

胺基偶联剂与酸活化粘土的偶联效果检测*

林庆扬 黄继泰

(材料物理化学研究所)

摘要 本文利用胺基与水杨醛反应的显色特性,选用胺基偶联剂与酸活化粘土进行偶联反应,检测偶联效果,半定量地用偶联量来说明酸活化粘土的活化程度。探讨使用这类偶联剂的一些工艺条件。

关键词 偶联反应,偶联剂,酸活化,粘土

0 引言

粘土矿物在我国,尤其在我省有相当丰富的蕴藏量,过去一般都是用来作为陶瓷原料,至于它的深化加工、综合利用则没有得到重视。所以长期以来大多数仍处于低水平的开发应用状态。近20年来,由于受到新技术、高技术发展潮流的冲击,粘土的综合开发应用研究越来越引起科技人员的兴趣。但是,要综合开发应用粘土,就必须对粘土进行深化加工,使之其中的某一特性表现得更为突出,成为人们所需求的原材料。这种经过深化加工的粘土,称之为“活化粘土”。

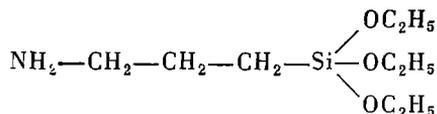
在我们的研究工作中,常用酸来活化处理粘土,使其表面羟基增加,称之为酸活化粘土。虽然二苯胍滴定法、吸兰量测定法可以定性地说这类粘土活性的变化趋势,但由于二苯胍滴定法剂滴定终点不明显,干扰因素多;吸兰量测定法污染引起误差大等不足。所以这些方法的应用局限性和说服力受到限制。本文研究采用不直接地测定酸活化粘土的活化程度,而是选择胺基偶联剂,在一定的条件下与经酸活化处理的粘土进行偶联,然后利用具有显色特性基团的偶联剂与水杨醛反应后的发色作用测定未发生偶联的偶联剂残余量,进而半定量地得出偶联剂用量^[1],以此来半定量地鉴别酸活化粘土的活化程度。

1 基本原理

选用WD-50硅偶联剂,其分子结构式为:

本文1990-01-03收到。

*国家自然科学基金资助项目。



在一定温度下,活化粘土失去活性基团—OH基中的 $\text{H}^{+[4]}$,而硅偶联剂失去 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$,然后两者结合,整个过程失去乙醇。

偶联剂的另一端— NH_2 基具有使水杨醛发色的功能。这是由于胺基与水杨醛反应后形成共轭键而产生黄色,它在 $\lambda = 404\text{nm}$ 处有吸收峰^[1]。

2 试样与试剂

2.1 试样

未经活化处理的— $2\mu\text{m}$ 高岭土(a);用4 mol/L硫酸活化处理的— $2\mu\text{m}$ 高岭土(b);用3 mol/L酸活化处理的— $2\mu\text{m}$ 高岭土(c)。

2.2 试剂

WD-50硅偶联剂;水杨醛;乙醇。

2.3 仪器

721型分光光度计。

3 实验方法

称取经 105°C 烘干2h的试样10g,加入0.5ml WD-50硅偶联剂于研钵中研磨30min。分别称取1g上述偶联土置于不同编号的试管中静置于一定温度下,间隔一定的时间各取出一支,稍冷后加入10ml 0.1%水杨醛乙醇溶液,震荡摇匀,加塞静置后离心分离,取上层清液5ml,用乙醇稀释至50ml,在波长为 404nm 处测定其吸光值,得出上层清液的偶联剂含量^[1,2],扣除相对误差,即可半定量地确定粘土的偶联量。

4 结果与讨论

4.1 结果

(1)WD-50硅偶联剂显色工作曲线:以无水乙醇为溶剂配制各种不同浓度的硅偶联剂溶液,加入0.1%水杨醛乙醇溶液显色,于 $\lambda = 404\text{nm}$ 处测定吸光值A,制作C-A曲线。

表1 WD-50偶联剂含集检测工作曲线

$C_{\text{WD-50}}$ (ppm)	0	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120	160	200	300
A	0	0,018	0,030	0,070	0,105	0,134	0,170	0,206	0,277	0,344	0,415	0,550	0,680	1,03

(2) 试样(a)在同一温度、不同时间的偶联: 将试样(a)按实验方法进行偶联处理. 分别置于室温和60°C, 80°C, 100°C, 120°C的恒温箱中, 经0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 4, 7, 25, 47h各取一支. 再按实验方法测定上层清液的残余偶联剂含量C, 作出的曲线如图1、2

