

胺对联苯胺黄颜料的电荷控制作用及其红外光谱分析

李路海^{1,2}, 张淑芬¹, 杨锦宗¹, 邹竞^{1,2}, 赵强²

1. 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012
2. 中国乐凯胶片集团公司, 河北 保定 071054

摘要 为了确定胺类化合物, 特别是聚异丁烯琥珀酰氨(PIBI)对联苯胺黄颜料颗粒的电荷控制作用, 选择一系列氨基化合物与联苯胺黄 PY14 反应, 同时进行四乙五胺成盐实验, 通过测试产物的 Zeta 电位和红外光谱, 对比分析电荷控制机理, 还根据 Zeta 电位值, 研究了不同取代氨对 PY14 的电荷控制作用强弱。根据氨基和成盐氨基的红外吸收频率, 确认胺对 PY14 的电荷控制作用主要是 Lewis 酸碱反应, 空间位阻小的仲胺和伯胺的电荷控制作用比较强, 发现 PY14 Zeta 电位值发生反号, 是由于大的反号离子在颜料表面吸附所致。

主题词 电泳显示; 电荷控制剂; Lewis 酸碱反应; Zeta 电位

中图分类号: O648.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)10-1584-04

引言

近年来, 电子纸技术日益引起人们的重视, 电泳显示是重要的电子纸原理技术之一^[1]。电泳显示是将带有电荷的颜料颗粒分散在电介质溶液中形成胶体, 然后用透明电极封装起来, 在电场作用下, 带电荷颗粒发生定向泳动, 并聚集在与其所带电荷相反的电极上, 形成图像或文字^[2]。电荷控制剂在上述胶体中, 调节或者稳定粒子表面电荷, 使粒子表面电荷达到并保持一定数量, 即保持一定的表面电势。

一般而言, 溶胶粒子的表面电荷, 来源于五个方面: 电

离作用、吸附离子作用、离子的“溶解”作用、晶格取代和摩擦带电^[3]。有机颜料颗粒的电荷特性, 与其本身酸性或碱性有密切关系, Soresen 曾经在二甲苯溶液中, 研究了在醇酸树脂作用下, 颜料的酸碱性和 Zeta 电位^[4], 并指出, 按照 Lewis 酸碱理论, 碱性颜料属于电子给予体, 酸性颜料属于电子接受体。

电荷控制作用的解释包括选择性粒子吸收、质子转移以及接触充电等^[5]。对于如图 1 所示的联苯胺黄有机颜料而言, 两个偶氨基之间的次甲基属于电子接受基团, 理论上, 所有的 Lewis 碱都会使这样的颜料分子失去质子, 带上负电荷, 并在电场中向正电极泳动, 图 2 是胺与颜料反应的示意图。

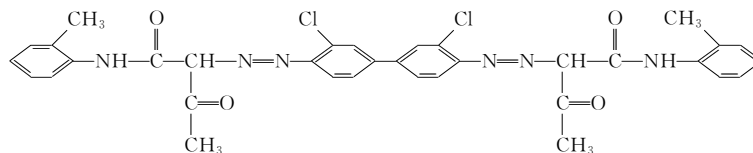


Fig. 1 Structure of diarylide yellow pigment PY14

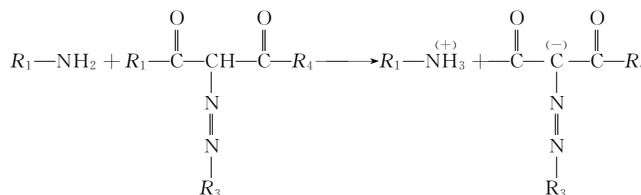


Fig. 2 Reaction scheme of amine and pigment

收稿日期: 2003-09-01, 修订日期: 2004-02-05

基金项目: 河北省自然科学基金(603625)项目资助

作者简介: 李路海, 1964 年生, 大连理工大学精细化工国家重点实验室在读博士研究生

从以上看出, 获得电子的颜料分子, 会以几种共轭结构使分子状态得到稳定。但是, 由于不同 Lewis 碱的结构不同, 碱性强弱不同, 加之联苯胺黄偶氮颜料分子的空间位阻, 势必影响两者的电子给予和接受反应。为了研究 Lewis 碱对有机颜料的电荷控制作用, 我们选择环己胺, 聚异丁烯琥珀酰氨(PIBI), 乙胺, 二乙胺, 三乙胺, 二正辛胺, 八碳叔烷伯胺 TOA(罗门哈斯)进行实验, 测试了 PY14 在各种氨基化合物作用下, 在二甲苯四氯乙烯混合溶液中的 Zeta 电位。并通过红外光谱分析, 研究联苯胺黄颜料在氨基化合物作用下的荷电机理。

