

# 活性白土性质及若干应用探讨\*

黄继泰 邵 伟

(材料物理化学研究所)

**摘要** 活性白土是膨润土经硫酸活化处理而得。酸处理条件明显地影响了活性白土的化学组成和结构状态。对其控制并制备化学组成和结构都适宜的活性白土,能与有机胺类化合物和硅烷偶联剂及结晶紫内脂等有机分子作用,发生层间吸附、键合、吸电子等作用。应用这些性质,可将粘土矿物制备成橡胶、环氧树脂补强填料及无碳复写纸显色剂。

**关键词** 活性白土, 膨润土, 酸处理, 层间吸附, 键合, 吸电子作用

## 0 引言

活性白土是膨润土经硫酸活化处理而得。膨润土的主要成份蒙托石,是由硅氧四面体和铝氧(氢氧)八面体按2:1层堆垛形成的层状硅酸盐。有关文献<sup>[1]</sup>指出,在酸处理过程中,蒙托石结构中失掉一对 $\text{Al}^{3+}$ 和两对 $\text{OH}^-$ ,八面体层剩下的 $\text{Al}^{3+}$ 配位数由6变4,使整个结构荷负电。为保持电中性,必须引入阳离子 $\text{H}^+$ ,从而形成酸式结构而增加活性。经酸处理后,在活性白土的表面存在着具有反应活性的Lewis酸点、Bronsted酸点、氧化点、还原点、羟基等。研究表明,活性白土存在着多种可以利用的结构活性,进一步探索形成各种不同活性的酸处理条件,并有效地利用这些活性,将扩大活性白土的应用范围。本文以福建省闽西膨润土为研究对象,研究酸化条件对活性白土性能的影响。结果表明,活性白土的化学组成、结构状态随酸化过程的酸浓度不同而变化,控制酸处理条件,制备化学组成、结构适宜的活性白土,能与有机胺类化合物、硅烷偶联剂及结晶紫内脂等有机分子作用,发生层间吸附、键合或吸电子作用。这些性质,具有各种实际用途。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

(1) 对-对'二氨基二苯基甲烷(DDM)(上海染料化工二十四厂); (2) 二乙烯

本文1990—01—18收到。

\*国家自然科学基金资助项目。

三胺; 乙二胺(化学纯)(上海试剂三厂); (3) N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基三乙氧基硅烷(WD-52), 一级品(武汉大学化工厂); (4) 结晶紫内脂(CVL)(西德BASF公司)。

## 1.2 实验内容

1.2.1 活性白土制备 以福建闽西凝灰岩风化铝氢基膨润土为基本原料, 经除杂、分散、用沉降分离法分离出粒度为 $-5\mu\text{m}$ 的膨润土。取 $-5\mu\text{m}$ 膨润土100g(干基)于500ml烧瓶中, 加入200ml水及计量硫酸, 加热回流6h, 水洗至pH 5—6, 压滤, 干燥, 粉碎。

1.2.2 活性白土与各种有机化合物作用 (1) 胺类有机化合物: 取活性白土10g于烧瓶中,  $300^\circ\text{C}$ 加热2h, 冷却至室温, 搅拌并喷雾加入1—2g胺类有机化合物, 继续搅拌1h使之混合均匀。(2) 硅烷偶联剂: 取活性白土5g, 置于100ml烧瓶中, 在 $80^\circ\text{C}$ , 8000Pa干燥2h, 分别加入下列溶液20ml: (a) 1%硅烷甲苯溶液; (b) 1%硅烷水溶液(用HAC调节pH=3.5)。振荡4h, 过滤, 空气干燥后, 在 $80^\circ\text{C}$ 加热2h。(3) 结晶紫内脂: 取2g 3.2%结晶紫内脂(CVL)甲苯溶液, 加入1g活性白土(活性白土吸附CVL显蓝色)浸泡30min, 过滤并用甲苯洗涤至滤液不含CVL, 于 $60^\circ\text{C}$  8000Pa干燥12h。

