



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114163987 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111580277.2

(22) 申请日 2021.12.22

(71) 申请人 洛阳师范学院

地址 471000 河南省洛阳市伊滨区吉庆路6号

(72) 发明人 茹慧芳 李俊霞

(74) 专利代理机构 洛阳公信知识产权事务所
(普通合伙) 41120

代理人 王艳艳

(51) Int. Cl.

C09K 9/00 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

光敏响应水凝胶及其在光致变色软材料制备中的应用

(57) 摘要

本发明涉及光敏响应水凝胶及其在光致变色软材料制备中的应用,属于新型光致变色软材料技术领域,所述制备方法是:将二吡啶基二硫醚与乙醇/水混合溶剂混合,然后在70-80℃条件下磁力搅拌,得温热体系;将可溶性铝盐加入温热体系中,搅拌至溶解;逐滴滴加碱液至pH=5-7;继续加热搅拌使充分反应,然后滴加碱液至pH=7-8;反应至体系呈胶状时,停止加热搅拌,降至室温,得水凝胶光致变色材料。本发明将铝离子的敏化作用和水凝胶巧妙结合,首次合成了一种新型高光敏响应水凝胶光致变色材料,实现了常规条件下合成水凝胶光致变色材料的新突破,为水凝胶光致变色材料的设计、合成及新型光致变色材料的研究提供了新思路和方法。



1. 一种基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶,其特征在于:所述光敏响应水凝胶采用以下步骤制备所得:

步骤一、称取二吡啶基二硫醚,放入玻璃反应器中,在该玻璃反应器中加入乙醇/水混合溶剂,搅拌使完全溶解,得含有二吡啶基二硫醚、醇、水的混合体系;

步骤二、将步骤一所得混合体系,置于设置温度为70-80 °C的加热磁力搅拌器上,加热搅拌下,使混合体系升温至设置温度,得温热体系;

步骤三、称取可溶性铝盐,加入步骤二所得温热体系中,搅拌使其完全溶解;

步骤四、加热搅拌下,逐滴滴加碱液,使其pH = 5-7;

步骤五、继续加热搅拌30-50 min,使其充分反应;

步骤六、加热搅拌下,以8-10 D/min的速度,逐滴滴加碱液,使其pH = 7-8;

步骤七、继续加热搅拌,待反应体系呈胶状时,关闭磁力搅拌器,停止加热,利用搅拌器内套余热,使反应体系缓慢降至室温,得水凝胶光致变色材料 ;

上述步骤中,所用原料质量比为:二吡啶基二硫醚40-70%,可溶性铝盐30-60%。

2. 根据权利要求1所述的光敏响应水凝胶,其特征在于:所述的乙醇/水混合溶剂中乙醇和水的体积比为3:1。

3. 根据权利要求1所述的光敏响应水凝胶,其特征在于:所述的二吡啶基二硫醚为2,2'-二吡啶基二硫醚、4,4'-二吡啶基二硫醚及其衍生物。

4. 根据权利要求1所述的光敏响应水凝胶,其特征在于:所述的可溶性铝盐为氯化物、硝酸盐、硫酸盐或醋酸盐。

5. 根据权利要求1所述的光敏响应水凝胶,其特征在于:所述的碱液为氨水、氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

6. 根据权利要求5所述的光敏响应水凝胶,其特征在于:所述碱液为浓度为0.5 mol · L⁻¹的碱液或浓度为20-25%的氨水溶液。

7. 根据权利要求1-6任意一种所述的光敏响应水凝胶在制备光致变色软材料中的应用。

光敏响应水凝胶及其在光致变色软材料制备中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于新型光致变色软材料技术领域,具体涉及一种基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶光致变色材料的制备方法。

背景技术

[0002] 光致变色是指在不同波长、不同强度的光激发作用下,使物质的分子结构和颜色(光吸收峰值)发生变化的可逆过程。这种能够在光激发作用下发生可逆颜色变化的材料称之为光致变色材料。

[0003] 光致变色材料因其敏捷的光激发响应机制,稳定的可逆变色过程,优异的物理化学性能,以及在建筑装饰、防伪标识、生物医药、分子开关、分子催化、信息存储、国防科技等领域的广泛应用,引起了科研工作者的极大兴趣。