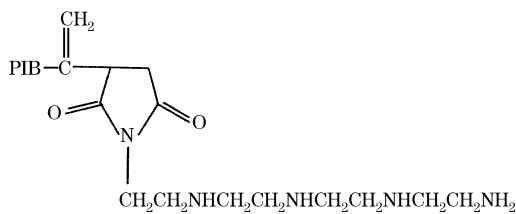


Fig. 3 Schematic structure of PIBI

1 实验部分

在 200 mL 不锈钢砂磨罐中, 投入四氯乙烯和二甲苯混合溶液 50 mL, 混合比例以颜料稳定悬浮为准, 加入 PY14 联苯胺黄颜料 1 g, 分别加入上述氨基化合物 1 mL、染料 1 g · mL⁻¹ 和氧化锆珠适量, 转速 1 400 r · min⁻¹ 砂磨 20 h, 然后用尼龙布过滤, 用 Malvern Zetasizer 3000HS Zeta 电位与粒度分布仪测试母液的 zeta 电位, 用 Bruker Vector 22 进行红外光谱分析。

四乙五胺成盐 室温下, 将通过 CaCl₂ 干燥剂的 HCl 通入四乙五胺中, 取反应生成的白色晶体做红外光谱测试。

实验涉及的所有氨基化合物, 做红外光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 PY14 与 Lewis 碱反应的红外光谱分析

本文实验发生的联苯胺黄颜料与电荷控制剂反应中, 氨基成盐, 颜料分子碳链原子上, 只有两个羰基之间的碳—氢键可能发生变化, 但红外光谱吸收无法检测这一变化。而氨基和氨盐的红外特征吸收, 有明显区别。因此, 我们重点研究氨基的变化, 并以此研究颜料与氨基化合物之间的电荷控制效应是否 Lewis 酸碱反应。在 PIBI 分子(其结构见图 3)中的 5 个氮原子, 有 1 个伯氨, 3 个仲氨和 1 个环上酰氨。环上酰氨碱性最弱, 认为不发生反应, 3 个仲氨的碱性比伯氨具有更强的碱性和反应性。但 PIBI 的聚合物长碳链, 会使其红外光谱吸收峰变宽或者弱化, 难以辨认(见图 4), 所以, 本文使用四乙五胺(TEPA)的实验结果, 进行对比。

四乙五胺(TEPA)的红外光谱图(见图 5)上, 在 2 824.1 和 2 265.5 cm⁻¹ 处, 是 C—H 的两个吸收峰, 2 939.2 cm⁻¹ 是明显的 C—H 强吸收峰。在 2 824.1 和 2 265.5 cm⁻¹ 之间基本上没有吸收, 3 525.8 cm⁻¹ 附近是氨基的强吸收峰。3 049.4 cm⁻¹ 是烯键 C—H 的伸缩振动频率。

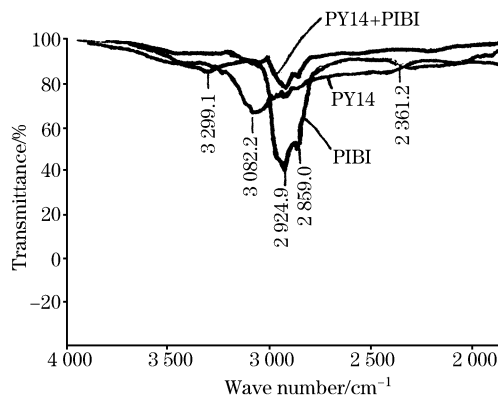


Fig. 4 IR spectra of PY14+PIBI, PIBI and PY14

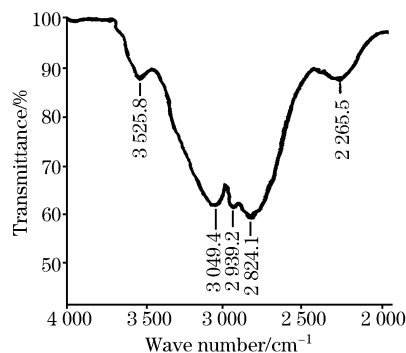


Fig. 5 IR spectrum of TEPA

四乙五胺盐酸盐的红外谱图(见图 6)与图 5 有明显差别。首先, 在 2 100~2 843.7 cm⁻¹ 出现了一个宽吸收带, 同时, 原来处于 3 525.8 cm⁻¹ 附近的氨基吸收峰也向 3 000~3 500 cm⁻¹ 移动(3 406.2 cm⁻¹), 而且峰形大大加宽。这些, 都是氨基成盐反应发生的体现。

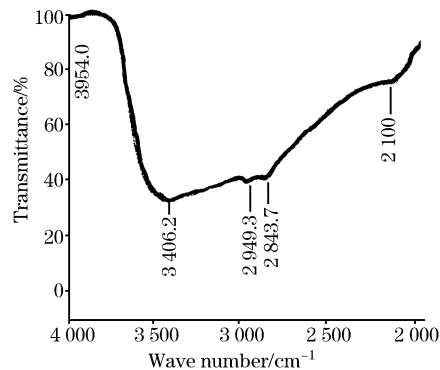


Fig. 6 IR spectrum of TEPA · HCl

图 7 是 PY14 与四乙五胺混合分散产物的红外光谱图。与图 6 对比, 同样在 2 100~2 845.4 cm⁻¹ 有一个宽吸收带, 氨基吸收峰也向 3 000~3 500 cm⁻¹ 移动(3 355.0 cm⁻¹), 而且吸收峰形状加宽。这证实了 PY14 和四乙五胺之间发生了 Lewis 酸碱反应。

2.2 不同氨基化合物的碱性及其对 PY14 的 Zeta 电位影响

从表 1 数据发现, 具有多个氮原子的 PIBI 和四乙五胺

以及环己胺电荷控制作用比较好,即同时含有仲胺和伯胺的 Lewis 碱对于 PY14 ζ 电位有明显影响,空间位阻大的伯胺 TOA,不如其他三种化合物电荷控制作用理想;小分子仲胺和叔胺类化合物对 PY14 的电荷控制作用相似。由此认为,各种氨基化合物都与 PY14 发生了酸碱相互作用,但作用程度不同,这体现出不同结构的氨基化合物,在四氯乙烯-二甲苯混合溶液中的碱性不同。

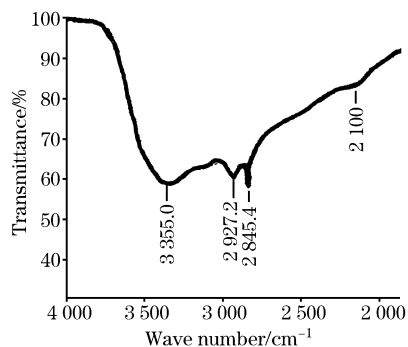


Fig. 7 IR spectrum of TEPA+PY14

Table 1 Zeta potential of diarylide yellow pigment in mixed xylene and tetrachloroethylene

样品编号	路易斯碱	ζ 电位/mV
1	环己胺	70.7
2	乙胺	-12.8
3	二乙胺	-14.67
4	三乙胺	-16.47
5	二正辛胺	-4.4
6	PIBI	121.2
7	TOA	-9.67
8	四乙五胺	8.87

对于 3 个乙基取代氨基化合物而言,在空间位阻类似的情况下,随氨基化合物取代烷基数量增加, ζ 电位提高,碱性增强,说明此时烷基氮原子给电子能力是影响氨基化合物碱性的主要因素。同样是二取代物,二正辛胺与二乙胺相比,烷基的供电子作用没有增加,但空间位阻增加,表现出来是碱性减弱。

另外,环己胺和四乙五胺以及 PIBI 都使得 PY14 ζ 电位出现了正值。而电泳实验表明,联苯胺黄颜料的上述胶体

发生电泳时,黄颜料都是向正极泳动,说明黄颜料本身带负电荷。按照常理,其 ζ 电位测试结果也应该是负值。按照 Stern 扩散双电层理论^[6],由于带负电粒子和带正电氨基化合物之间不仅存在静电吸引,还有分子间力作用,当反电荷离子的吸附能比较大时,反电荷离子可能在双电层外吸附,从而使 Zeta 电位反号(见图 8)。显然,椅式结构的环己胺和四乙五胺,都容易吸附在联苯胺颜料上,这就比较好地解释了环己胺,PIBI 和四乙五胺 ζ 电位出现正值的现象。

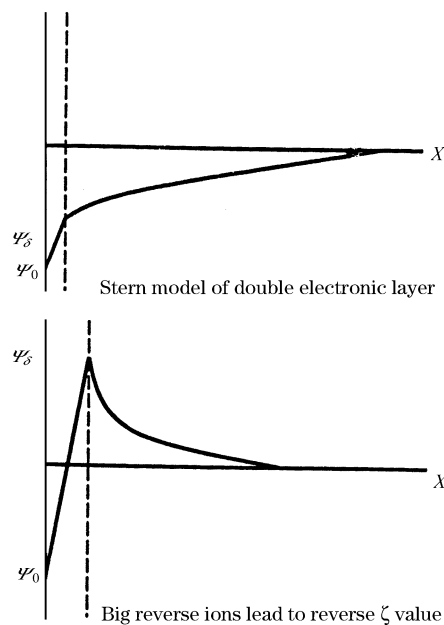


Fig. 8 Stern double electronic layer model of reverse zeta potential

3 结 论

(1) 通过红外光谱分析,定性地确认,电泳显示电泳液中联苯胺黄有机颜料的带电,是由于碱性电荷控制剂与之发生 Lewis 酸碱反应所致。

(2) 在上面的电荷控制作用过程中,分子中同时含有伯胺和仲胺的化合物,电荷控制作用比较明显;同一级别的取代胺,空间位阻小者,电荷控制作用明显。在非极性溶剂四氯乙烯和二甲苯混合溶液中,相对于联苯胺偶氮颜料,三种乙基取代氨的碱性次序为:三乙胺,二乙胺,乙胺。

参 考 文 献

- [1] LI Lu-hai, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong, et al(李路海, 张淑芬, 杨锦宗, 等). Electron Devices (电子器件), 2003, (2): 148.
- [2] Comiskey Barrett, Albert J D, Yoshizawa Hidekazu. Nature, 1998, 394: 253.
- [3] CHEN Zong-qi, DAI Min-guang(陈宗淇, 戴敏光). Colloid Chemistry(胶体化学). Beijing: High Education Press(北京: 高等教育出版社), 1985. 234.
- [4] ZHOU Chun-long, MU Zhen-yi(周春隆, 穆振义). Structure, Property and Application of Organic Pigments(有机颜料结构、特性及其应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002. 224.
- [5] Schubert Frederic E. Suspension for Use in Electrophoretic Image Display Systems, USP5380362, January 10, 1995.
- [6] ZHOU Zu-kang, GU Ti-ren, MA Ji-ming(周祖康, 顾惕人, 马季铭). Basic Colloid Chemistry(胶体化学基础). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1984. 248.

Charge Control and IR Analysis of Amine on Diarylide Yellow Pigment PY14

LI Lu-hai^{1,2}, ZHANG Shu-fen¹, YANG Jin-zong¹, ZOU Jing^{1,2}, ZHAO Qiang²

1. State Key Lab of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China

2. Institute of Lucky Film Corp., Baoding 071054, China

Abstract To study the reaction of amine with diarylide yellow pigment (PY14) used in electrophoretic display, especially the reaction mechanism between polyisobutylene imide (PIBI) and PY14, some amines were selected to react with PY14. At the same time, tetraethylene pentamine was treated with HCl. The zeta potential and IR of the above products were tested. Based on the zeta potential and IR frequency, the charge control intensities of different amines on PY14 were compared, and it is confirmed that the reaction of PY14 with amines is Lewis reaction, the charge control of secondary and primary amines with less steric obstacle is stronger. The PY14 zeta potential value reverse is due to the adsorption of bigger reverse ion.

Keywords Electrophoretic display; Charge control agent; Lewis reaction; Zeta potential

(Received Sep. 1, 2003; accepted Feb. 5, 2004)