

参 见 条



汞合金 见汞
汞齐 见汞
汞齐法 见汞；金和金化合物
共混 见混合；聚合物掺混
共聚物 见聚合物
古马隆-茛树脂 见烃类树脂
谷氨酸 见氨基酸
谷氨酸一钠 见氨基酸
固体废弃物污染及防治 见污染防治
寡糖 见碳水化合物
冠醚 见螯合剂；醚
光电化学 见太阳能
光电化学电池 见太阳能
光卤石 见钾化合物
光敏材料 见敏感材料
光能转换 见太阳能
光声光谱法 见分析方法
光致变色现象 见生色物质
硅树脂 见聚硅氧烷
硅酸盐 见硅化合物 1. 无机
硅烷 见硅化合物 2. 有机

硅烷醇

硅线石

硅橡胶

硅油

硅砖

癸酸

过硫酸盐

过滤

过敏介质阻释药

过氧化苯甲酰

过氧化乙酰



焊条与焊剂

航空煤油

核磁共振

核反应堆

核黄素

硅化合物

见硅化合物 2. 有机硅化合物

见耐火材料

见聚硅氧烷

见聚硅氧烷

见耐火材料

见羧酸

见无机过氧化物和过氧化物

见气固分离；液固分离

见平喘药

见有机过氧化物和过氧化物

见有机过氧化物和过氧化物

见焊接

见喷气燃料

见分析方法

见核能技术

见维生素

目 录

主 词 条

G	
功能性色素	1
汞	67
汞化合物	77
钴和钴合金	93
钴化合物	103
固氮	113
胍和胍基化合物	127
管道系统及长输管道	145
光导纤维及其制品	187
光电检测材料和器件	207
光化学技术	235
光盘	249
光气和双光气	265
光稳定剂	279
光学活性药物	301
硅	323
硅化合物 1. 无机硅化合物	345
硅化合物 2. 有机硅化合物	363
硅藻土	417
过程成分分析和物性检测	427
过程检测和控制	455
过程节能	483
过程控制系统	535
过程控制仪表	567
过程模拟与设计	605
过程热力学分析	619
过程研究和开发	631
过氧化氢	641
H	
铪和铪化合物	661
海水淡化	671
海洋原料	691
氦系气体	707
氦系元素化合物	731
含硫聚合物	741
焊接	793
合成氨	819
合成浆	913
合成抗菌药物	927
合成毛皮	973
合成气化学	981

目 录

主 词 条

G	
功能性色素	1
汞	67
汞化合物	77
钴和钴合金	93
钴化合物	103
固氮	113
胍和胍基化合物	127
管道系统及长输管道	145
光导纤维及其制品	187
光电检测材料和器件	207
光化学技术	235
光盘	249
光气和双光气	265
光稳定剂	279
光学活性药物	301
硅	323
硅化合物 1. 无机硅化合物	345
硅化合物 2. 有机硅化合物	363
硅藻土	417
过程成分分析和物性检测	427
过程检测和控制	455
过程节能	483
过程控制系统	535
过程控制仪表	567
过程模拟与设计	605
过程热力学分析	619
过程研究和开发	631
过氧化氢	641
H	
铪和铪化合物	661
海水淡化	671
海洋原料	691
氦系气体	707
氦系元素化合物	731
含硫聚合物	741
焊接	793
合成氨	819
合成浆	913
合成抗菌药物	927
合成毛皮	973
合成气化学	981

参 见 条



汞合金 见汞
汞齐 见汞
汞齐法 见汞；金和金化合物
共混 见混合；聚合物掺混
共聚物 见聚合物
古马隆-茛树脂 见烃类树脂
谷氨酸 见氨基酸
谷氨酸一钠 见氨基酸
固体废弃物污染及防治 见污染防治
寡糖 见碳水化合物
冠醚 见螯合剂；醚
光电化学 见太阳能
光电化学电池 见太阳能
光卤石 见钾化合物
光敏材料 见敏感材料
光能转换 见太阳能
光声光谱法 见分析方法
光致变色现象 见生色物质
硅树脂 见聚硅氧烷
硅酸盐 见硅化合物 1. 无机
硅烷 见硅化合物 2. 有机

硅烷醇

硅线石

硅橡胶

硅油

硅砖

癸酸

过硫酸盐

过滤

过敏介质阻释药

过氧化苯甲酰

过氧化乙酰



焊条与焊剂

航空煤油

核磁共振

核反应堆

核黄素

硅化合物

见硅化合物 2. 有机硅化合物

见耐火材料

见聚硅氧烷

见聚硅氧烷

见耐火材料

见羧酸

见无机过氧化物和过氧化物

见气固分离；液固分离

见平喘药

见有机过氧化物和过氧化物

见有机过氧化物和过氧化物

见焊接

见喷气燃料

见分析方法

见核能技术

见维生素

gongnengxing sesu

功能性色素 Functional Colors

- 陈孔常 华东化工学院 (1., 8., 9.)
 杨锦宗 大连理工大学化工学院 (2.)
 任国度 大连理工大学化工学院 (3.)
 高崑玉 大连理工大学化工学院 (4., 5.)
 林立群 天津大学 (6.)
 程侶伯 大连理工大学化工学院 (7.)
 姚祖光 华东化工学院 (10., 11.)
 田 禾 华东化工学院 (12.)
 陈淑林 华东化工学院 (12.)
 董黎秀 华东化工学院 (13.)

1.	概况	3	3.3.2.	正二向色性染料结构与性能的关系	11
2.	压敏及热敏色素	4	3.3.3.	正二向色性染料的应用	12
2.1.	概述	4	3.4.	负二向色性染料	12
2.2.	压敏及热敏材料的种类及构造	4	3.4.1.	负二向色性染料的分类	13
2.2.1.	压敏复写材料的种类及构造	4	3.4.2.	负二向色性染料的结构与性能的关系	13
2.2.2.	热敏记录材料的构造	4	3.5.	正、负二向色性染料	13
2.3.	压敏及热敏材料的成色剂	5	3.6.	膜用色素	14
2.3.1.	压敏复写材料用成色剂	5	4.	医用色素	14
2.3.2.	用于热敏记录材料的成色剂	7	4.1.	概述	14
2.4.	压敏材料的显色剂和溶剂	7	4.2.	有杀菌作用的色素	14
2.4.1.	显色剂	7	4.2.1.	偶氮染料	14
2.4.2.	溶剂	7	4.2.2.	阳离子染料	15
2.5.	热敏材料的显色剂和增感剂	8	4.2.3.	吡啶染料	15
2.5.1.	显色剂	8	4.3.	抗癌药物	15
2.5.2.	增感剂	8	4.4.	光敏色素	16
2.6.	压敏及热敏材料的实际应用	8	4.4.1.	卟啉类衍生物	16
2.6.1.	压敏复写材料的关键——微囊技术	8	4.4.2.	酞菁衍生物	16
2.6.2.	高速感热记录纸	8	5.	生物学用色素	17
3.	液晶显示用色素	9	5.1.	生物着色用染料	17
3.1.	概述	9	5.2.	酶转化过程中作指示剂的染料	19
3.2.	二向色性染料	9	5.3.	亲和色谱用染料配基	19
3.2.1.	宾-主 (G-H) 效应	9	6.	光变色素	20
3.2.2.	二向性染料的有序参数	10	6.1.	概述	20
3.3.	正二向色性染料	10	6.2.	光变色反应	21
3.3.1.	正二向色性染料的分类	10	6.3.	光变色素的化学分类	23