[0004] 光致变色材料,按其组成不同,分为:有机光致变色材料、无机光致变色材料和无机-有机杂化光致变色材料等。

[0005] 经过科技工作者数十年来的辛勤努力,有机光致变色材料的种类和数量有了长足发展,取得了骄人成绩。但随着有机光致变色材料的生产和应用,由此引发的制备过程复杂难控、环境污染比较严重、热力学稳定性偏低、抗疲劳性和灵敏性较差等问题和不足越发明显,严重地制约着光致变色材料的研究和应用。

[0006] 无机光致变色材料以其变色速率快、变色持续时间长、热稳定性高、耐疲劳性好、机械强度高、宏观可控易成型等优势,极大地拓展了光致变色材料的应用范围,为建筑装饰、信息存储、智能开关、国防科技等领域的潜在应用提供了新的材料基础,但因无机光致变色材料的发展起步较晚,种类较少,原材料贵重,制备过程能耗高等缺陷,极大地限制了其应用和发展。

[0007] 无机-有机杂化光致变色材料是在上述两种类型材料的基础上,研究并发展起来的一种新型光致变色材料。它有效地克服了有机光致变色材料和无机光致变色材料的缺陷和不足,汲取了有机光致变色材料和无机光致变色材料的优势。伴随着新的高稳定性、高光敏度无机-有机杂化光致变色材料的研究、开发和应用,《光致变色和材料科学》已发展成为一门新的材料学科。

[0008] 铝离子因其原子轨道线性组合的长程离域化和较强的接受孤电子对能力,使其在与有机配体发生配位作用时,离域结构发生变形,从而导致一些化合物在不同波长、不同强度的光照作用下,呈现出不同的颜色(光吸收峰值),并能在不同波长、不同强度的光激发下,使化合物的颜色发生变化(或增强)。这种在不同波长、不同强度的光激发作用下,使化合物的颜色发生变化(或增强)的现象称之为铝离子的光敏化效应。铝离子的光敏化效应在光致发光材料和光致变色材料中,具有举足轻重的地位。

[0009] 水凝胶是一种具有特定功能的软材料,它以独特的凝胶化模式、敏锐地刺激响应机制,良好的生物相容性,及光、电、磁、催化、氧化还原等新性能,引起了研究者的广泛关注。设计、开发刺激响应灵敏度高,生物相容性好,功能化效果好的新型水凝胶软材料是材

料科学工作者追求的共同目标。

发明内容

[0010] 为了制备一种新型光致变色材料,本发明的目的之一在于提供一种光敏响应水凝胶,目的二在于提供所述光敏响应水凝胶在光致变色软材料制备中的应用,所述光敏响应水凝胶以铝离子为光敏化剂,将铝离子的光敏化效应和水凝胶的设计制备巧妙结合,首次设计、合成了一种新型光敏响应水凝胶光致变色材料,实现了常规条件下合成水凝胶光致变色材料的新突破。

[0011] 为了实现上述目的,本发明采用的具体方案如下:

一种基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶,采用以下步骤制备所得:

步骤一、称取二吡啶基二硫醚,放入玻璃反应器中,在该玻璃反应器中加入乙醇/水混合溶剂,搅拌使完全溶解,得含有二吡啶基二硫醚、醇、水的混合体系;

步骤二、将步骤一所得混合体系,置于设置温度为70-80 °C的加热磁力搅拌器上,加热搅拌下,使混合体系升温至设置温度,得温热体系;

步骤三、称取可溶性铝盐,加入步骤二所得温热体系中,搅拌使其完全溶解;

步骤四、加热搅拌下,逐滴滴加碱液,使其pH =5-7;

步骤五、继续加热搅拌30-50 min,使其充分反应;

步骤六、加热搅拌下,以8-10 D/min的速度,逐滴滴加碱液,使其pH =7-8;

步骤七、继续加热搅拌,待反应体系呈胶状时,关闭磁力搅拌器,停止加热,利用搅拌器内套余热,使反应体系缓慢降至室温,得水凝胶光致变色材料 ;