## 2 结果与讨论

(1) 膨润土的主要成分蒙托石, 是由硅氧四面体和铝氧(氢氧)八面体按2:1型组成的层状硅酸盐。不同类型的膨润土, 其结构层层间存在着不同的离子。在酸处理过程中, 膨润土可发生 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ 等杂质离子的溶解、层间离子交换、八面体和四面体的阳离子等溶解过程。酸浓度不同, 这些过程进行的程度也不同, 表1列出处理过程酸浓度对活性白土

表1 以不同硫酸浓度制备的活性白土主要化学成分\*

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{Wt}\%)$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
0	57.87	18.28	5.78	0.25	0.04	4.77
10	70.47	13.87	1.52	0.17	0.03	3.17
20	83.45	5.20	0.30	0.09	0.04	1.40
30	86.14	3.60	0.22	0.09	0.04	1.03
40	92.36	0.93	0.13	0.09	0.16	0.39

主要化学成分的影响。表中数据表明, 提高活化过程的酸浓度, 铝的溶出量相对增加, 活性白土的化学组成随酸浓度不同而发生变化, 图1是以不同酸浓度制备的活性白土的X射线衍射图。从图中可以看出, 随着酸浓度提高, (110)面的衍射峰 $2\theta-20^\circ$ 逐渐减小, 并在 $2\theta$ 为 $23-24^\circ$ 处出现新的衍射峰, 在酸浓度达30%时, 新峰的衍射强度最大。因此, 酸处理过程是蒙托石逐渐向一个新相转变的过程, 参照表1数据。应该认为, 所出现的新相是铝配位数为4的结构型态, 继续提高酸浓度, 结构进一步变化。不同结构型态有不同的性能, 并具有不同的用途。例如作为吸附剂的活性土, 一般用高浓度酸处理, 以提高吸附活性, 制备适用于

\* 引自华侨大学陈嘉庚纪念堂落成典礼学术报告文集(1983)。下页\*也同。

无碳复写纸显色剂的活性白土,则控制较低的酸浓度,避免破坏蒙托石结构层,并能提高显色效果和保持颜色稳定。

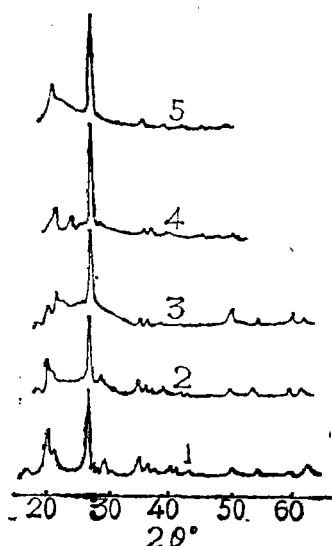


图1 活性白土X射线衍射图

1.原土; 2.10%  $H_2SO_4$  处理;  
3.20%  $H_2SO_4$  处理; 4.30%  
 $H_2SO_4$  处理; 5.40%  $H_2SO_4$  处理

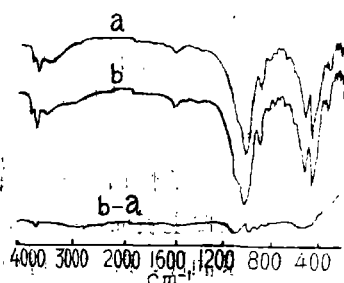


图2 活性白土和WD-52处理土  
(水介质)的红外吸收光谱及差谱

(2) 用X射线照相法测得活性白土  $d_{001} = 15.6 (\text{\AA})$ , 活性白土经  $300^\circ\text{C}$  加热 2 h 脱去层间水,  $d_{001} = 9.6 \text{\AA}$ , 将加热脱去层间水的活性白土与胺类有机化合物作用, 测定  $d_{001}$ , 数值

表2 活性白土吸附各种胺类有机物的层间距变化

化合物名称	$d_{001} (\text{\AA})$	$\Delta d$	分子层数
乙二胺	13.6	4	1
二乙烯三胺	13.6	4	1
DDM	17.6	8	2
D-52	13.6	4	1