6.3.1.	螺环化合物	23	10.4.	激光染料种类	41
6.3.2.	俘精酸酐衍生物	25	10.4.1.	联苯类	41
6.3.3.	多环芳烃及多环酮类	25	10.4.2.	噁唑、噁二唑类	42
6.3.4.	其它类型	26	10.4.3.	二苯乙烯类	42
6.4.	光变色素的应用	27	10.4.4.	香豆素类	42
6.4.1.	光量调节和计量	27	10.4.5.	咕吨类	42
6.4.2.	光变色材料	27	10.4.6.	噁嗪类	42
6.4.3.	记录材料	27	10.4.7.	多甲川染料	43
6.4.4.	光控功能材料	27	10.5.	影响染料激光特性的因素	44
6.4.5.	其它可能的应用	28	10.5.1.	染料分子结构	44
7.	热变色色素	28	10.5.2.	溶剂	44
7.1.	概述	28	10.5.3.	溶液 pH	45
7.2.	热变色色素示温原理	29	10.5.4.	染料分子的阴离子	45
7.2.1.	无机色素的示温变色	29	10.5.5.	温度	45
7.2.2.	有机色素的示温变色	29	10.5.6.	三重态猝灭剂	45
7.3.	无机热变色色素	29	10.5.7.	泵浦光源	45
7.4.	有机热变色色素	30	10.6.	应用	46
7.5.	热变色色素的应用	30	11.	光盘存储材料用色素	46
7.5.1.	示温涂料	30	11.1.	概述	46
7.5.2.	示温油墨	31	11.2.	光盘工作原理	46
7.5.3.	热变色纺织品着色剂	31	11.3.	一次写入(DRAW)型光盘记录介质用色素	47
7.5.4.	热变色色素的其它应用	31	11.3.1.	多甲川染料	47
8.	有机光导电材料用色素	31	11.3.2.	酞菁	48
8.1.	概述	31	11.3.3.	萘醌、葱醌类染料	48
8.1.1.	电子照相的工作原理	31	11.3.4.	其它	48
8.1.2.	有机光导电感光体的构成	32	11.4.	可擦除重复写入式(E-DRAW)光盘用有机介质	49
8.2.	有机光导电材料中的色素	33	12.	能量储存和转换用色素	50
8.2.1.	电荷载流子产生层中的色素	33	12.1.	概述	50
8.2.2.	电荷载流子传递层中的有机化合物	35	12.2.	光能储存及转换用色素	50
8.3.	有机光导电材料的性能	36	12.2.1.	太阳能电池用色素	50
8.3.1.	感光性能	36	12.2.2.	光能转换为化学能	52
8.3.2.	感光体寿命	37	12.3.	太阳热能利用系统中的色素	52
9.	用于静电显像剂中的色素	37	12.4.	电能储存和转换用色素	53
9.1.	概述	37	13.	非线性光学用有机色素	53
9.2.	静电显像剂的工作原理	37	13.1.	概述	53
9.3.	电荷控制剂	37	13.2.	共轭链状色素	54
9.3.1.	负电荷控制剂	37	13.2.1.	偶氮染料	54
9.3.2.	正电荷控制剂	38	13.2.2.	多甲川染料	54
9.4.	着色剂	39	13.2.3.	氮甲川染料	54
9.5.	结束语	39	13.3.	给-受体型色素	55
10.	激光染料	40	13.3.1.	硝基及亚硝基色素	55
10.1.	概述	40	13.3.2.	氮杂环色素	55
10.2.	染料激光原理	40	13.4.	杂环、杂原子类	55
10.2.1.	激光染料分子结构	40	13.4.1.	羰基色素	55
10.2.2.	染料分子吸收及发射	40	13.4.2.	三氮苯型活性染料	56
10.2.3.	染料激光器	41			
10.3.	对激光染料的要求	41			

13.4.3.	酞菁染料.....	56	14.4.	金属指示剂.....	57
13.5.	不对称类色素.....	56	14.5.	吸附指示剂.....	58
14.	测试检验用色素.....	56	14.6.	荧光指示剂.....	58
14.1.	概述.....	56	14.7.	环境测试用指示剂.....	58
14.2.	酸碱指示剂.....	57	参考文献		59
14.3.	氧化还原指示剂.....	57	基本参考文献		65

1. 概 况^[1.1~1.4]

具有特异功能性的色素统称为“功能性色素”，这些特异功能性通常指的是在受到光、热、电、压力、磁场、酸碱性、氧化还原性等的刺激之下发生某些特殊变化的性能，由这些性能可以开发许多特殊的用途。“色素”是染料、颜料及其它有色物质的统称。

功能性色素这一名称是1970年末期提出来的，当时“功能性高分子”、“功能材料”的名称已经很流行了。色素具有的特殊功能很早之前就有所发现。1873年Vogel发现色素染色溴化银乳剂，有扩大增感波长范围的现象。后来，曙红、赤藓红钠盐、菁染料等都被用作增感剂，直到现在，卤化银照相乳剂中菁染料仍在增感剂中起重要作用。1887年发现了某些染料具有抑制细菌繁殖的作用。于是Charchman等研究了染料的杀菌性，发现三苯甲烷类染料的杀菌作用很强。1891年Ehrlich等用甲基蓝治疗热带回归热，后来又发现六〇六(3,3'-二氨基-4,4'-二羟基偶苯)对梅毒有很好的治疗效果，1935年Domagk发现偶氮磺胺(百波多息)对细菌和病毒等微生物引起的传染病有很强的疗效，导致磺胺制剂的开发。此外，许多色素还用于生物体的染色作为临床检查，应用至今。1912年出现萘酚AS之后，发现萘酚染料和偶氮颜料的密切关系，由于其特殊的显色体系，促使重氮感光色素的实用化。

对于染料、颜料来说，各种坚牢度是非常重要的性能指标，如日晒、水洗、升华、摩擦、汗渍、烟薰等，都要求有一定的耐退色和变色的牢度。可是，人们渐渐发现，利用某些染料容易退色或变色的特点可以开发出新的用途来。pH指示剂就是从耐酸、碱牢度很差的染料中挑选出来的。1871年Bayer开发出酞酞染料，由于这个化合物在一定的pH条件很容易得失质子而发生化学结构的变化，导致明显的颜色变化。用二甲氨基代替羟基就变成孔雀绿内酯(1891年)，进而开发出结晶紫内酯(1950年)，后者成为感压和感热记录纸的主要成分。这种内酯型功能性色素在感压复写纸微胶囊中，受外部压力作用挤出来，和显色剂接触生成颜色，称为无碳复写纸。这种复写纸是圆珠笔、打字机、撞击式的计算机打印机等场合下的复写用纸。同样，这类色素还能用于感

热记录纸上，在纸的表面上给以一些热能就能得到由化学反应生成的图像记录。应用半导体技术制成的小型发热元件扩大了感热记录纸的应用范围，使其用于传真、台式计算器等的打印纸；电传、心电图、分析仪器等的记录纸；自动售票机的车票；售货点用的标签；电视画面的复印等等。1923年开发出分散染料用于各种合成纤维的染色，由于某些染料的耐升华牢度差，不适合高温下染色。正是利用这一特点开发出了升华转印型感热记录用色素。它是通过三色彩带和白纸接触，由一排热头进行选择性地受热把染料从彩带上转移到接受纸上，通过3次套印可得全色图象。

目前，功能性色素的开发一般通过两种途径：一是从现有的染、颜料中挖掘其潜在的功能；另一个是参照现有的数以千计的有机色素的骨架，进行结构上的改造以发现新的功能。例如，利用某些色素(酞菁类、芘系、稠环系等)的半导体性能作为电子照相感光体的色素或有机太阳能电池用色素；利用色素墨水粒子的导电性作为喷墨打印用色素；利用色素的二色性作为液晶显示用色素；利用重氮盐热显像作用制成重氮感热记录纸，这是使加热印字部分有选择性的在碱性情况中发生偶合反应显色，然后用紫外光将残余的重氮盐分解，提供了稳定的图象可防止涂改；改造色素的结构，使它达到近紫外吸收的范围，用作半导体激光记录用的色素；利用某些色素受光变色，在暗处复原的性能，用于变色服装或防伪油墨，利用色素对蛋白质、酶等生物体质的选择性吸附性能，用于亲和层析配基提纯分离生物分子等等。基于量子化学、分子力学理论的发展和运用，近代分析测试仪器的发展以及现有大量色素的理化数据，借助电子计算机技术可以对功能性色素进行分子设计。其开发的步骤是：由企业提出对色素的性能要求，通过现有色素特性的数据库检索出接近于性能要求的发色体系，应用理论计算进行分子设计，合成新的结构，通过功能性评价，制成功能性色素材料，在尖端技术中试用，反馈性能改进意见，进一步分子设计。如此反复，直至符合企业的要求。

功能性色素的开发与应用如表1.1所示。

表中未列入银盐感光材料、重氮晒图纸、荧光增白剂、荧光染料颜料、食品色素、化学发光材料等，因为

表 1.1 功能性色素的功能与应用

分类	色素的功能性	作用对象	应用领域举例
信息记录用色素	光导电性	可见光	电子照相
	光导电性/半导体激光感受性	激光	激光打印
	半导体激光感受性	激光	高密度记录(一次写入式光盘)
	半导体激光感受性/光变色性	激光	高密度记录(可擦式光盘)
	酸显色性	压力/微胶囊	感压复写纸
	酸显色性	发热元件/热头	感压记录纸
	升华性	发热元件/热头	感热转印记录
	带电性	电荷	喷墨打印
	带电性	电荷	静电复印粉
重氮盐显色性	发热元件, 紫外光	感热记录	
信息显示用色素	光致变色性	紫外、可见光	光变色材料
	电致变色性	电荷	电致变色材料
	温度变色性	热量	温变色材料
	介质变色性	溶液、介质	指示剂
	二色性	电荷、液晶	液晶颜料显示
	二色性	高分子膜	偏振光片
能量转换用色素	光电转换性	可见光	太阳能电池
	光热转换性	太阳光	太阳能利用
	荧光性	激光	染料激光
	非线性	激光	光倍频、混频
医疗与生化用色素	生物体染色性	生物体成分	医疗诊断
	生物体染色性	激光	癌的治疗
	生物体亲和性	生物体成分	亲和层析

它们已在相应的学科(如感光化学、染料化学)中讨论了。

功能性色素的研究和开发是和近代先进技术的发展紧密相关的,随着小型发热元件、静电照相技术、激光技术、压电元件、液晶元件等的发展和需求,开发出了相应的功能性色素。同时,功能性色素的研究和开发又促进了高新技术的推广应用。日本在功能性色素的开发研究以及转为产业化生产方面成效最为突出,目前日本约有 40 多家厂商、生产 20 多类功能性色素,其市场规模约达 300 亿日元/a,相当于日本合成染料市场规模的 5%左右,而且发展趋势方兴未艾。中国在这方面的起步较晚,但近几年来功能性色素已成为相当活跃的研究领域。可以预见,功能性色素作为一个和近代科学理论与

近代高新技术紧密相关的新兴领域,将有着科研和工业化应用的美好前景。

2. 压敏及热敏色素

2.1. 概述

早在 1871 年拜耳公司开发了作为 pH 指示剂的酚酞染料,可以算是最早的能使酸碱变色的色素。压敏和热敏色素(Press and Heat Sensitive Colourants)主要以无色成色剂形式用于制造压敏复写纸及热敏记录纸,它们的共同特点是在酸作用下显色,遇碱褪色。

压敏复写纸(无碳复写纸)于本世纪 50 年代初首先由美国 NCR 公司启用,纸的正反面均涂有呈白色的成色剂,凭借笔或打印的压力而发色,同时可得到与原稿相同的复写件。无论电子计算机使用的连续传票复写纸或一般传票的复写纸,已大量使用压敏复写纸,因而已成为不可缺少的办公用品。1986 年,世界压敏复写纸产量约 126×10^4 t,压敏色素约 2800t^[2.1~2.3]。

热敏记录纸与压敏复写纸类同,也首先由美国 NCR 公司使用,用热记录头加热即可发色,不需要显影和定影,是一种无冲击记录纸。热敏记录纸一直用于仪器、仪表、印刷机械等。近年来,低、中速复印已成为热记录方式的主流,特别是在日本 NTT 公司决定把热敏记录方式用于微型复印以后,热敏记录纸及装置有了很大发展,目前世界市场需要热敏色素 1800~2000t/a,并且继续以 20%的速度增长^[2.1~2.3]。

用于压敏复写纸的发色剂是压敏色素,用于热敏记录纸的发色剂是热敏色素。压敏和热敏色素具有基本相同的功能,通常为无色。由酸性显色剂与之偶合发色,且耐光、耐药物;不升华,对记录纸有适应性。

2.2. 压敏及热敏材料的种类及构造^[2.4~2.7]

2.2.1. 压敏复写材料的种类及构造

根据不同用途,压敏纸可分为上页纸、中页纸和自行发色纸以及自行发色上页纸等,见图 2.1。

在上页纸和中页纸的背面涂上微胶囊,在中页纸和下页纸的表面涂显色剂,用笔压或打字机打字时,部分胶囊破坏,成色剂转移到显色剂上发色,从而得到记录图象。自行发色纸是在原纸表面将微胶囊和显色剂进行重叠涂布,在纸的背面再涂上微胶囊,称自行发色上页纸,可与中、下页纸组合使用。

2.2.2. 热敏记录材料的构造

热敏纸是一种局部受热时即显色的特种材料,由热敏成色剂、显色剂、胶粘剂及原纸构成,见图 2.2。

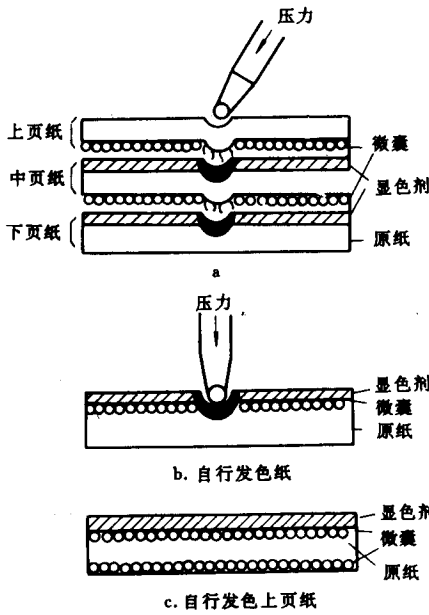


图 2.1 压敏复写纸的构造

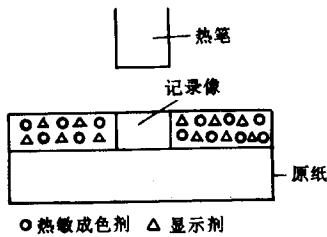


图 2.2 热敏纸的构造

热敏成色剂和固体显色剂在水溶性胶粘剂中分散成几 μm 的粒子状涂于纸表面，与压敏纸的区别在于不用微囊而直接用粉末。其发色过程是热笔将固体酸性显色剂和热敏成色剂熔化，二者接触显出印迹。

2.3. 压敏及热敏材料的成色剂^[2.4~2.6]

2.3.1. 压敏复写材料用成色剂

迄今已公布的压敏材料成色剂或称压敏色素有3000多种，涉及60多个体系，但实际应用的主要是苯酞系、茋烷系等20多种化合物。

(1) 苯酞系压敏成色剂 表2.1中P-1为结晶紫内酯 (Crystal Violet Leuco)，简称CVL，是苯酞系压敏成色剂的代表，也是目前应用最多的一种压敏成色剂。其优点是发色速度快、油溶性好、无升华现象等。缺点是使

用活性白土类显色剂发色后的耐光牢度差，并难于进行静电复制等的再复写，但其发色浓度高和价廉是首要的，自发现并应用至今受到重视。P-2是世界上用量最大的红色压敏色素。其优点是发色速度快，浓度高，耐光性能好，缺点是对酸较敏感，主要用于中性纸。

表 2.1 苯酞系压敏成色剂

编号	结 构	色 调	文 献
P-1		蓝	[2.8]
P-2		红	[2.9]
P-3		绿	[2.6]
P-4		蓝	[2.10]
P-5		橙	[2.11]
P-6		绿	[2.12]

为了改善压敏材料的耐光性能,先后提出了P-3、P-4等吡啶系压敏成色剂。引入4个氯原子到苯环上后,耐光性能有所提高。

P-4是蓝色成色剂,在使用树脂显色剂时,发色速度快,发色浓度高,吡啶环的引入,使耐光牢度显著提高,成为可代替CVL的品种而引起人们的注意。另外,还有通过其它途径来实现提高耐晒牢度的,如近年来采用噻啶环代替苯环的研究十分活跃。

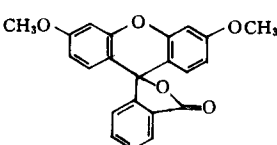
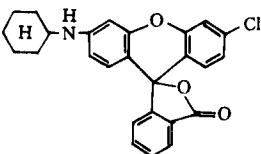
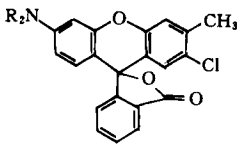
P-5为显示橙色的成色剂。近年来,光学文字读取机(OCR)多用于电子计算机的输出,使用半导体激光等近红外光线,可提高OCR的读取速度,因此,感压记录图像也希望吸收近红外光线。P-7即因此发现的,其显色图像能吸收700~900nm的近红外光线,可用作近红外吸收压敏材料。

苯酐系成色剂的发色原理,是在酸性显色剂存在下,由内酯转变为酸结构而显色。

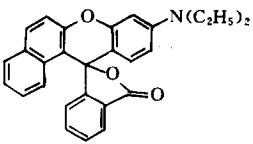
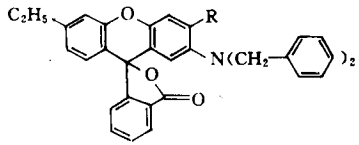
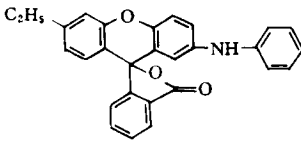
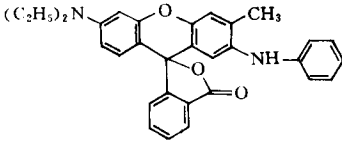
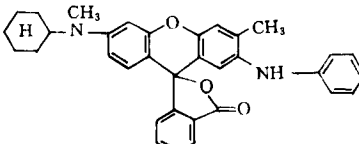
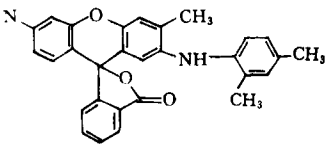
(2) 茆烷系压敏成色剂 茆烷系压敏成色剂是最新发展的一个系统,从黄到黑色谱齐全,具有较好的耐光、耐水和耐药品腐蚀等优点。发色浓度虽不如P-1,但有实用价值的品种很多,特别是开创出黑色的茆烷色素,具有其它系列所不具备的独特之处,见表2.2。

F-7是黑色品种中发展和实际应用最早,也是当前世界上用量最多的黑色成色剂。在用有机树脂类显色剂时,可得到稳定而耐光牢度高的黑色图像。

表 2.2 茆烷系压敏成色剂

编号	结构	色调	文献
F-1		黄	[2.13]
F-2		橙红	[2.14]
F-3		朱红	[2.14]

续表

编号	结构	色调	文献
F-4		粉红	[2.15]
F-5		暗绿	[2.16]
F-6		绿	[2.17]
F-7		黑	[2.18]
F-8		黑	[2.18]
F-9		黑	[2.18]

F-8和F-9是F-7的改性品种,尤其是F-9,在有机溶剂中的溶解度极高,并可用廉价的有机溶剂。

黑色茆烷系化合物有在活性白土显色剂上容易变色的缺点,因此,当用活性白土系显色剂时,主要以绿色和红色为主拼成黑色。

自F-7单一的黑色茆烷化合物研究成功以后,相继发展了许多黑色化合物。由于黑色色调各异,而且艳度和乌黑度也有所不同,目前虽有大量专利发表,但大都集中在黑色茆烷系统,如绿光黑、红光黑等,还有关于提高耐光性、贮藏稳定性等方面的成果。

茆烷系成色剂的发色原理如同苯酞系成色剂一样,也是由于酸显色剂的作用,内酯环开环而显现颜色。

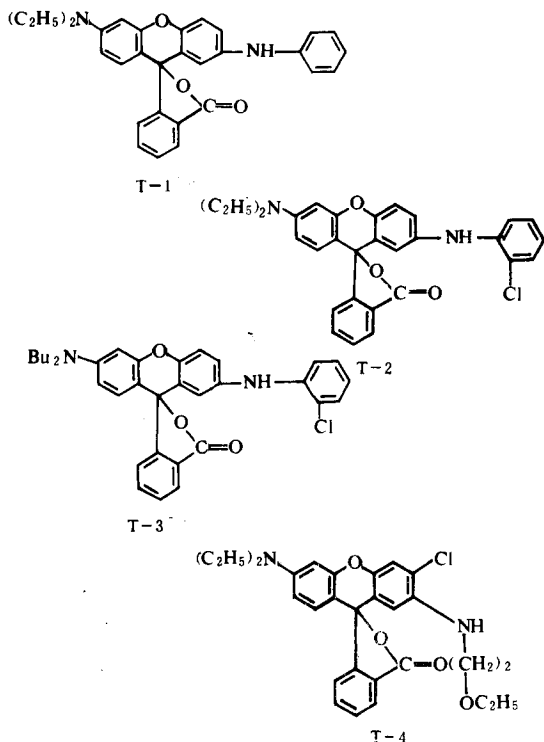
从吸收光谱观点看来,单一茆烷系化合物能够显示黑色是一个很有意义的问题,由于分子结构内部存在两个具有吸电子-供电子系统,对可见光有两个特征吸收峰,这两个特征吸收峰的叠加是成为单一化合物呈现黑色的原因。

(3) 其它类型成色剂 除上述应用较多、开发较早的苯酞类、茆烷类外,吩噻嗪类、吩噻啉类、三芳甲烷类及螺吡喃类等的研究工作也已有实际应用。苯甲酰蓝隐色体(简称BLMB)是吩噻啉系的代表,它与CVL拼混使用改进了记录图像质量。三苯甲烷类是价格低廉的压敏成色剂,美国已使用。螺吡喃系蓝色压敏成色剂不仅在酸存在下能显示出颜色,在光热条件下也能发色,欧洲已有应用。

近几年压敏成色剂的新动向是注意浅色色谱的研究,如吡唑酮系、取代的吲哚系等都是浅色的压敏成色剂结构。

2.3.2. 用于热敏记录材料的成色剂

用于热敏记录材料的成色剂有两部分,其一是上述某些压敏成色剂,如P-1、F-7、F-8、F-6、F-3等,另一部分是专为热敏成色剂而研究的。专用作黑色感热色素的化合物结构如下^[2.6]:



对热敏成色剂的要求是:① 无色或接近无色;② 在常温下稳定,不致被空气氧化;耐光、易保存、耐药品性良好;③ 用显色剂能快速显色,浓度高;④ 不溶于水,不升华;⑤ 在工业上合成经济。

最早发现和实际应用的热敏成色剂是孔雀绿内酯和结晶紫内酯等化合物,最近几年才集中研究茆烷系统,而且大部分是研究黑色产品。今后的方向是:(1) 探索新型茆烷化合物;(2) 通过新型或现有茆烷化合物与显色剂或其它药品之间组合进行改性;(3) 探索茆烷系以外的新型化合物。目前实用的以黑色居多。

2.4. 压敏材料的显色剂和溶剂^[2.4]

2.4.1. 显色剂

显色剂是压敏、热敏材料中不可缺少的组成部分,包于微囊中的成色剂只有当其于显色剂反应时才能显示出图象。

(1) 活性白土 活性白土是最早发现和应用的,具有吸附能力的显色材料。它是由蒙脱石族粘土经无机酸活化处理后的产物,在酸处理过程中,粘土中的铝盐及其它盐成分被溶解,提高了阳离子交换能力,因而提高了其吸附能力,即所谓提高了活性白土的活性。

(2) 树脂系显色材料 美国NCR公司首先发明了用于压、热敏材料酚醛树脂系的显色材料,用有机酸代替了活性白土等无机酸系显色材料,其类型有对烷基苯酚、对丙烯基苯酚等的苯酚类和乙醛类生成的线型酚醛树脂。

理论上,显色剂应具有下列特性:① 较高的显色能力,显色后有较好的耐光性和耐湿性;② 对成色剂的无选择性;③ 显色活性持久稳定;④ 水中不溶解或溶解度很小,且配成涂料有良好的流动性。事实上单从显色剂满足这些条件是很困难的,因此,添加助剂是必须的。少量助剂能使某些性能得到显著改善。例如加入耐水剂、耐增塑剂、耐油剂、耐光剂和粘合剂等。

2.4.2. 溶剂

溶剂亦称胶囊油,是一种将成色剂转移到显色层上而进行发色反应的媒介。制造过程是将成色剂溶解在溶剂中,进而包于微胶囊内部,因此,首先遇到的问题是选择什么样的溶剂。一般来说,压、热敏材料所采用的溶剂应具有以下特点:① 高沸点,低蒸汽压,引火点高,不与无色染料反应且溶解性好;② 无色或淡色,无味;③ 低粘度,低温流动性好,不产生结晶;④ 易乳化,不溶于水;⑤ 无毒,价廉。具有代表性的溶剂为二烯丙基乙烷、烷基萘、异丙基联苯及部分氢化的多环芳烃。

2.5. 热敏材料的显色剂和增感剂^[4.20]

2.5.1. 显色剂

一般使用常温下为固态的苯酚类化合物。欲提高灵敏度须寻求低熔点化合物,如双酚A(表2.3)。

另外,显色剂对所印的字和白纸的保存性有较大影响,使用时应注意其水溶性、升华性和结晶性等。

表 2.3 显色剂

结构式	熔点, °C
	156
	101
	110
	107
	130
	109
	128

2.5.2. 增感剂

仅有染料和显色剂还不能充分地达到高灵敏度,通常还要使用低熔点的增感剂,而且常用两种以上,长期相互取长补短。增感剂同色素及显色剂的相容性应好,不同的色素和显色剂所产生的效果也不同。随着灵敏度的提高,增感剂的用量也增多。此外,增感剂同机械的配套性也很重要。

表2.4列出了部分有应用价值的增感剂。除熔点以外,极性、分子量及价格等也是选择时要考虑的重点。

2.6. 压敏及热敏材料的实际应用

2.6.1. 压敏复写材料的关键——微囊技术^[2.4.2.21]

微囊技术是一种将几微米到几百微米的气体、液体、

表 2.4 增感剂

结构式	熔点, °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}_2$ 硬脂酰胺	109
	116
	96
	94
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHCO NH}_2$	98
	101
	86
	98

固体颗粒包以很薄的皮膜的技术。压敏材料是利用成色剂与显色剂两种成分相接触反应而显色的材料。为使发色反应瞬间完成,需将成色剂溶解在溶剂中,然后再以高分子材料膜将其包覆,使其稳定,并与显色剂隔离,待需显色时压裂微囊。若微囊不完善,在保存过程中,可能引起芯内溶剂渗出、挥发,从而降低发色能力。微囊太薄,容易破坏,造成纸面污染。可见,压敏复写材料对微囊质量的依赖性是很大的。

制压敏纸的微囊必须满足以下条件:①在成色剂溶液表面覆盖薄膜;②防止溶剂挥发和渗入原纸;③长时间稳定地保护成色剂,防止变质;④使成色剂与显色剂隔离,只有在受压时才开始与显色剂作用,久置而不失去显色能力和纸本身不发色等。

微囊技术不仅用于压敏复写材料,而且在香料、医药、农药、液晶、人工血液等方面广泛应用。有关制取微囊技术及其性能比较,可见参考文献[4.21]。

2.6.2. 高速感热记录纸

早先的感热记录纸是用发色速度快、耐光性弱的CVL和发色慢、耐久性强的BLMB苯酰无色甲叉蓝(即亚甲基蓝)配合的发钴蓝色制品,记录色调不是黑色,反差小,用硒静电法和重氮方式复制就有困难。黑色记录

纸则能满足这方面的要求,在没有单独发黑色的色素时,可利用混合色素发黑色。当制成单独发黑色的黑色后,就能制得显黑色的感热记录纸。

(1) 胶粘剂的选择 可参考表 2.5。

表 2.5 胶粘剂的选择

胶粘剂	分散性	发泡性	纸面白度	发色浓度	饱和发色温度	涂层表面强度	对记录头的粘着性
羟乙基纤维素	○	○	⊕	○	135℃	○	△~○
聚乙烯醇 (PVA)	⊕	×	⊕	○	145℃	○	△~○
氧化淀粉	△	△	△	△	150℃	△	△
苯乙烯无水马来酸共聚体	○	△	⊕	△	170℃	○	△~○

⊕ 非常好 ○ 好 △ 一般 × 不良

上组试验表明使用聚乙烯醇作为胶粘剂时只要解决涂料发生泡沫多这一问题,对感热记录纸还是合适的胶粘剂。

(2) 无色热敏染料和双酚 A 比例的调节 根据不同记录温度、记录速度的记录仪器,色素和双酚 A 的配比可选择于 1:4~7 之间为佳。

(3) 几个试验性的配方

配方 1

色素	0.5 g	} A 液
硬脂酰胺	0.4 g	
2%羟乙基纤维素	10 g	
双酚 A	10 g	} B 液
硬脂酰胺	2 g	
2%羟乙基纤维素	50 g	
A 液	11 g	
B 液	22 g	
二氧化硅	5 g	
硬脂酸锌	1 g	
10%氧化淀粉	35 g	
水	20 g	

配方 2

色素	3 g	} A 液
硬脂酰胺	8 g	
10%PVA	60 g	
双酚 A	15 g	} B 液
硬脂酰胺	4 g	
滑石粉	8 g	
硬脂酸锌	4 g	
10%PVA	80 g	

A 液、B 液经分散均匀后混合即可使用。

3. 液晶显示用色素

3.1. 概述

液晶显示广泛用于电子表、计算器、汽车及飞机仪表盘、计算机终端显示屏、公共场所大型信息板及液晶平板彩电等领域,液晶显示由于耗能少、驱动电压低、显示图形稳定、灵敏、安全、易于微型化和大型化等突出优点,已成为新兴的快速发展的高技术产业。液晶显示是利用液晶物质的特性——液体的流动性和晶体排列的有序性以及它对外场如光、电、磁、机械力的各向异性,使它在电场作用下发生分子排列的旋转。液晶显示分为黑白显示、单色显示和多色显示,后者显示效果最好。实现液晶彩色显示有多种方式,因此色素在各种液晶显示方式中有不同的用途,其中主要是:宾-主效应应用二向色性;彩色膜用色素和偏振膜用色素。

3.2. 二向色性染料

3.2.1. 宾-主 (G-H) 效应

宾-主效应中的宾 (guest) 指的是染料,主 (host) 指的是液晶。液晶具有液体的流动性,同时具有晶体的光学特性,是非导电的各向异性物质。液晶本身具有正、负二向性之分,并有特殊的定位方向,称之为主轴或光轴。

绝大部分染料是具有光学各向异性的物质,这种性质称为二向色性或称为二向性 (dichroism)。染料分子共轭体系的电子云接受光能产生电子跃迁,这种跃迁是有方向性的,染料分子的跃迁矩是个矢量,只有与跃迁矩平行的光才能使它产生跃迁。在一般情况下,由于染料分子处于杂乱无章分布,不是有序排列,而且自然光是非偏振光,因此宏观上看不出染料的二向性。染料分子溶解在液晶中,当液晶在显示器中形成有序排列时,染料分子在液晶分子的作用下也形成有序排列,而且排列方向随液晶分子的转动而转动,在这种有序排列状态下用偏振光照射,染料就会显示出二向性。

按染料分子几何长轴与跃迁矩方向之间的夹角大小、二向色性分为正二向性和负二向性,正二向性染料的几何长轴与跃迁矩的夹角接近于零,即二者处于平行或接近平行,通常的染料都属于这一类,这是由于染料分子几何长轴与共轭体系接近于平行。负二向性染料的跃迁矩与分子几何长轴的夹角接近 90°。即二者处于垂直或接近垂直,只有特殊结构的少数染料才有负二向性。

宾-主效应显示用染料应该是:非导电的、具有高的有序参数,在液晶中溶解性能好。有足够的摩尔消光值

及良好的光、电和化学稳定性。

液晶彩色显示分为正型和负型。

负型彩色显示是最先采用的方法，显示器中用的是正二向性染料和正二向性液晶，当外加电场为断路时，染料和液晶分子的排列与光轴趋于平行，染料对偏振光的吸收曲线上在可见光区观测到吸收光密度的最大值，显示器呈有色；外加电场为通路时，电场作用部位的液晶与染料分子同时转向与光轴垂直方向，从吸收曲线上可观测到光密度的最小值，显示出无色或接近无色的图形，

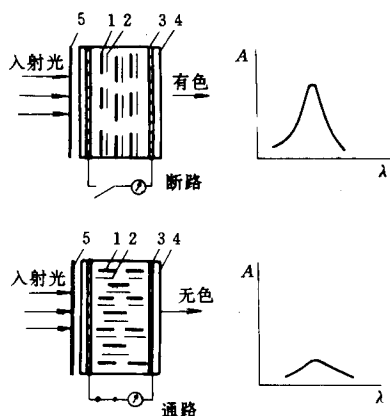


图 3.1 负型显示示意图

1—正二向性染料分子；2—正二向性液晶分子；
3—透明电极；4—透明玻璃；5—偏振片

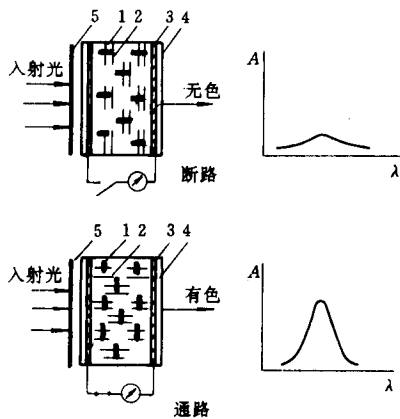


图 3.2 正型显示示意图

1—负二向性染料分子；2—正二向性液晶分子；
3—透明电极；4—透明玻璃；5—偏振片

如图 3.1 所示。正型显示与负型显示刚好相反如图 3.2 所示。

正型显示使用的是正二向性液晶和负二向性染料。

3.2.2. 二向性染料的有序参数

有序参数 S 表示二向性染料在液晶中分子排列的有序程度。是二向性染料应用性能的最重要参数。它可以根据实验测得的光密度值按下列公式求得：

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{2A_{\perp} + A_{\parallel}}$$

式中 A_{\parallel} ——平行于液晶晶轴方向测得的最大吸收波长处的光密度；

A_{\perp} ——垂直于液晶晶轴方向测得的最大吸收波长处的光密度。

正二向性染料 S 为正值，负二向性染料 S 为负值， S 值的绝对值越大，则光电效应的彩色对比度越高，染料在液晶中的有序程度也可以用二向性比， A_{\parallel}/A_{\perp} 来衡量。在染料长轴近似平行于液晶晶轴的情况下，染料的有序参数 S 还可以用下列公式描述。

$$S = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$$

θ 代表染料几何长轴和染料最大吸收波长振子方向之间的夹角。当 $\theta=0^\circ$ 时， $S=1$ ，为正二向性染料有序参数的最大值；当 $\theta=90^\circ$ 时， $S=-0.5$ ，为负二向性染料有序参数的最小值；当 $\theta=54^\circ 44' 8''$ 时， $S=0$ ，染料的二向性为零，即染料为各向同性。在实际情况中正二向性染料的有序参数经常是 <1 ；而负二向性染料的有序参数经常 >-0.5 。

3.3. 正二向色性染料

3.3.1. 正二向色性染料的分类

正二向性染料按分子结构分为偶氮型、蒹醌型及其它类型。

偶氮型由于色谱齐全，以及它们的大部分结构近于液晶的线型结构，容易得到较高的有序参数，是最早开发的一类宾-主效应型染料，对这类染料的研究比较充分，它们的缺点是在液晶显示器中的光稳定性不理想^[3.1]。

蒹醌型二向性染料具有高的光电稳定性。用作显示材料是有前途的一类染料。

其它类型中已研究过的二向性染料还有喹啉酮型^[3.2,3.3]、次甲基（即甲川）型、1,4-苯醌型^[3.4]、萘醌型^[3.5]、醯族^[3.6]及其它含氮稠环化合物^[3.7,3.8]，由于它们大部分在液晶中的光稳定性及溶解性能较差，实际上还

表 3.1 偶氮染料的有序参数

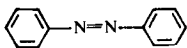
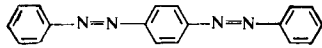
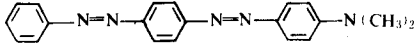
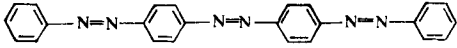

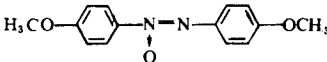
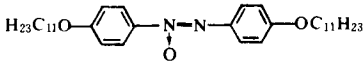
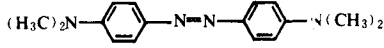
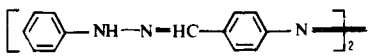
编号	染料结构	λ_{\max} , nm (在同一液晶中)	S
1		350	0.37
2		359	0.62
3		500	0.66
4		<400	0.64

表 3.2 分子长度与有序参数

编号	结构式	分子长度, nm	λ_{\max} , nm	S
1		0.34	370	0.39
2		1.73	365	0.64
3		3.80	360	0.73
4		1.83	415	0.62
5		2.57	475	0.69

没有应用。

3.3.2. 正二向色性染料结构与性能的关系

作为宾-主效应型二向性染料其主要性能指标是有序参数,在液晶中的溶解度及电、光稳定性。

偶氮染料的有序参数很大程度上取决于染料的几何因素,特别是分子的线性,单偶氮染料由于线性长度不够,有序参数偏低^[3,9]。

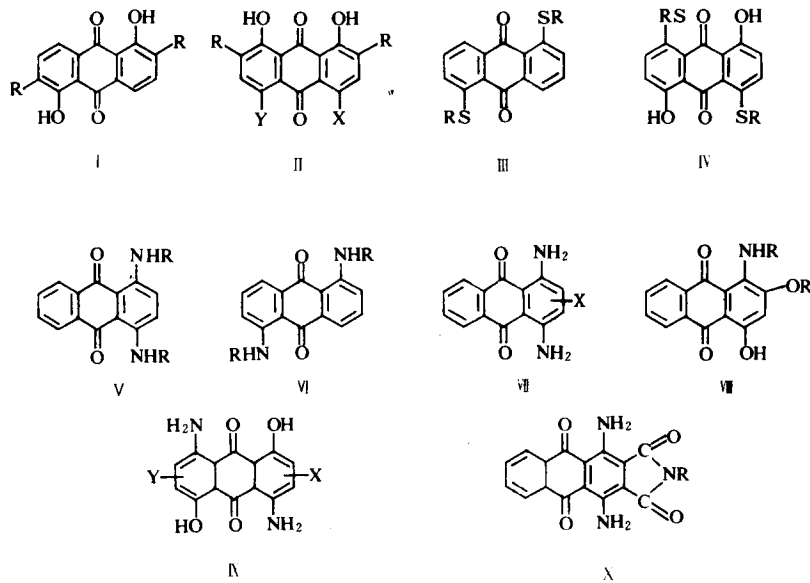
从单偶氮染料过渡到双及三偶氮染料,增加了分子的线性长度,染料的有序参数和最大吸收都有明显增加,如表 3.1 和表 3.2。

蒽醌型二向性染料具有光稳定好的优点,但由于它们的分子结构与常用液晶分子的线性结构相差悬殊。因此它们在液晶中的溶解性能和有序参数就成为研究的主要目标。液晶染料与一般染料在结构上的区别主要是前者分子中常含有长碳链烷基,以提高有序参数和改善溶解性能。它们的结构现在尚未编入染料索引,但有些发色体系与一般染料有相似之处,如下面介绍的 V 型染料

与 C. I. 分散蓝 14 (61500) 的结构相似; IX 型与 C. I. 分散蓝 73、X 型与 C. I. 分散蓝 60 相似。

在蒽醌分子中引入取代基可使分子骨架变形,改变分子轴向,并影响端部的极性^[3,10],还可能引起两侧芳环发生扭曲,破坏平面性^[3,11]。 α -位的氨基比相应位置的羟基、硝基和氯原子取代物有较高的有序参数^[3,12],氨基的个数增加^[3,13],氨基侧链的苯环换成联苯都可能提高有序参数^[3,14], β -位取代基的结构^[3,15]和取代基的相对位置^[3,16]也都有影响。

蒽醌型正二向性染料的主要类型有: I. 2,6-二烷基取代的 1,5-二羟基蒽醌类; II. 2,7-二烷基取代的 1,8-二羟基蒽醌衍生物类; III. 蒽醌 1,5-二芳硫醚类; IV. 1,5-二羟基-4,8-二芳硫醚类; V. *N*-烷基取代的 1,4-二氨基蒽醌类; VI. *N*-烷基取代的 1,5-二氨基蒽醌类; VII. 2-位取代的 1,4-二氨基蒽醌类; VIII. *N,O*-烷基取代的 1-氨基-2,4-二羟基蒽醌类; IX. β -位芳基取代的 1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌类; X. 1,4-二氨基蒽醌-2,3-二羧酰胺类。它们的结构通式表示如下。



R — H、长碳链烷基、取代的苯基
 X, Y — H、SR、NHR、OR、COOR、COR 等

蒽醌染料的线性长度也是一个重要因素，因此侧链烷基碳原子数在一定范围内增加常常可以提高有序参数^[3,17]，图 3.3 给出 IX 类染料取代基的位置和碳链长度对有序参数的影响。有时随碳链长度的增加，有序参数会发生奇偶变化，如图 3.4 中的 b 系列染料^[3,18]。碳链长度并不一定对所有类型的染料都有明显影响，如 VI 类染料当 R 为烷基时，烷基碳原子由 1 变至 5，有序参数均在 0.65~0.68 范围内，变化不大。