上述步骤中,所用原料质量比为:二吡啶基二硫醚40-70%,可溶性铝盐30-60%。

[0012] 优选地,所述的乙醇/水混合溶剂中乙醇和水的体积比为3:1。

[0013] 优选地,所述的二吡啶基二硫醚为2,2'-二吡啶基二硫醚、4,4'-二吡啶基二硫醚及其衍生物。

[0014] 优选地,所述的可溶性铝盐为氯化物、硝酸盐、硫酸盐或醋酸盐。

[0015] 优选地,所述的碱液为氨水、氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。更进一步地,所述碱液为浓度为0.5 mol · L⁻¹ 的碱液或浓度为20-25%的氨水溶液。

[0016] 本发明还请求保护所述光敏响应水凝胶在光致变色软材料制备中的应用。

[0017] 本发明相比于现有技术,具备以下有益效果:

本发明以铝离子为敏化剂,将铝离子的敏化作用和水凝胶的设计制备巧妙结合,首次设计、合成了一种新型高光敏响应水凝胶光致变色材料,实现了常规条件下合成水凝胶光致变色材料的新突破,为水凝胶光致变色材料的设计、合成及新型光致变色材料的研究提供了新的思路和方法。

[0018] 本发明所得水凝胶光致变色材料,具有光响应范围宽,响应时间短,变色速度快(裸眼观察3-5秒即有明颜色变化),颜色变化裸眼可见等特点,同时具备制备工艺简便易行,原料来源简单易得,能耗低,成本小,无污染等优势,是一种质优价廉的新型光致变色软材料。

附图说明

[0019] 图1是铝离子敏化水凝胶光致变色材料在自然光和波长254nm、365nm紫外光激发下的肉眼呈色图；

图2是本申请所述水凝胶光致变色材料体系的紫外吸收光谱图；

图3是本申请所述水凝胶光致变色材料体系的激发光谱和发射光谱图。

具体实施方式

[0020] 基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶光致变色材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、按一定质量比,称取二吡啶基二硫醚,放入50 mL玻璃反应器中,加入体积比为3:1的乙醇/水混合溶剂15-20 mL,搅拌使其完全溶解,得二吡啶基二硫醚、醇、水混合体系;

步骤二、将步骤一的混合体系,置于设置温度为70-80 °C的加热磁力搅拌器上,加热搅拌下,使混合体系升温至设置温度;

步骤三、按一定质量比,称取可溶性铝盐,加入步骤二的温热体系中,搅拌使其完全溶解;

步骤四、加热搅拌下,逐滴滴加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (或含量为20-25%的氨水溶液)的碱液,使其 $\text{pH} = 5-7$;

步骤五、继续加热搅拌30-50 min,使其充分反应;

步骤六、加热搅拌下,以8-10 D/min的速度,逐滴滴加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (或含量为20-25%的氨水溶液)的碱液,使其 $\text{pH} = 7-8$;

步骤七、继续加热搅拌,待反应体系呈胶状时,关闭磁力搅拌器,停止加热,利用搅拌器内套余热,使反应体系缓慢降至室温,得水凝胶光致变色材料。

[0021] 本发明制备的水凝胶光致变色材料,其主要原料组成质量比为:二吡啶基二硫醚40-70%,可溶性铝盐30-60%,及其碱、乙醇和水的混合体系。

[0022] 所述的二吡啶基二硫醚包括但不限于:2,2'-二吡啶基二硫醚、4,4'-二吡啶基二硫醚及其衍生物。

[0023] 所述的乙醇/水混合溶剂中乙醇和水的体积比包括但不限于:3:1。

[0024] 所述的可溶性铝盐包括但不限于:氯化物、硝酸盐、硫酸盐或醋酸盐等。所述的质量配比包括但不局限于上述比例。

[0025] 所述的碱包括但不限于:氨水、氢氧化钠、氢氧化钾等,包括但不限于上述浓度。

[0026] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0027] 实施例1

基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶光致变色材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、按一定质量比,称取2,2'-二吡啶基二硫醚2.20g,放入50 mL玻璃反应器中,加入体积比为3:1的乙醇/水混合溶剂15 mL,搅拌使其完全溶解,得2,2'-二吡啶基二硫醚、醇、水混合体系;

步骤二、将步骤一的混合体系,置于设置温度为70 °C的加热磁力搅拌器上,加热搅拌下,使混合体系升温至设置温度;

步骤三、按一定质量比,称取氯化铝1.33g,加入步骤二的温热体系,搅拌使其完全

溶解；

步骤四、加热搅拌下，逐滴滴加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液，使其 $\text{pH} = 5$ ；

步骤五、继续加热搅拌30 min，使其充分反应；

步骤六、加热搅拌下，以8 D/min的速度，逐滴滴加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液，使其 $\text{pH} = 7$ ；

步骤七、继续加热搅拌，待反应体系呈胶状时，关闭磁力搅拌器，停止加热，利用搅拌器内套余热，使反应体系缓慢降至室温，得水凝胶光致变色材料。

[0028] 实施例2

基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶光致变色材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、按一定质量比，称取2,2'-二吡啶基二硫醚2.28g，放入50 mL玻璃反应器中，加入体积比为3:1的乙醇/水混合溶剂20 mL，搅拌使其完全溶解，得2,2'-二吡啶基二硫醚、醇、水混合体系；

步骤二、将步骤一的混合体系，置于温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热磁力搅拌器上，加热搅拌下，使混合体系升温至设置温度；

步骤三、按一定质量比，称取硫酸铝3.42g，加入步骤二的温热体系，搅拌使其完全溶解；

步骤四、加热搅拌下，逐滴滴加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液，使其 $\text{pH} = 6$ ；

步骤五、继续加热搅拌35 min，使其充分反应；

步骤六、加热搅拌下，以9 D/min的速度，逐滴滴加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液含量为25%的氨水溶液，使其 $\text{pH} = 7$ ；

步骤七、继续加热搅拌，待反应体系呈胶状时，关闭磁力搅拌器，停止加热，利用搅拌器内套余热，使反应体系缓慢降至室温，得水凝胶光致变色材料。

[0029] 实施例3

基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶光致变色材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、按一定质量比，称取4,4'-二吡啶基二硫醚2.20g，放入50 mL玻璃反应器中，加入体积比为3:1的乙醇/水混合溶剂15 mL，搅拌使其完全溶解，得4,4'-二吡啶基二硫醚、醇、水混合体系；

步骤二、将步骤一的混合体系，置于温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热磁力搅拌器上，加热搅拌下，使混合体系升温至设置温度；

步骤三、按一定质量比，称取硝酸铝2.13g，加入步骤二的温热体系，搅拌使其完全溶解；

步骤四、加热搅拌下，逐滴滴加含量为25%的氨水溶液，使其 $\text{pH} = 7$ ；

步骤五、继续加热搅拌45 min，使其充分反应；

步骤六、加热搅拌下，以9 D/min的速度，逐滴滴加含量为25%的氨水溶液，使其 $\text{pH} = 8$ ；

步骤七、继续加热搅拌，待反应体系呈胶状时，关闭磁力搅拌器，停止加热，利用搅拌器内套余热，使反应体系缓慢降至室温，得水凝胶光致变色材料。

[0030] 实施例4

基于铝离子敏化的光敏响应水凝胶光致变色材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、按一定质量比,称取4,4'-二吡啶基二硫醚2.20g,放入50 mL玻璃反应器中,加入体积比为3:1的乙醇/水混合溶剂20 mL,搅拌使其完全溶解,得4,4'-二吡啶基二硫醚、醇、水混合体系;

步骤二、将步骤一的混合体系,置于温度为80 °C的加热磁力搅拌器上,加热搅拌下,使混合体系升温至设置温度;

步骤三、按一定质量比,称取醋酸铝2.10g,加入步骤二的温热体系,搅拌使其完全溶解;

步骤四、加热搅拌下,逐滴滴加含量为20%的氨水溶液,使其pH = 7;

步骤五、继续加热搅拌50 min,使其充分反应;

步骤六、加热搅拌下,以10 D/min的速度,逐滴滴加含量为20%的氨水溶液,使其pH = 8;

步骤七、继续加热搅拌,待反应体系呈胶状时,关闭磁力搅拌器,停止加热,利用搅拌器内套余热,使反应体系缓慢降至室温,得水凝胶光致变色材料。

[0031] 本申请制备的水凝胶光致变色材料,在自然光和波长254nm、365nm紫外光激发下的颜色变化如图1,图中,自然光下不变色,254nm紫外光下呈现青(绿)色,365nm紫外光下呈现亮绿色。图2给出了体系的紫外吸收光谱,表明体系在紫外区有较强的吸收,图3给出了体系的激发光谱和发射光谱,在206nm激发光激发下,体系在470nm处发出强青(绿)色光,在544nm处则发出较强的绿色光,与裸眼观察颜色变化基本一致。

[0032] 需要说明的是,以上所述的实施方案应理解为说明性的,而非限制本发明的保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。对于本领域技术人员而言,在不背离本发明实质和范围的前提下,对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍属于本发明的保护范围。

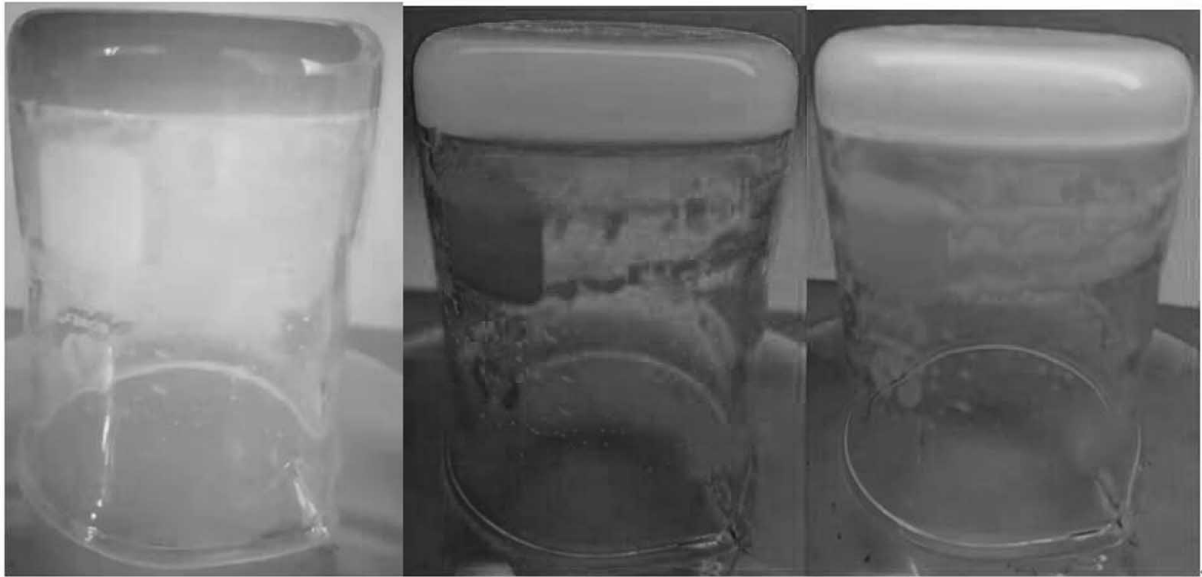


图1

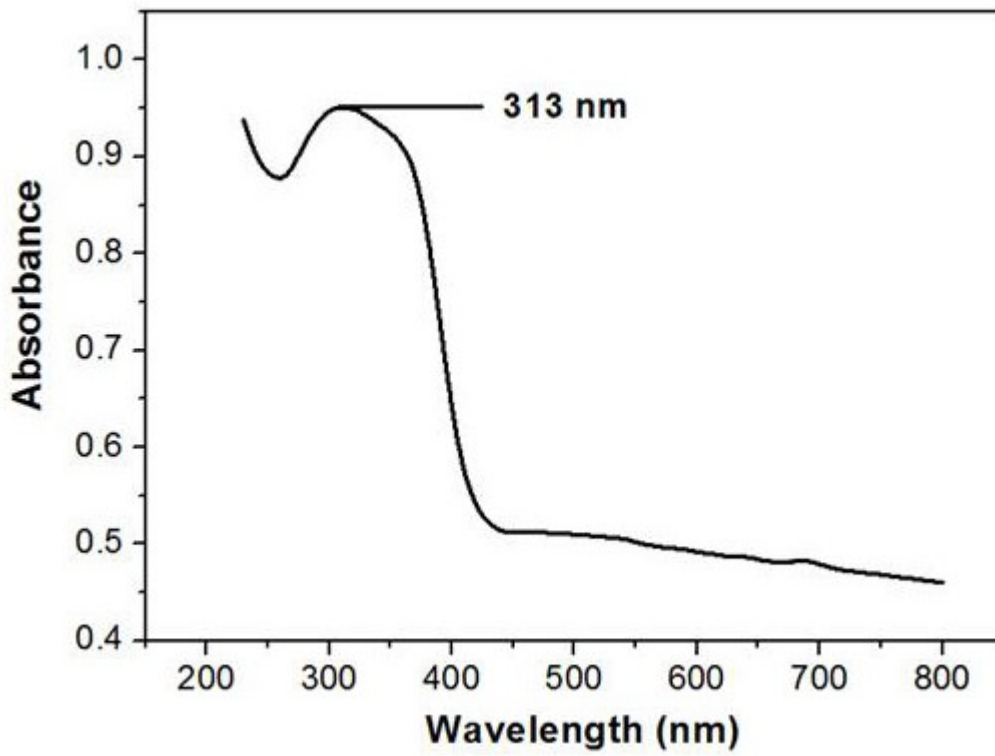


图2

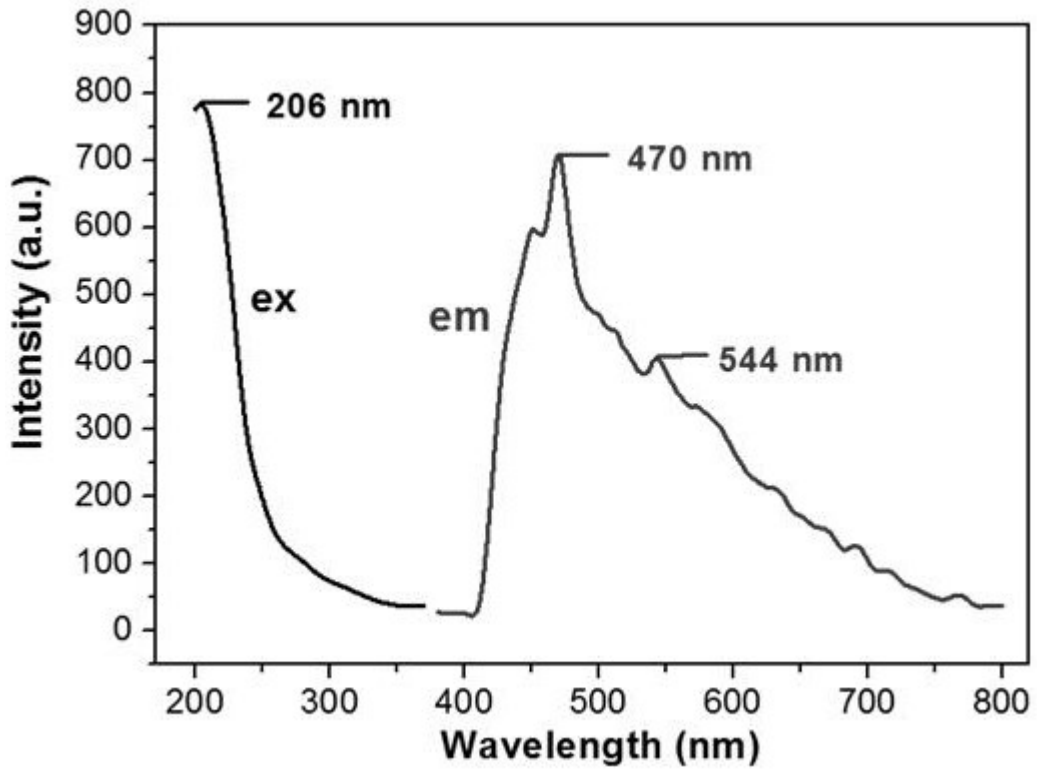


图3