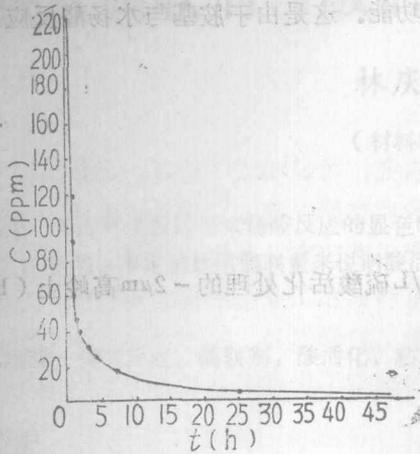


图 1 试样(a)在室温的C-t曲线

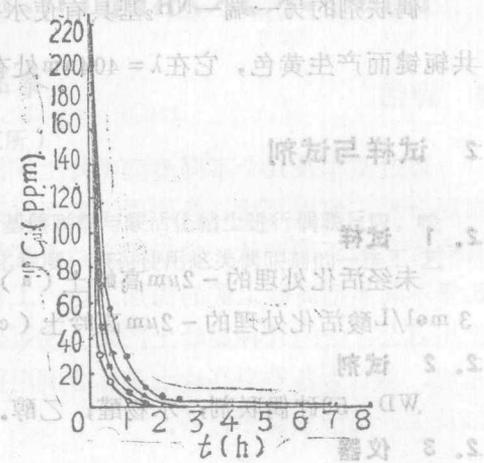


图 2 试样(a)在不同温度的C-t曲线
 •—60°C; ▲—80°C;
 ■—100°C; ○—120°C;

(3) 试样(b)在同一温度、不同时间的偶联: 将试样(b)按实验方法进行偶联处理. 分别置于室温和60°C, 80°C, 100°C, 120°C的恒温箱中, 经0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 4, 7, 25, 47h各取一支. 再按实验方法测定上层清液的残余偶联剂含量C, 作出的曲线如图3、4.

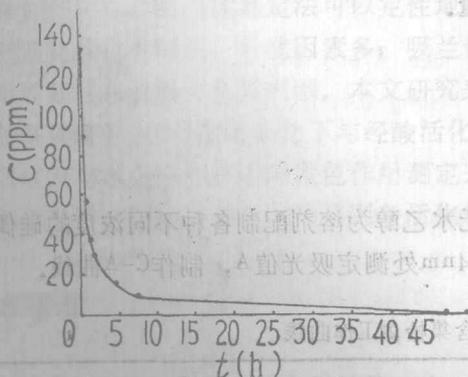


图 3 试样(b)在室温的C-t曲线

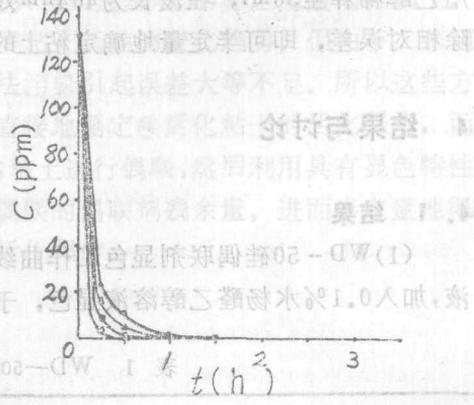


图 4 试样(b)在不同温度的C-t曲线
 •—60°C; ▲—80°C;
 ■—100°C; ○—120°C

(4) 试样(c)在同一温度、不同时间的偶联: 将试样(c)按实验方法进行偶联处

理。分别置于室温和60°C, 80°C, 100°C, 120°C的恒温箱中, 经0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 4, 7, 25, 47h各取一支。再按实验方法测出上层清液的残余偶联剂含量C, 作出的曲线如图5、6。