向膜、染料的液晶溶液(彩色液晶)、透明导电玻璃组成。

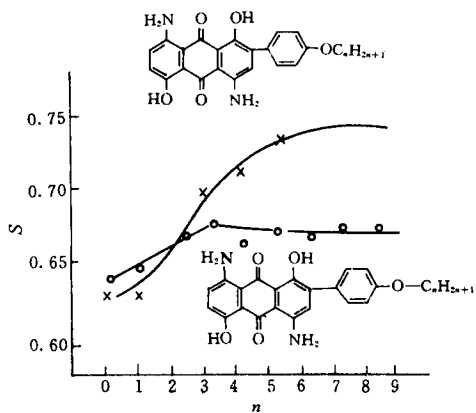


图 3.3 有序参数与取代基位置及碳链长度的关系

3.3.3. 正二向色性染料的应用

液晶显示器是由偏振片、带图案的透明导电玻璃、取

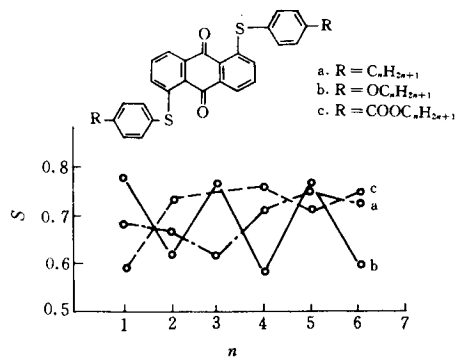
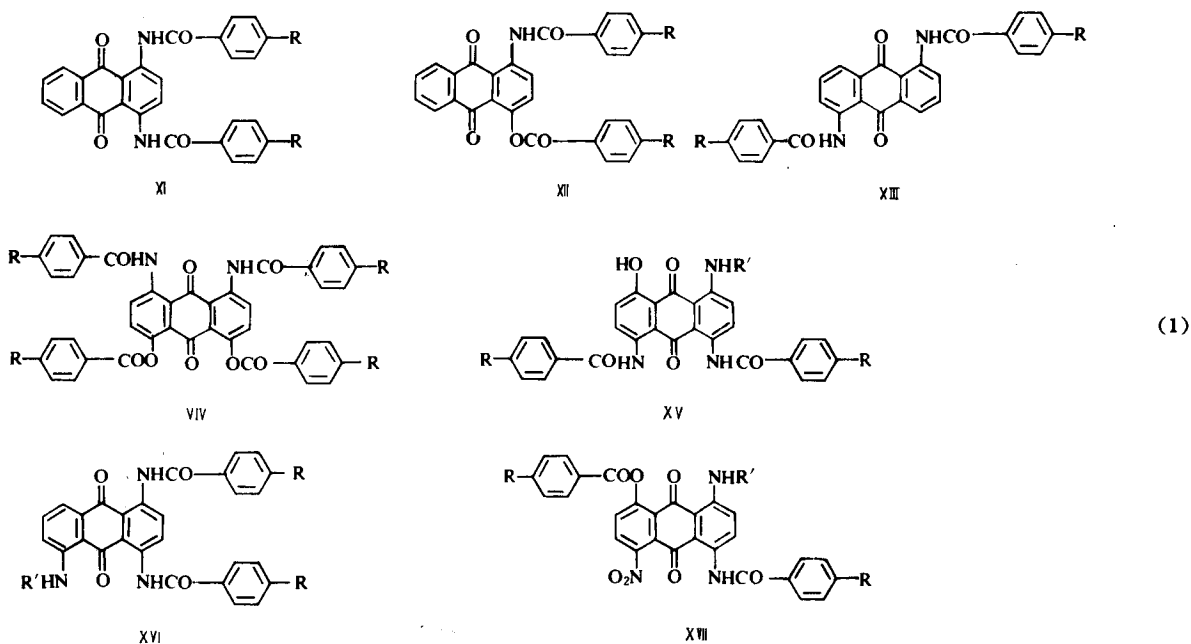


图 3.4 硫醚系列染料有序参数的变化规律

在显示器中液晶和染料受取向膜的作用形成定向排列，当外加电场断路时，显示器显示彩色，当外加电场接通时透明电极图案部分的彩色液晶发生旋转，彩色消失，形成负性显示。用多种染料配成的黑色液晶显示器在背面附有彩色板时，则可以形成黑地彩色图案。

3.4. 负二向色性染料

负二向性染料的跃迁矩垂直于分子长轴，因此可吸收垂直偏振光。



3.4.1. 负二向色性染料的分类

负二向染料按其结构可分为均四嗪衍生物和蒽醌衍生物。

均四嗪衍生物的有序参数可达 -0.38 ^[3.19,3.20],但由于下面两个基本缺点,它的应用受到限制:第一, $n-\pi^*$ 跃迁的摩尔消光值低,约500左右;第二,这类染料的最大吸收波长都在550~555nm范围,而且半波宽度较窄。

业已发现^[3.21],蒽醌环的 α 位引入取代的苯甲酰氨基或苯甲酸酯基可使染料的跃迁矩与分子长轴垂直,呈现负二向性显示功能,这类染料可得到各种色谱,有序参数可达 -0.36 ,是一类较有前途的染料。它们的主要类型有^[3.22~3.25]: XI. 1,4-二芳甲酰氨基蒽醌类; XIII. 1-芳甲酰氨基-4-芳甲酯基蒽醌类; XIII. 1,5-二芳甲酰氨基蒽醌类; XIV. 1,8-二芳甲酰氨基-4,5-二芳甲酯基蒽醌类; XV. 1-烷基氨基-4,5-二芳甲酰氨基-8-羟基蒽醌类; XVI. 1,4-二芳甲酰氨基-5-烷基氨基蒽醌类; XVII. 1-烷基氨基-4-芳甲酰氨基-5-硝基-8-芳甲酯基蒽醌类。它们的结构通式表示如式(1)所示。

3.4.2. 负二向色性染料的结构与性能的关系

染料类型与侧链取代基R对染料的显示性能影响较大。蒽醌环上氨基或羟基被酰化的个数越多,有序参数越大^[4.23,4.25]。但染料在液晶中的溶解度将下降。如XVII类染料的有序参数为 $-0.37 \sim -0.38$,溶解度为0.8~

1% (重量)。如8位的羟基不被酯化,则有序参数降为0.27~0.29,溶解度增至4% (重量)以上。

对于多数系列染料,侧链烷基碳链长度增加,有序参数略有增加,并有最大值;有些系列的染料侧链烷基用相应的烷氧基取代,对有序参数影响不大,如XI系列染料的有序参数与碳原子个数的关系可参阅图3.5。

3.5. 正、负二向色性染料

文献[3.26]提出一组2,2'-偶氮咪唑类具有两个互相垂直方向最大吸收的染料,其示意图如图3.6。

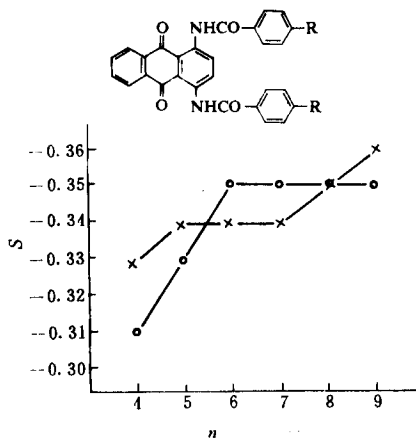


图3.5 XI系列染料有序参数

○—R=C_nH_{2n+1}; ×—R=OC_nH_{2n+1}