列于表2。X射线衍射数据表明, 乙二胺、DDM、二乙烯三胺、WD-52等含有胺基的极性分子, 与活性白土作用时, 胺基吸附于层间, 呈平行于层平面的单分子层 ( $d = 10.6 \text{\AA}$ ), 或双分子层 ( $d = 17.6 \text{\AA}$ ), 蒙托石对有机分子的层间吸附, 已有实际应用<sup>[2,3]</sup>。应用热分析方法, 测得吸附于蒙托石层间的有机分子, 能在一定温度下脱附, 将吸附乙二胺(环氧树脂固化剂)的活性白土, 按计量掺入环氧树脂中, 常温不固化, 而加热至乙二胺脱附温度时, 环氧树脂固化。初步实验结果表明用吸附乙二胺的活性白土作为环氧树脂的填料和固化剂, 能提高固化温度, 改善固化条件, 并增加制品的强度。

(3) 测定样品的红外吸收光谱: (a) 活性白土; (b) 活性白土在水介质中经WD-52处理; (c) 活性白土在甲苯介质中经WD-52处理。图2, 3为各样品光谱及有关差谱(b) - (a), (c) - (b)。

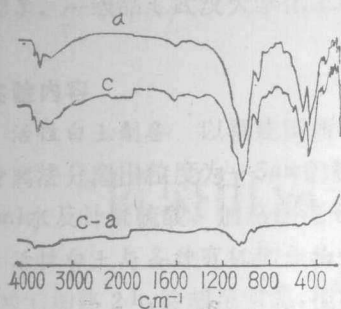


图3 活性白土、WD-52处理土(水介质)的红外吸收光谱及差谱

从图中可以看出,WD-52与活性白土的差谱在Si-O伸缩振动频带呈现两个吸收峰。差谱(a)-(b)出现在1100和990 $\text{cm}^{-1}$ ,差谱(c)-(a)在1050,1000 $\text{cm}^{-1}$ ,这两个新吸收峰不同于活性白土的硅氧振动吸收峰1031 $\text{cm}^{-1}$ 。

WD-52在水介质中形成的低聚物的Si-O-Si吸收峰为1088,1095 $\text{cm}^{-1}$ 。在甲苯介质中形成低聚物的吸收峰为1044 $\text{cm}^{-1}$ 。经WD-52处理的活性白土在红外吸收光谱出现的两个新的吸收峰,其中1100 $\text{cm}^{-1}$ (水介质)或1050 $\text{cm}^{-1}$ (甲苯介质)相当于硅烷形成低聚物的Si-O-Si吸收峰,而另一个新峰1000 $\text{cm}^{-1}$ (或990 $\text{cm}^{-1}$ ),可以确定为

WD-52的硅醇基与活性白土表面活性基团键合,形成新的Si-O-Si键的吸收峰。因此,硅烷偶联剂能与活性白土表面以共价键型式结合,并在表面形成低聚物<sup>[4,5]</sup>,使活性白土的亲水性表面改性为亲油性,改性土可以作为塑料、橡胶的补强填料。我们在制备补强填料时为避免蒙托石的层间吸附而损耗大量的偶联剂,一般应用伊利石类粘土,经偶联剂改性的伊利石对天然橡胶,室温硅橡胶及某些混合胶均有一定补强效果。

(4)从图1的X射线衍射线和表1的数据可以看出,活化过程的酸浓度对活性白土的化学组成、结构型态有很大的影响,控制酸化条件,制备化学组成、结构适宜的活性白土,是无碳复写纸很好的显色剂。在无碳复写纸书写过程中,无色染料结晶紫内脂(CVL)与活性白土作用时,活性白土吸取染料分子的电子,使内脂开环形成醌式结构而显蓝色。其化学反应式如下:

