

# 正丁基四羧酸二酰亚胺的晶型和性能研究

张文官, 赵生敏

北京印刷学院印刷包装材料与技术北京地区重点实验室, 北京 102600

**摘要** 文章合成了N,N'-二正丁基四羧酸二酰亚胺,并纯化、调晶,进行了IR、元素分析、X射线等测定。分析该化合物在DMF中的紫外光谱(最大吸收波长524.80 nm)、荧光光谱(最大发射波长539.0 nm)、Stokes位移(数值15 nm)等光谱性质。在400~700 nm范围内,晶型薄膜紫外-可见吸收出现很强的吸收峰,且由型变为型,最大吸收波长有明显的红移(545 nm变为580 nm)。X射线粉末衍射也反映出晶型的2θ在26.0°处衍射峰CPS为2508,型在25.2°为1891。晶型作为电荷产生材料制得的功能分离型有机光导体,在光源滤波波长λ=532 nm曝光下,测得含,感光体达到饱和电位的时间分别为46,93.98 s,光衰电位(5.3千伏电压负充电电晕,1~2 s后的表面电位)分别为727和525 V,半衰曝光量分别为4.32,4.34 μJ·cm<sup>-2</sup>,残余电位分别为30和45 V等光导性能数值。

**主题词** N,N'-二正丁基四羧酸二酰亚胺;晶型;光谱;光导性能

**中图分类号**: O734, O738, TB84

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1000-0593(2006)02-0302-04

## 引言

四羧酸系化合物作为一种电荷产生的感光材料,因其最大吸收峰在450~600 nm之间,符合静电复印机的光谱响应范围<sup>[1]</sup>。该类物质多数溶解性不好,晶型不够稳定,因此调节晶型且得到稳定的晶型,显得非常重要。颜料的晶型在20~30°内有强衍射峰,其树脂薄膜在可见光区内有最大吸收,可使光导性能有较明显的提高<sup>[2,3]</sup>。

多数四羧酸系颜料和其他有机颜料一样,具有多晶形态。有机溶剂如硝基苯、氯化苯、甲苯中,多次结晶析出或在同类溶剂中长时间搅拌或球磨等机械作用而形成的晶型被定义为晶型。由于该类晶型的色泽鲜艳,色牢度高,可用于塑料着色、印刷油墨等方面。系颜料在浓硫酸中酸溶后,在冰水中析出固体,然后在水或水-醇组成的极性溶剂中长时间搅拌,形成排列紧密、相对比较稳定的体系被定义为

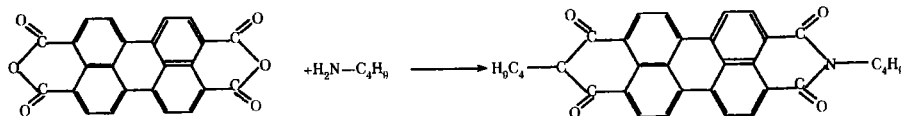
晶型<sup>[4]</sup>。对于该类晶型色光较暗,而光导性能好,可用于电子照相、复印机感光鼓的电荷产生层等光导材料。

N,N'-二正丁基四羧酸二酰亚胺是红颜料中氮上脂肪族取代、碳原子数较少的一个化合物,对于其晶型的调节和紫外吸收已有相关报道<sup>[5]</sup>。本文主要研究正丁基红颜料的两种晶型对光谱和光导性能的影响,并通过球磨分散、浸涂涂布等方法制得功能分离性感光体<sup>[6,7]</sup>,测出达到饱和电位所需的时间 $t_s$ 、光衰电位 $V_0$ 、残余电位 $V_r$ 、半衰曝光量 $H_{1/2}$ 、膜层厚度等物理参数,对其作为复印机感光鼓的电荷产生材料进行了初步的探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 反应原理

四羧酸酐和正丁胺得褐色的N,N'-二正丁基四羧酸二酰亚胺。



Scheme 1 Reaction formula

收稿日期: 2004-12-16, 修订日期: 2005-03-18

作者简介: 张文官, 1965年生, 北京印刷学院印刷包装材料与技术北京地区重点实验室副研究员

将酞 12.3 g (0.031 mol), 正丁胺 15.4 mL (0.156 5 mol), 喹啉 100 mL, 氧化锌 1.7 g, 醋酸 5.1 mL 进行反应, 反应温度是 210 , 反应时间为 8 h, 反应式见 Scheme 1。

1.2 纯化调晶型

1.2.1 纯化

红颜料在碳酸钾溶液  $w(K_2CO_3) = 2\%$  中, 90 蒸煮 1 h, 然后在硝基苯中结晶 2 次, 得到 晶型。

1.2.2 晶型的制备

先酸溶: 红溶解在浓硫酸  $w(H_2SO_4) = 98\%$  中, 滴至冰水里析出。后调晶: 将上述红在调晶混合溶剂  $w(\text{水})/w(\text{甲醇}) = 1$  中, 机械搅拌 24 h, 自然干燥, 得到 晶型。化合物羰基 ( $C=O$ ) 的特征频率为  $1693.4\text{ cm}^{-1}$ 。

元素分析: 理论值 (%) : C 76.49, N 5.57, H 5.17

实测值 (%) : C 75.64, N 5.63, H 5.20

1.3 涂布液中颜料、树脂、溶剂的配比(球磨 24 h, 浸涂法)

预涂层: 1 g 干酞素, 10 mL 去离子水, 2 mL 酒精, 1 mL  $w(NH_3) = 10\%$ 。

产生层:  $w(\text{颜料})\ w(\text{PVB})\ w(\text{溶剂}) = 5\ 5\ 258$ , 其中溶剂由  $w(\text{四氢呋喃})\ w(\text{环己酮}) = 138\ 120$ 。

传输层:  $w(\text{DEH})\ w(\text{PC})\ w(\text{溶剂}) = 1\ 1\ 9$ , 其中溶剂  $w(\text{CHCl}_3)\ w(1,2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1\ 3$ 。

2 结果与讨论

2.1 X射线粉末衍射图

衍射图见图 1。

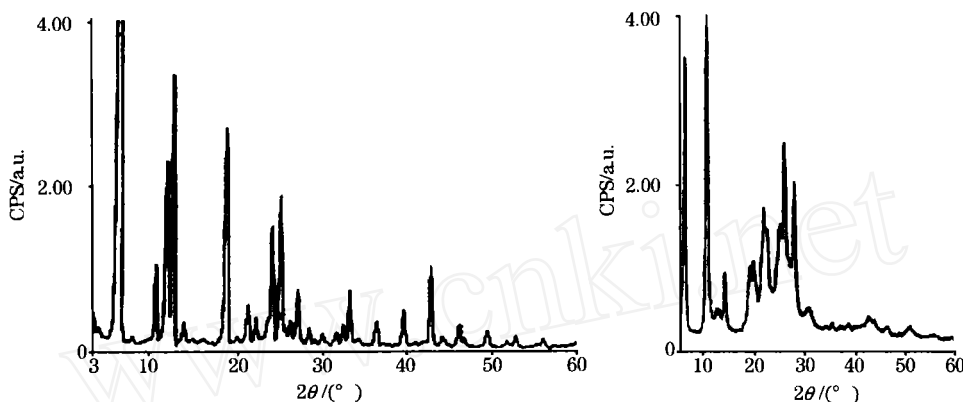


Fig 1 The powder X-ray diffraction pattern of the (left figure) and -bis(n-butyl) perylene pigment(right figure)

Table 1 The strong diffraction peaks of the bragg angle(2 ) of - and -bis(n-butyl) perylene pigment between 20 °and 30 °

2 / (°)	21.92	22.48	26.02	28.00	21.34	24.22	25.20	27.20
CPS/a. u.	1 729	1 482	2 508	2 034	573	1 528	1 891	762

图 1 的两图分别表示出 晶型、 晶型 X 粉末衍射峰的性质, 晶型 2 的在 20°~ 30 度范围内出现强的衍射峰。表 1 的 X 衍射数据表明: , 红的 2 角在该范围内衍射峰强度 CPS 最大值分别为 2 508, 1 891, 晶型的值比 晶型高的多, 也初步证实了系颜料光电灵敏度增强的结论。

晶型的衍射图峰较多, 反映出该晶型较复杂些。

2.2 紫外-可见光谱、荧光发射测试

2.2.1 树脂薄膜的紫外-可见吸收光谱(取产生层涂布液浓度的 1/100, 涂在载玻片上)

从图 2 可知, 晶型分别在约为 320 至 420 nm 和 450 至

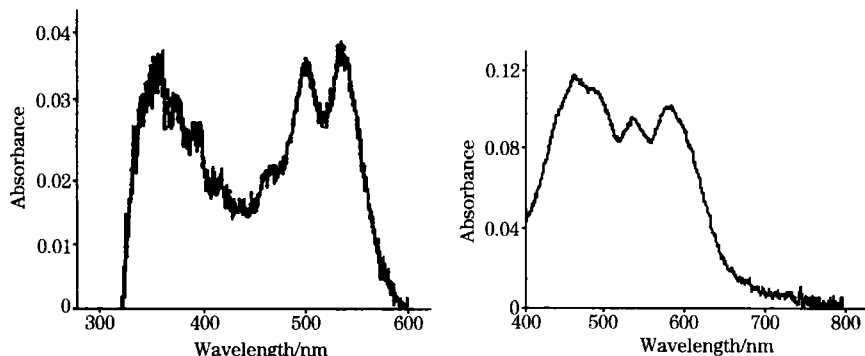


Fig 2 The UV-Vis absorption spectra of the (left figure) and -bis(n-butyl) perylene pigment (right figure) in the resin film respectively(1/100 the concentration of the coating liquid forming a charge generating layer, weight ratio)

570 nm 两个区间内有较强的吸收,而晶型的吸收主要集中在约 400 至 650 nm 区间。

由吸收曲线趋势及形状可看出,晶型在可见光区域内有一很大的峰谷,而晶型在该区域内的吸收都比较强。从晶型变为晶型,化合物的吸收峰有明显的红移(向长波移动),有利于感光体在可见光区的光导性能的提高,也说明了光电灵敏度要高于晶型。

Table 2 The maximum wavelength of UV-Vis absorption of both crystallines of pigment in the resin film

	晶型	晶型	型和晶型波长差/nm
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	545	583	38
$A/a.u.$	0.0360	0.1006	

表 2 是曲线相对应的数据,在可见光范围内相同的制作工艺条件,晶型在该区域出现的两个较大吸收峰 500 nm, 0.0350; 545 nm, 0.0360。晶型出现 2 个较大吸收峰分别为 463 nm, 0.1158; 583 nm, 0.1006。晶型的吸收峰的峰值是晶型的 3 倍多。

### 2.2.2 晶型颜料在溶剂中可见吸收和荧光发射光谱

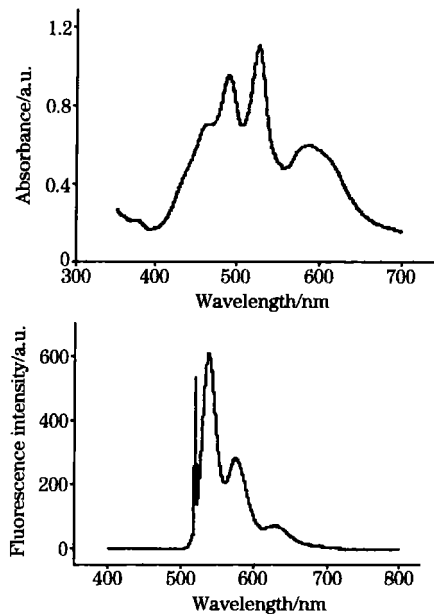


Fig 3 The Vis absorption(left figure) and fluorescent emission spectra(right figure) of bis(n-butyl) perylene pigment in DMF( $1/10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Table 3 Spectrum data of bis(n-butyl) perylene pigment in DMF

$\lambda_{\max}$	$A/a.u.$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	Intensity/a.u.	Wavelength range/nm	Integral area/a.u.	Stokes displacement/nm
524.80	1.1093	539.0	608.124	500.0 ~ 689.8	28346.137	15
584.20	0.5995	575.6	286.003			
487.82	0.9591	628.4	75.174			

从图 3 和表 3 可以看出,四羧酸二酰亚胺的 7 个环的稠环结构,组成一个大的共轭体系,导致电子从跃迁至所需能量比较少,故吸收波长较长。化合物的最大吸收峰的峰值在 524.80 nm 处。

大共轭体系使基态到第一激发态的能级变小,电子从第一激发态回到基态时发出的荧光波长要长些。最大荧光发射强度在 539.0 nm。荧光光谱曲线下的积分面积 28346.137,

反映出荧光的相对强度较强。化合物 Stokes 位移是 15 nm,与其他红颜料的 Stoke 位移均为 18 nm 基本吻合<sup>[8]</sup>。可见不同的红颜料在 DMF 溶液中的溶剂效应规律基本一致。

### 2.3 晶型(球磨分散)对光导性(静电照相测试系统 EMS)的影响

材料的光导性列于表 4。

Table 4 Photoconductive data of the photoreceptor containing bis(n-butyl) perylene pigment

	达到饱和电位的 时间 $t/s$	光衰电位 ( $V_0$ )	光强 $I$ / $(\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$	半衰曝光 时间 $t_{1/2}/s$	半衰曝光量 $H_{1/2}$ / $(\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$	残余电位 $V_f/V$
晶型( )	93.98	525	7.0	0.62	4.34	45
晶型( )	46	727	7.2	0.60	4.32	30

注:充电电压: -5300 V;光源波长 = 532 nm,充电方式:负充电

上表的光导性能测试表明:

(1)含晶型感光体达到饱和电位所需用的时间是 46 s,光衰电位 727 V;含晶型感光体达到饱和电位所需用的时间是 93.98 s,光衰电位 525 V。说明晶型感光体电晕后,表面相对更容易带有足够的电荷。在经过暗衰后,表面电荷的保持能力较强。

(2)半衰曝光量数值越小,灵敏度越高。晶型,分别是

4.32, 4.34  $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。说明该两种晶型对波长 532 nm 光的灵敏度较高,且比较接近。

(3)晶型感光体残余电位为 30 V,晶型感光体是 45 V。该数值较低,说明曝光后光导器件中产生的正负电荷在输层中传输能力较强,也就是说电荷传输材料与其他层间有较好的匹配。

由此综合评价晶型光导电性能较优些。

## 2.4 膜厚(表面轮廓仪)

膜厚列于表 5。

通过涂布液中材料、树脂和溶剂各组份的配比,依次浸涂预涂层、产生层、传输层,感光体分别为 0.86, 1.2, 19  $\mu\text{m}$ , 分别为 0.86 和 1.1, 19  $\mu\text{m}$ 。

## 3 结 论

(1) 合成正丁胺型红颜料,并纯化调晶,通过 IR、元素分析进一步确定其结构。

(2) 型调节得到型,在 X 射线粉末衍射图 2 角的 20° ~ 30° 之间出现强的衍射峰值,并由薄膜可见吸收光谱在约

400 ~ 650 nm 区间有强吸收,进一步得到了验证。

(3) 含型感光体经电晕达到饱和电位所需时间短、光衰电位高,证明了型感光体表面更容易带有足够的电荷,且表面电荷的保持能力较强。

(4) 该型四羧酸二酰亚胺的晶型分别作为电荷产生材料,对制得的功能分离性感光体,测定其  $t$ ,  $V_T$ ,  $t_{1/2}$ ,  $H_{1/2}$  等数据,对光电导性能作了初步的探讨。

Table 5 Average layer thickness

	预涂层厚/ $\mu\text{m}$	产生层厚/ $\mu\text{m}$	传输层厚/ $\mu\text{m}$
含晶型	0.86	1.2	19
含晶型	0.86	1.1	19

## 参 考 文 献

- [1] HUANG De-yin, DUAN Xue-hui, LAN Min-bo (黄德音, 段学辉, 蓝闽波). Photographic Materials (感光材料), 1996, (5): 3.
- [2] ZHANG Wen-guan, ZHAO Sheng-min (张文官, 赵生敏). Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学), 2005, 23(2): 88.
- [3] Katsumi Nukada, Motoko Komatsu. United States Patent, 5, 395, 722., 1995-3-7.
- [4] REN Sheng-wu, SHENG Min-bo (任绳武, 盛闽波). Shanghai Dye (上海染料), 1991, (4): 12.
- [5] YANG Lian-min, WANG Lei, LI Hui-ling, et al (杨联明, 王雷, 李会玲, 等). Information Recording Materials (信息纪录材料), 2003, 4(2): 3.
- [6] LI Du-xin (李笃信). Photographic Materials (感光材料), 1998, (5): 6.
- [7] 松島朝夫, 大柴武雄, 江藤嘉彦. 特译平. 6 222597, 1994-8-12.
- [8] LIU Dong-zhi (刘东志). Dye Industry (染料工业), 1994, 31(1): 17-19.

# Study on Crystalline and Properties of N', N-Bis(n-butyl)-3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Diimide

ZHANG Wen-guan, ZHAO Sheng-min

Beijing Area Major Laboratory of Printing Packaging Material and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

**Abstract** N',N-Bis(n-butyl)-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide was synthesized, purified and crystallized, then IR, element analysis and X-ray diffraction were tested. The spectrum of UV-Vis absorption (maximum absorption peak at 524.80 nm), fluorescence emission (maximum emission intensity at 539.0 nm) and Stokes displacement (15 nm) of the compound in DMF were analyzed. The UV-Vis absorption spectrum between 400 and 700 nm in a film can indicate that  $\alpha$ -crystal has much stronger absorption peaks than  $\beta$ -crystal and that red shift of maximum absorption occurs (545 to 580 nm) when  $\alpha$ -crystal is changed into  $\beta$ -crystal. It is obvious that CPS of  $\alpha$ -crystal are respectively 2 508 at 26.0° and 1 891 at 25.2° in the X-ray diffraction pattern. The functional separate photoreceptors of  $\alpha$ -crystal as charge generation material were made, and photoconductivity properties were tested after charging the sample and then using spectral light of 532 nm formed by a band path filter.

**Keywords** N',N-Bis(n-butyl)-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide; Crystalline; Spectra; Photoconductivity

(Received Dec. 16, 2004; accepted Mar. 18, 2005)