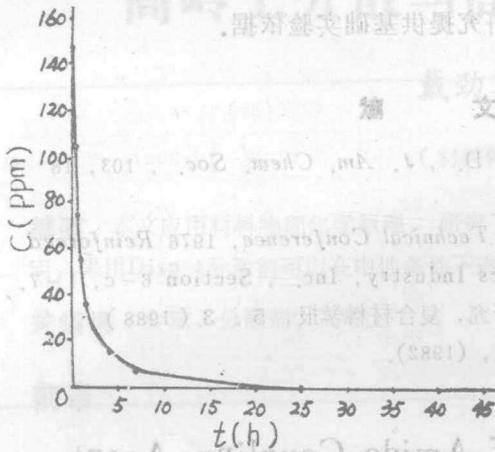


图5 试样(c)在室温的C-t曲线

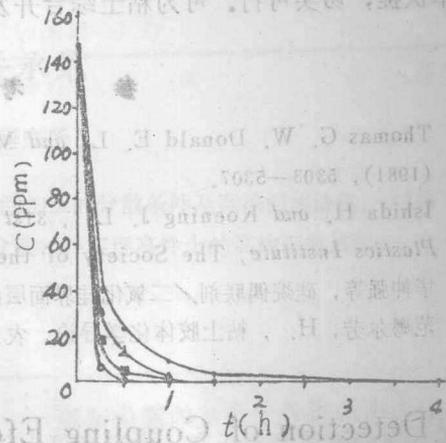


图6 试样(c)在不同温度的C-t曲线

●—60°C; ▲—80°C; ■—100°C; ○—120°C

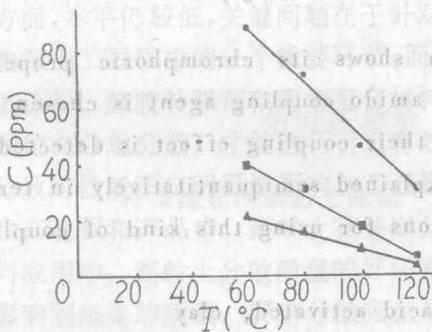


图7 不同试样的C-T曲线

●—试样(a); ▲—试样(b); ■—试样(c)

(5) 同时间不同温度下各试样的偶联差别: 将三种试样分别与偶联剂作用后, 置于不同温度下, 恒温15min后取出检测残余偶联剂量, 得到如图7所示的。

4.2 讨论:

根据以上数据和图表, 讨论如下:

因此, 偶联温度应根据偶联剂的性质而具体确定。

(3) 同一试样与偶联剂作用, 在同一温度下, 随着时间的延长偶联效果不断增加(在C-t曲线中C表示尚未发生偶联的偶联剂浓度), 但也不是呈直线关系递增, 而是当达到一定的时间后就缓慢递增, 在恒温初期递增较为显著。所以, 在实际应用中, 偶联时间不必太长, 这样将有利于效率的提高。

(4) 从图7可以看出: 同一试样与偶联剂作用后, 同一时间(0.25h), 不同温度的偶联效果基本呈直线关系。这种关系符合了动力学的范特哈甫近似规律。至于不同试样的C-T曲线斜率不同, 主要是由于粘土的活化程度不同而导致的结果。

应该指出的是,本测检方法只是对能被乙醇从粘土中洗出的偶联剂进行准确测定,而那部分未被洗出的偶联剂与粘土发生偶联作用经红外光谱测定已得到证实,但是这部分偶联剂是否全部与粘土发生偶联作用,目前尚无定量数据可资佐证。同时,本测检方法可以半定量地直接检测活性粘土与胺基偶联剂的偶联效果,进而得出粘土活性的变化趋势。这种检测方法简单快捷,切实可行。可为粘土综合开发应用研究提供基础实验依据。

参 考 文 献

- [1] Thomas G. W. Donald E. L. and Mary T. D. , *J. Am. Chem. Soc.* , 103, 18 (1981), 5303—5307.
- [2] Ishida H. and Koening J. L. , *31st Annual Technical Conference, 1976 Reinforced Plastics Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc.* , Section 6-c, 1-7.
- [3] 毕仲强等, 硅烷偶联剂/二氧化硅界面层的表征研究, *复合材料学报*, 5, 3 (1988).
- [4] 范粤尔劳, H. , 粘土胶体化学导论, 农业出版社, (1982).

Detection of Coupling Effect of Amido Coupling Agent and Acid Activated Clay

Lin Qingyang Huang Jitai

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract In view of the fact that amido group shows its chromphoric property whenever it is reacted with salicylic adehyde, amido coupling agent is chosen to coupling reaction with acid activated clay and their coupling effect is detected. The activation grade of acid activated clay is explained semiquantitatively in terms of coupling percent. Some technological conditions for using this kind of coupling agents are found out.

Key words coupling reaction, coupling agent, acid activated, clay

收稿日期:
修回日期:
出版日期: