

研究简报

改性直接灰 D 金属螯合物偏光膜的 制备及其偏光性质研究

付 华, 韩爱霞

(青海大学 化工学院, 青海 西宁 810016)

摘 要: 以直接灰 D 为原料, 通过重氮化和偶合反应得到三偶氮染料 HDP-Z, 再与 Cu^{2+} 配合得到新化合物 HDP, 并将新化合物对聚乙烯醇染色, 测试其在近紫外区、可见光区的偏光性质。结果表明, 引入邻菲罗啉的 HDP 和 HDP-Z 膜在 450—700 nm 范围的偏光度 $>60\%$, 使偏光范围增大了约 50 nm, 引入 Cu^{2+} 的改性直接灰 D 掺杂的聚乙烯醇偏光膜最大偏光度提高了约 5%, 且在近紫外区具有一定的偏光性。

关 键 词: 改性直接灰 D; Cu^{2+} ; 配合物; 偏光性; 偏光范围

doi: 10.7517/j.jssn.1674-0475.2013.03.005

文章编号: 1674-0475(2013)03-0208-07 **中图分类号:** O64 **文献标识码:** A

偶氮染料系偏光膜由于比碘系偏光膜的耐湿热、耐紫外光性能好, 在液晶显示器件中占有重要地位, 是近年来研究的热点^[1]。偶氮染料直接灰 D 由于分子偶氮苯环上含有 1-甲基和 4-甲氧基苯结构而具有较强的推拉电子作用, 具有在可见光区特别是 600—700 nm 范围内偏光性能好、色泽均一等优点, 在液晶显示用偏光膜中曾作为专利被应用^[2]。但是由于灰 D 的偏光范围较窄, 应用受到一定限制, 因而研究何种方式能使灰 D 染料系列偏光膜在近紫外及可见光区具有更好偏光范围, 是本研究的主要内容。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

直接灰 D(工业级提纯后使用); 邻菲罗啉(分析纯, 沈阳化学试剂); 硫酸铜(分析纯, 成都化学试剂厂)。

AXIMA CFR MALDI-TOF (Compact) 飞行时间质谱仪; Perkin-Elmer 240C 元素

收稿日期: 2012-10-17; 修回日期: 2012-12-14.

基金项目: 青海省科技厅国际合作计划(2011-H-808).

作者简介: 付 华(1978-), 女, 讲师, 通讯联系人, 从事精细化工新材料研究, E-mail: fuhua8711@126.com.

分析仪; UV-202 PCS 型紫外可见分光光度计.

1.2 三偶氮染料 HDP-Z 的合成

灰 D 分子中存在的两个氨基中, 与萘环相连的氨基由于强吸电子基团磺酸基的作用, 活性大大低于与苯环连接的氨基, 因此当灰 D 与亚硝酸钠的物质的量之比为 1 : 1 时, 重氮化的主要反应及其对应的偶合反应可以示意为:

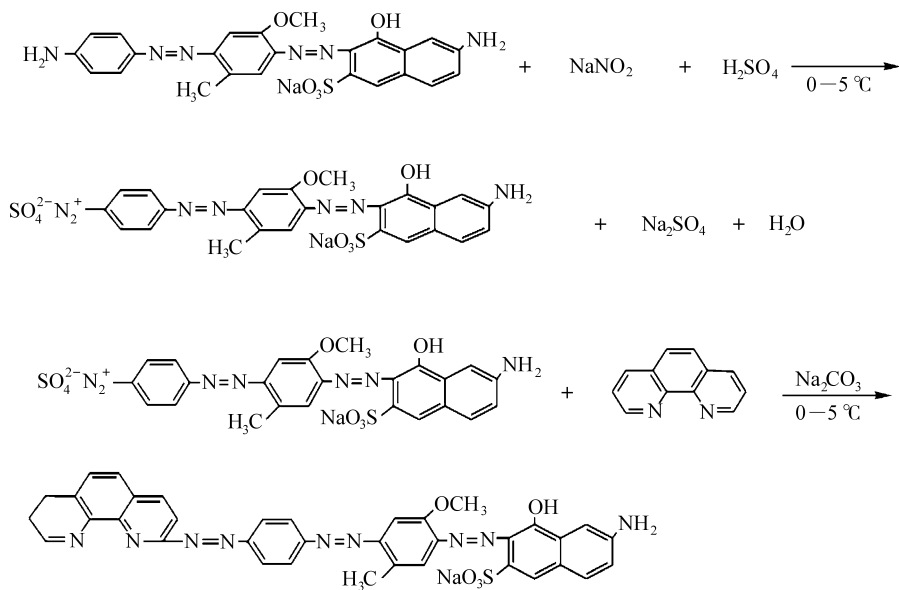


图1 HDP-Z 的合成路线

Synthesis steps of HDP-Z

重氮化反应参考文献[3]. $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时制得直接灰 D 的饱和溶液, 冷却至室温, 重结晶, 以盐酸溶液盐析后, 再以乙醚、丙酮洗涤, 烘干. 称取提纯后的直接灰 D 9.454 g (相当于纯直接灰 D 0.0152 mol), 1.045 g 亚硝酸钠 (0.0152 mol), 0.803 g 的碳酸钠 (0.0076 mol), 98% 的浓硫酸 1.03 mL (0.0189 mol), 3.002 g 的邻菲罗啉 (0.0152 mol). 将以上药品全部稀释配成质量分数为 25% 的溶液.

将配制好的提纯直接灰 D 溶液在 $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 下与等摩尔比的亚硝酸钠溶液混合, 3 min 内逐滴加入硫酸溶液, 搅拌 3 h 使之重氮化. 在 $5-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 加入 $0.330\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液, 调节 pH 值至 8.5 , 分批次缓缓滴加邻菲罗啉溶液, 加料时间为 30 min , 搅拌 4 h 偶合, 以 TLC 跟踪反应至邻菲罗啉、重氮盐的原料点消失, 滴加质量分数为 1% 的稀硫酸, 至反应液的 pH 值为 1 , 过滤, 用冰水洗去盐分, 再用 50% 的乙醇溶液洗涤, 得到粗品主产物三偶氮染料 (HDP-Z); 用乙醇对粗品重结晶, 烘干, 得到灰蓝色的 HDP-Z, 产量 7.953 g , 收率 71.3% .

以元素分析仪、质谱仪对产物进行表征.

1.3 HDP 的制备

HDP 制备及测试参考文献[4]和①. 以等摩尔连续变化法测定配合物 HDP 的最佳配合条件和配合比,待测溶液的组成见表 1. 实验中储备液 Cu^{2+} 及 HDP-Z 的浓度都为 $2.24\times 10^{-4}\text{ mol/L}$,缓冲溶液为醋酸-醋酸钠缓冲体系,经测试,HDP 体系的最佳 pH 值为 8.1,最大吸收波长为 593 nm.

表 1 等摩尔连续变化法各溶液的组成
Determining concentration of sample solution by successive change method

溶液编号	Cu^{2+} (mL)	HDP-Z(mL)	缓冲液(mL)	总体积(mL)
1	10.0	0.0	10	25.0
2	9.0	1.0	10	25.0
3	8.0	2.0	10	25.0
4	7.0	3.0	10	25.0
5	6.0	4.0	10	25.0
6	5.0	5.0	10	25.0
7	4.0	6.0	10	25.0
8	3.0	7.0	10	25.0
9	2.0	8.0	10	25.0
10	1.0	9.0	10	25.0
11	0.0	10.0	10	25.0

1.4 偏光膜的制备及偏光性的表征

偏光膜的制备及表征参考文献[2]. 以适量 HDP 对标准 PVA 膜进行染色,HDP 加入量以控制拉伸膜的单片透过率为 40%—50%为宜,干燥后将其放入质量分数 3%的硼酸水溶液中单向拉伸 3—4 倍,干燥后得到偏光膜. 将干燥后的偏光膜,分别按平行和垂直的拉伸方向剪切成宽 1 cm、长 3 cm 的小片,以不染色的空白拉伸 PVA 膜为参比,用 Unico2102PCS 型紫外分光光度计分别测试单片膜的透过率、两片膜按拉伸方向相互平行时重叠的透过率及两片膜与拉伸方向垂直重叠时的透过率.

2 结果与讨论

2.1 HDP-Z 的表征

分别以 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪、AXIMA CFR MALDI-TOF (Compact) 飞行时间质谱仪对改性的三偶氮染料 HDP-Z 进行结构表征. 质谱图如图 3 所示,测得值为: M-Na ,696. 6.

元素分析结果为:C: 60. 82; H: 3. 91; N: 17. 27,计算值为:C: 60. 08; H: 3. 64; N:17. 52. 由元素分析和质谱检测结果可知,直接灰 D 中的两个氨基中只有一个可发生重氮化和偶合反应,由于直接灰 D 结构中 与 萘环相连的氨基受磺酸基的影响,重氮化活

①陈晓静. 新型金属络合染料的合成及应用性能研究(硕士论文). 青岛:青岛大学,2005,51-60.

性低于与苯环相连的氨基,因此可确定与苯环相连的氨基发生了重氮和偶合反应,结合 TLC 追踪反应、产物点,可知,重结晶的产品应为纯品 HDP-Z.

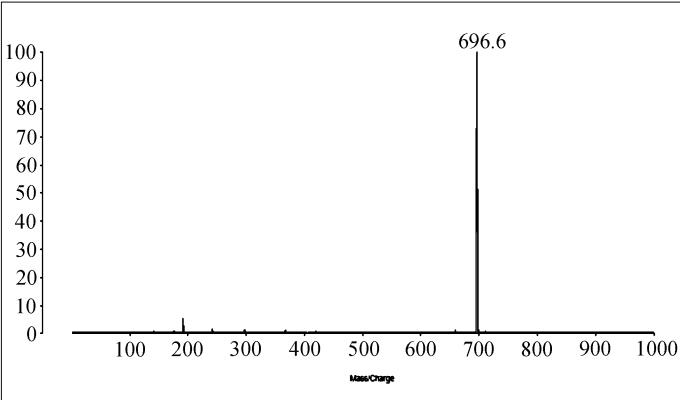


图 3 HDP-Z 的质谱图
Mass spectrum of HDP-Z

2.2 HDP 的吸收图谱及配合表观稳定常数

将直接灰 D 溶液(浓度为 $1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)、HDP-Z 溶液、HDP 溶液($\text{pH}=8.1$) (浓度均为 $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,按 $N_R : N_M=1 : 1$ 配制)进行紫外-可见光谱扫描,得图 4.

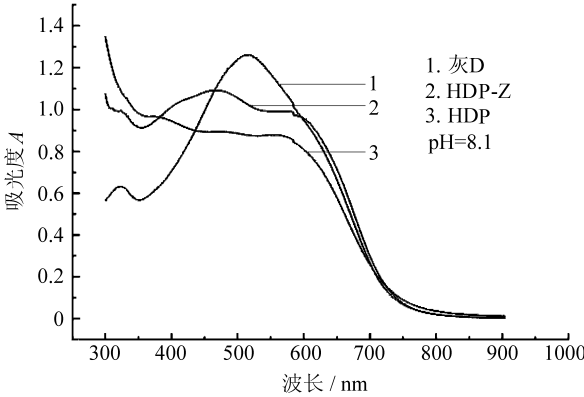


图 4 直接灰 D、中间产物与配合物在水溶液中的 UV 图谱
UV-Visible spectrum of the direct ash D, intermediate product and coordination compound in water

以等摩尔连续变化法测试 HDP-Z 与 Cu^{2+} 在 $\text{pH}=8.1$ 时配合的配合比,得到曲线如图 5 所示.

以公式(1)、(2)可计算得到配合物的表观稳定常数.

$$\alpha = \frac{\Delta A_{\max} - \Delta A}{\Delta A_{\max}} = \frac{[\chi_{\text{MRn}}]_0 - [\chi_{\text{MRn}}]}{[\chi_{\text{MRn}}]_0} \tag{1}$$

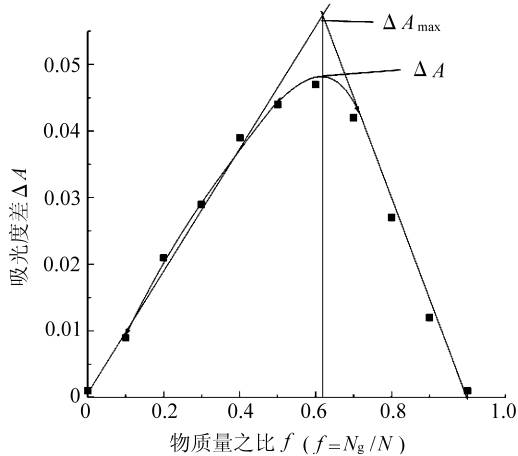


图 5 等摩尔连续变化法测试 HDP 在 pH=8.1 的水溶液中的配合比
Coordination proportion of HDP in water at pH=8.1 with method of isometrical molecular ratio

α : 离解度; $[\chi_{MRn}]$: 配合物离解实际浓度; $[\chi_{MRn}]_0$: 配合物理论浓度; ΔA : 配合物离解实际浓度为 $[\chi_{MRn}]$ 时吸光度差; ΔA_{max} : 配合物理论浓度为 $[\chi_{MRn}]_0$ 时吸光度差.

$$K_{平} = \frac{[\chi_{MRn}]}{(a - [\chi_{MRn}]) (b - n[\chi_{MRn}])^n}$$

(2)

$K_{平}$: 表观平衡常数; a : 金属 M 在极大值处的分析浓度; b : 染料在极大值处的分析浓度.

根据图 5 和公式(1)、(2)可计算出 $K_{平} = 4.56 \times 10^{11}$, 配合比为 2 : 1.

2.3 偏光膜的偏光性

直接灰 D 系列的偏光膜的 UV 光谱见图 6. 图中 a 为单片膜沿拉伸方向的 T (透过率)– λ (波长)关系曲线, b 为两片膜平行重叠时 T – λ 关系曲线, c 为两片膜垂直重叠时 T – λ 关系曲线.

用下式来表征偏光性能:

$$V/100\% = \{ (\tau_0 - \tau_{90}) / (\tau_0 + \tau_{90}) \}^{1/2}$$

(3)

V : 偏光度(%); τ_0 : 两片膜平行组合的透射率(%); τ_{90} : 两片膜垂直组合的透射率(%). 以上式计算出在各自最大吸收峰处的偏光度 V 见表 2.

表 2 偏光膜的偏光度(V)

The polarizing degree of the testing polaroid film

NO.	Item	λ_{max}/nm	$T_X/\%$	$\tau_0/\%$	$\tau_{90}/\%$	$V/\%$
1 #	Direct Gray D	608	45.7	27.31	5.37	81.94
2 #	HDP-Z	583	43.3	31.10	5.35	82.83
3 #	HDP	591	42.95	28.47	4.55	85.11

比较表 2 中各膜在最大吸收波长处的偏光度可知,改性后的膜最大偏光度较改性前有所提高;由图 6 中 1#、2# 膜可以看出,直接灰 D 在引入含氮杂环官能团后,偏光度 $>60\%$ 的波长区间有较大增加(波长宽度由直接灰 D 的约 150 nm 增加到 HDP-Z 的 220 nm 左右),说明引入共轭性较强的邻菲罗啉后,一方面分子长径比进一步增大,一方面共轭性增强,有利于电子被更宽波长范围的可见光激发,从而使偏光范围增加;比较 2# 膜和 3# 膜可以看出,二者在 450—650 nm 范围内的偏光性差别不大,但是在 300—450 nm 范围内 3# 膜的偏光性强于 2#,这表明 Cu^{2+} 的引入改善了偏光膜在近紫外区及部分可见光区的偏光性.

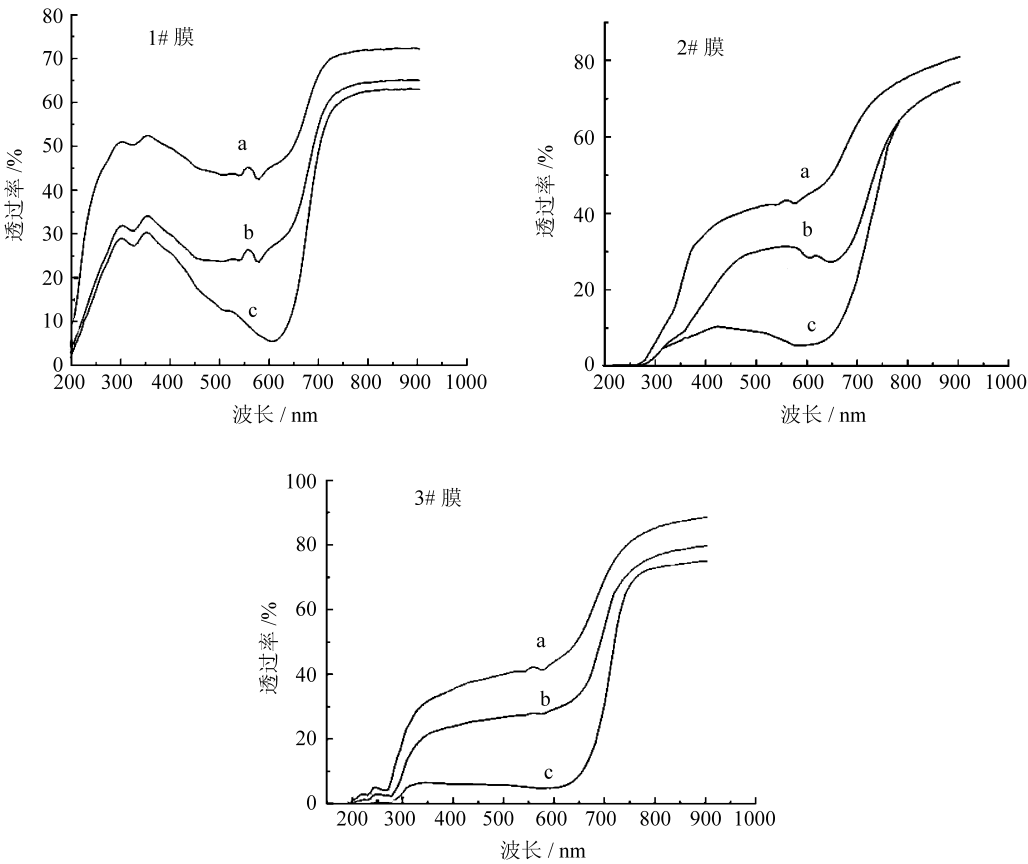


图 6 偏光膜的紫外可见光谱图
UV spectra of polarizing films

3 结论

研究发现,引入邻菲罗啉能够增大直接灰 D 系染料具有偏光度的波长区间,使偏光度大于 60% 的范围由约 150 nm 增大至约 220 nm; Cu^{2+} 的引入可以使改性灰 D 系偏光膜的最大偏光度由改性前的 81.94% 增大到 85.11%,且在 200—300 nm 范围的近紫外区具有一定的偏光性. 本研究表明,灰 D 染料系列偏光膜在液晶显示器件中有良好的应用

前景.

参考文献:

- [1] 黄晓红,赵宏洋,王晓丰. 偏光片中的染料剖析[J]. 影像技术,2010,2:13-15.
Huang X H, Zhao H Y, Wang X F. Structural identification for dyes in polarizer[J]. *Imaging Technology*, 2010, 2: 13-15.
- [2] 市村国宏,石月儿男,户田顺治. 偏光元件和起偏振片及其生产方法[P]. 日本专利,94190675. 1996-1-6.
Hiroshi Ishimura, Ikuo Jiyo, Junji Toda. Production methods of polarizing elements and polarizer[P]. *Japanese patent*, 94190675. 1996-1-6.
- [3] 谢普会,郭丰启,李 娟,等. 新型芳香重氮盐的光与热稳定性研究[J]. 影像科学与光化学,2012,30(2):118-123.
Xie P H, Guo F Q, Li J, *et al.* Studies on the photo and thermal stabilities of new aromatic diazo salts[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2012, 30(2):118-123.
- [4] 慈云祥,周天泽. 分析化学中的多元络合物[M]. 北京:科学出版社, 2001. 24-93,506-612.
Ci Y X, Zhou T Z. *Multicomponent Complex in Analytical Chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2001. 24-93,506-612.

The Preparation and Polarizing Property Studying in Modified Direct Gray D-Cu²⁺ Metal Complexes

FU Hua, HAN Ai-xia

(The School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, Qinghai, P. R. China)

Abstract: The new compounds HDP were obtained by chemical reaction and then complexed with Cu²⁺. The intermediate HDP-Z was synthesized by diazotization and coupling reaction with direct gray D as raw material. And colorful polarizing films were obtained by extension, racking and desiccation of PVA film after dyed by HDP and HDP-Z. The polarizing property in near ultraviolet region and visible spectra were measured with UV spectrophotometer. The results showed that the polarizing property of the colorful polarizing films with HDP and HDP-Z was improved about 50 nm in degree of polarizing >60% ranged 450—700 nm; the polarizing property of the colorful polarizing films with Cu²⁺ increased about 5%, and had polarizing in near ultraviolet region.

Key words: modified direct gray D; Cu²⁺; complex; polarity; polarizing range