恒温反应一段时间, 将产物冷却后倾入大量丙酮, 过滤。将不纯的产物在索氏提取器中用丙酮抽提 8.0 h 以除去均聚物, 真空 60.0℃干燥至恒重, 得接枝共聚物 CMC-g-AZO。接枝率和接枝效率按下式计算:

$$\text{接枝率} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率} = \frac{W_1 - W_0}{W_2} \times 100\%$$

式中:  $W_0$ 、 $W_1$ 、 $W_2$  分别为 CMC、CMC-g-AZO 和 AZO 的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析(图 1)

在羧甲基甲壳素的红外光谱中, 结合文献<sup>[10, 11]</sup>, 将 1652.54 cm<sup>-1</sup>、1565.98 cm<sup>-1</sup>、1312.14 cm<sup>-1</sup> 分别归属为酰胺 I、II、III 谱带。在甲壳素的红外光谱中, 酰胺 I 带强于酰胺 II 带。在羧甲基甲壳素的红外光谱(图 1a 曲线)中, 由于 COO<sup>-</sup> 反对称伸缩振动吸收峰与酰胺 II 带重叠, 导致其吸收强于酰胺 I 带; 1403.83 cm<sup>-1</sup> 为 COO<sup>-</sup> 对称伸缩振动吸收峰。在接枝产物的

基金项目: 陕西国防工业职业技术学院研究与开发项目(0805)

收稿日期: 2009-04-16

作者简介: 孙宾宾(1977-), 男, 陕西周至人, 硕士, 讲师, 研究方向: 有机光致变色材料合成。E-mail: sunbinbin770713@163.com.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

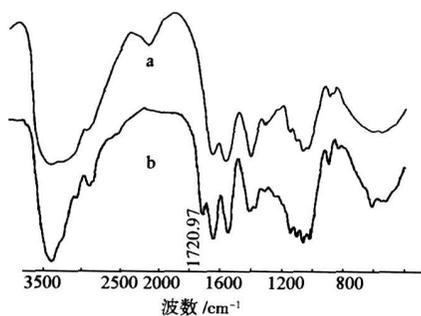


图1 羧甲基甲壳素(a)和接枝共聚物(b)的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of CMC (a) and CMC-g-AZO (b)

红外光谱(图1b曲线)中,1720.97  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了明显的羰基伸缩振动吸收峰,证明了接枝共聚反应的发生;接枝后,酰胺I带强于与 $\text{COO}^-$ 反对称伸缩振动吸收峰重叠的酰胺II带,与文献[9]一致;而羧甲基甲壳素与乙烯基单体均聚物简单物理混合后,其红外光谱并不出现这一现象。

## 2.2 反应温度对接枝反应的影响(表1)

表1 反应温度对接枝率和接枝效率的影响

Tab 1 Effect of reaction temperature on grafting rate and grafting efficiency

温度/ $^{\circ}\text{C}$	40	50	60	70	80
接枝率/%	61.0	74.0	83.5	92.0	79.7
接枝效率/%	20.3	24.6	27.8	30.7	26.6

反应条件: CMC 0.3 g,  $\text{H}_2\text{O}$  30.0 mL, AZO 0.90 g, APS 30.0 mg, 反应时间 4.0 h

由表1可见,在40~70 $^{\circ}\text{C}$ 之间,随着反应温度的升高,产生自由基增多,引发单体接枝共聚增多,接枝率和接枝效率逐渐提高;70 $^{\circ}\text{C}$ 时,接枝率和接枝效率均达到最高,反应平稳;80 $^{\circ}\text{C}$ 时,APS分解迅速,短时间引发产生过多单体自由基,均聚反应明显,但接枝率和接枝效率反而降低。因此,反应温度以70 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

## 2.3 反应时间对接枝反应的影响(表2)

表2 反应时间对接枝率和接枝效率的影响

Tab 2 Effect of reaction time on grafting rate and grafting efficiency

时间/h	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
接枝率/%	65.0	80.5	91.0	92.0	92.1
接枝效率/%	21.6	26.8	30.3	30.7	30.7

反应条件: CMC 0.3 g,  $\text{H}_2\text{O}$  30.0 mL, AZO 0.90 g, APS 30.0 mg, 反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$

由表2可见,随着反应时间的延长,接枝率和接枝效率逐渐提高,反应时间延长到4.0 h后,单体自由基

反应趋于完全,接枝率和接枝效率趋于平稳。故反应时间以4.0 h为宜。

## 2.4 溶剂用量对接枝反应的影响(表3)

表3 溶剂用量对接枝率和接枝效率的影响

Tab 3 Effect of amount of solvent on grafting rate and grafting efficiency

溶剂用量/mL	20.0	30.0	40.0	50.0
接枝率/%	64.0	92.0	87.6	79.8
接枝效率/%	21.3	30.7	29.2	26.7

反应条件: CMC 0.3 g, AZO 0.90 g, APS 30.0 mg, 反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 4.0 h

由表3可见,当溶剂用量为20.0 mL时,体系粘度大,分散不均匀,均聚反应明显,导致接枝率和接枝效率不高;当溶剂用量为30.0 mL时,接枝率和接枝效率达到最大值;而后随溶剂用量的增加,单体碰撞到接枝链自由基的几率减小,接枝率和接枝效率下降。因此,溶剂用量以30.0 mL为宜。

## 2.5 引发剂用量对接枝反应的影响(表4)

表4 引发剂用量对接枝率和接枝效率的影响

Tab 4 Effect of amount of initiator on grafting rate and grafting efficiency

引发剂用量/mg	20.0	25.0	30.0	35.0
接枝率/%	63.4	78.6	92.0	85.8
接枝效率/%	21.2	26.2	30.7	28.7

反应条件: CMC 0.3 g,  $\text{H}_2\text{O}$  30.0 mL, AZO 0.90 g, 反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 4.0 h

由表4可见,随着引发剂APS用量的增加,接枝率和接枝效率逐渐提高,当APS用量为30.0 mg时,达到最大值;继续增加APS用量,接枝率和接枝效率反而下降。这是因为过量的APS使体系产生过量的单体自由基,除参与接枝聚合外,还发生均聚反应,单体总量不变,导致接枝率和接枝效率降低。因此,APS用量以30.0 mg为宜。

## 2.6 单体用量对接枝反应的影响(表5)

表5 单体用量对接枝率和接枝效率的影响

Tab 5 Effect of amount of monomer on grafting rate and grafting efficiency

单体用量/g	0.60	0.75	0.90	1.05
接枝率/%	49.2	70.3	92.0	92.4
接枝效率/%	24.6	28.1	30.7	26.4

反应条件: CMC 0.3 g,  $\text{H}_2\text{O}$  30.0 mL, APS 30.0 mg, 反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 4.0 h

由表5可见,随着单体AZO用量的增加,接枝率先升高而后逐渐趋于平稳,接枝效率先升高而后下降。这是因为随着AZO用量的增加,体系分散不均匀,单体向接枝链自由基的扩散运动受阻,而单体均聚速率增加,接枝效率呈下降趋势。因此,AZO用量以0.90g为宜。

### 2.7 讨论

由于AZO是脂溶性固体,而CMC是水溶性大分子,接枝共聚反应在异相条件下进行,为了得到纯净的高聚物材料,实验未加乳化剂,这些是造成接枝率和接枝效率不够高的主要原因。

### 3 结论

采用接枝共聚方法首次合成了一种具有光致变色偶氮侧基的羧甲基甲壳素高聚物。在羧甲基甲壳素用量为0.3g、溶剂水用量为300mL、引发剂APS用量为30.0mg、单体AZO用量为0.90g、反应温度为70℃、反应时间为40h的最佳工艺条件下,接枝率为92.0%,接枝效率为30.7%。

#### 参考文献:

[1] 易文辉,曹猛,封伟,等.一种偶氮接枝聚氨酯材料的光致变色性质[J].发光学报,2002,23(2):179-182.

- [2] 陈文广,和亚宁,王晓工. PET表面接枝偶氮聚合物和光致取向研究[J].高分子学报,2003,(2):225-228.
- [3] 焦永华,张丽梅,姜振华.含偶氮苯生色团的短梗霉多糖衍生物的制备及性质研究[J].高等学校化学学报,2004,25(2):289-291.
- [4] 唐新德,曹俊,王彦敏.乙基纤维素接枝偶氮苯聚合物的合成与研究[J].功能材料,2007,38(4):583-585.
- [5] 傅正生,王长青,薛华丽,等.含偶氮苯光学活性侧基聚合物研究进展[J].高分子通报,2004,(4):10-23.
- [6] Fu Z-S, Liang W-D, Yang A-M, et al. Role and relevance of polarity and hindrance of vinyl monomers in graft copolymerization onto potato starch[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85(4): 896-899.
- [7] Fu Z-S, Xue H-L, Wang C-Q, et al. Relationship between the absorption spectra and spatial hindrance in starch graft copolymers[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 101(4): 2123-2126.
- [8] 傅正生,禹兴海,冯光华,等.侧基含偶氮苯生色团的短梗霉多糖的制备及光致变色性[J].化学研究,2006,17(3):52-55.
- [9] Fu Z-S, Sun B-B, Chen J, et al. Preparation and photochromism of carboxymethyl chitin derivatives containing spirooxazine moiety[J]. Dyes Pigm, 2008, 76(2): 315-318.
- [10] 杨建红,杜予民,覃彩芹.红外光谱与核磁共振波谱在甲壳素结构研究中的应用[J].分析科学学报,2003,19(3):282-287.
- [11] 董炎明,许聪义,汪剑炜,等.红外光谱法测定N-酰化壳聚糖的取代度[J].中国科学(B辑),2001,31(2):153-160.

## Preparation of A Photochromic Azo-dye Grafted Carboxymethyl Chitin Polymer

SUN Bin-bin<sup>1</sup>, FU Zheng-sheng<sup>2</sup>, CHEN Jie<sup>2</sup>, WANG Fang-ning<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Shanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China;

2. College of Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** A carboxymethyl chitin derivative containing photochromic azo-dye moiety had been synthesized by graft copolymerization in water using ammonium persulfate as initiator and the structure had been characterized by IR. The effect of reaction temperature, reaction time, amount of solvent, amount of initiator and amount of monomer on graft copolymerization were studied. The optimum conditions with the maximum grafting efficiency were shown as follows: carboxymethyl chitin 0.3 g, water 300 mL, initiator 30.0 mg, azo-dye monomer 0.90 g, reaction temperature 70 °C, reaction time 40 h. Under above optimum conditions, the grafting rate was 92.0%, the grafting efficiency was 30.7%.

**Keywords:** carboxymethyl chitin; azo-dye; graft copolymerization

## 浙江“丰利”被认定为浙江省知名商号

日前,浙江省工商行政管理局认定113件企业商号为浙江省知名商号,国家重点高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司的“丰利”商号榜上有名,有效期为6年。

浙江丰利历来注重品牌建设,坚持诚信经营,重视社会责任,使“丰利”商号获得了较为广泛的社会认同度。丰利粉碎商标从确定之日起,一直广泛用于产品包装、广告宣传、展览及其它商业活动中,并已连续三届被评为“浙江省名牌产品”。十多年来,随着市场的不断拓展和广告的投入,商标的公众知晓度越来越高,市场辐射力也在不断上升,在全国粉体工程行业,“丰利粉碎”已成为家喻户晓的著名品牌,享有“中国粉碎机专家”的美誉。

知名商号被视作一家企业或商家信誉度好、知名度高、综合实力强的标志。尤其在当前日趋激烈的市场经济竞争下,商号作为企业竞争利器、企业形象和信誉的根本标志,其作用日益凸显。当今经济社会,知名商号是企业的金字招牌。“浙江省知名商号”的荣获,不仅使得丰利公司的相应权益得到了更坚实的保护,也提升了浙江丰利的企业形象,增强了企业的市场竞争实力。评定“浙江省知名商号”对保护丰利公司的知识产权、推进品牌建设、促进企业做强做优具有十分重要的意义。(吴宏富)