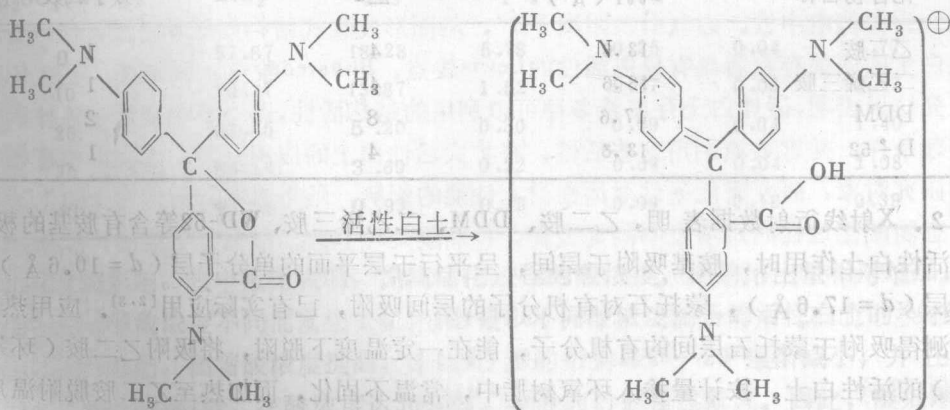


图4是活性白土和染料的红外吸收光谱,图中在光谱(3)出现的染料分子吸收峰有:1744 $\text{cm}^{-1}$ (内脂),1580 $\text{cm}^{-1}$ (羰基),1366 $\text{cm}^{-1}$ 和1519 $\text{cm}^{-1}$ (苯环)。与CVL的吸收光谱(1)比较,谱3中表示内脂振动吸收峰1744 $\text{cm}^{-1}$ 的强度明显变弱,并出现代表羰基振动的1580 $\text{cm}^{-1}$

新吸收峰。光谱测定结果显示活性白土对CVL吸附, 并吸收CVL分子的电子, 导致CVL内脂开环形成醌式结构, 使无色染料显蓝色。

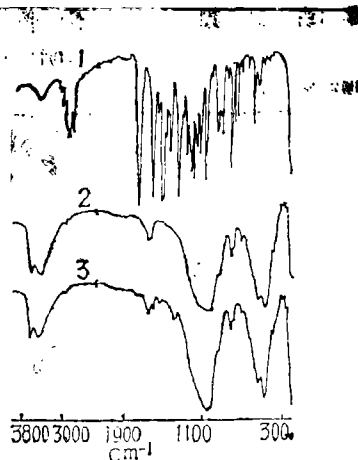


图4 活性白土和CVL的红外吸收光谱  
(1)CVL; (2)活性白土;  
(3)吸附CVL的活性白土

### 参 考 文 献

- [1] 范粤尔芬, H著(许冀泉等译), 粘土胶体的化学导论, 农业出版社, (1982)。
- [2] Blumstein, A., *J. Polym. Sci.*, 3, (1965), 2653.
- [3] 安达直祐等, 工业材料, 25, 3 (1977), 58—62.
- [4] Helmer, B. et al, 31 *St Am Tech Conf Reimfarced Plastics/Compasites Industry*, Inc Section 8—G. (1976).
- [5] Ishida, H., et al., *Journal of Polymer Science; Polymer Physics Edition*, 23, (1985), 2227—2242.

## Properties of Atlpulgite and Their Applications

Huang Jitai Shao Wei

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

**Abstract** Atlpulgite is obtained by activating betonite with sulfuric acid. The chemical composition and structural form of atlpulgite are evidently affected by the acid treatment conditions in activation. The atlpulgite with proper chemical composition and structure can thus be prepared by controlling acid treatment conditions. It is able to act on the organic molecules, such as organic aminates and silane coupling agent and crystal violet lactone, and brings forth interlaminal adsorption as well as bonding or electron attraction. All these properties are useful in preparing rubber and epoxy resin strengthening filler and developer of non-carbon copying paper from clay minerals.

**Key words** atlpulgite, betonite, acid treatment, interlaminal adsorption, bonding, electron attraction