

活性白土对结晶紫内酯的发色稳色效应*

黄继泰 戴劲草

(华侨大学材料物化所, 泉州 362011)

摘要 活性白土是无碳复写纸常用的发色剂, 其化学组成、结构与制备过程的酸活化条件有关。化学组成与结构适宜的活性白土, 对结晶紫内酯有好的发色和稳色效果。

关键词 漂洗土, 膨润土, 无色成色剂, 结晶紫内酯, 无碳复写纸

分类号 TQ 170.12

活性白土是无碳复写纸广泛使用的主要发色剂, 与无色染料(结晶紫内酯)发生化学反应可显出鲜艳的兰色。然而这个反应存在着发色效果及其稳定性问题。多数研究者^[1,2]主要从提高无色染料性能, 改进涂层配方开展研究, 而改善活性白土的发色性能, 提高其防老化方面的工作尚少见报道^[3,4]。本文从活性白土的制备条件, 化学组成及其结构等角度出发, 研究其对结晶紫内酯的发色稳色效应。结果表明, 适宜的酸浓度对制备优质活性白土尤为重要, 用福建闽西凝灰岩风化膨润土制备的活性白土, 酸质量分数为 20% 时, 其效果较好。

1 实验部分

1.1 主要原料

以福建闽西凝灰岩风化铝氢基膨润土为基本原料, 经选矿处理, 制成小于 $5\ \mu\text{m}$ 的精制膨润土, 其主要化学成分 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{MgO}$ 重量比为 62.78 : 20.07 : 1.54 : 0.21 : 4.59。阳离子交换与吸附量 E 测定值见表 1。经测定原矿 pH 值为 5.6, 白度为 44.0%, 吸兰量为 $1.142 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2 活性白土的制备

100 g 精制膨润土, 加入 200 mL 质量分数为 10%~60% 的 H_2SO_4 溶液, 均匀分散后移入烧瓶: 先后加入一定量的 H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 加热活化后水洗至 pH 呈弱酸性, 再压滤、烘干和粉碎, 制备系列活性白土, 所得白土白度为 73.6%。取样做化学分析和 XRD 测试。

1.3 发色试验

表 1 膨润土原矿阳离子交换与吸附量 ($E \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

E_{K^+}	E_{Na^+}	$E_{\text{Ca}^{2+}}$	$E_{\text{Mg}^{2+}}$	E_{H^+}	$E_{\text{Al}^{3+}}$	ΣE_{C}
1.4	0.4	2.0	7.7	5.6	43.5	60.7

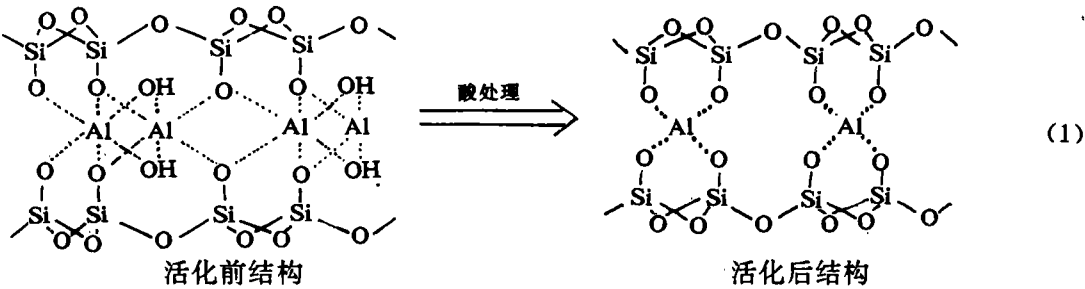
* 本文 1993-12-01 收到; 国家自然科学基金资助项目

活性白土与丁苯乳胶, H_2O 调成涂料, 涂于 $9\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ 纸条上制成正面涂层, 与涂有结晶紫内酯的反面涂层组合, 打印接触发色并测其光反射吸收率 R . 另取活性白土浸泡在 3.2% 结晶紫内酯甲苯溶液中直接发色, 真空干燥后测其 IR 光谱.

2 结果与讨论

2.1 酸活化条件对活性白土组成和结构的影响

活性白土是由膨润土经酸活化制成的, 改变活化条件会导致其化学组成和结构发生变化, 影响到对结晶紫内酯的发色能力. 天然膨润土对结晶紫内酯几乎没有发色能力, 经酸活化可发生 Fe^{3+} , Ti^{4+} 等杂离子溶解、层间离子交换、Al-O 八面体和 Si-O 四面体的中心离子溶解等过程^[5].



当其结构单元失去一对 Al^{3+} 和两对 OH^- , 整个晶体结构层与周围的 H^+ 形成 Lewis 酸, 具有较强的接受电子能力. 表 2 列出了 H_2SO_4 质量分数 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 变化对白土主要化学成分的影响情况.

表 2 不同 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (%) 处理后的活性白土主要化学成分 (%)

$w_{\text{H}_2\text{SO}_4}/(\%)$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	$w_{\text{Si}}/w_{\text{Al}}$
0	62.78	20.07	1.54	0.21	4.59	4.19
10	68.77	17.91	1.14	0.14	4.53	5.15
20	74.77	14.49	1.04	0.16	3.26	6.91
30	83.22	9.02	0.81	0.17	1.43	12.37
40	90.71	3.26	0.69	0.18	1.14	37.29
50	93.84	1.27	0.35	0.14	0.48	99.01
60	94.79	0.38	0.25	0.13	0.48	334.26

从中可知, 活化过程的 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 不同, 所得白土的化学成分不同. 随着 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 的提高, Al^{3+} 的溶出量相对增加, 活性白土的 $w_{\text{Si}}/w_{\text{Al}}$ 相应增大, Lewis 酸活性点增多, 其接受电子能力也随之增强, 同时还导致其结构型态发生变化. 图 1 是经不同 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 活化的白土 XRD 图. 图中膨润土随酸浓度的提高, 其 (00L) 网面衍射峰 ($2\theta: 5.48^\circ, 16.76^\circ$) 逐渐减弱, 在 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 达 30% 时完全消失. 说明酸浓度太高, Al^{3+} 溶出量太大会导致结构单元沿 C 轴无序化方向变化, 晶体结构遭到破坏, 从而影响到层间吸附能力.

2.2 活性白土对结晶紫内酯发色及稳定性的影响

活性白土作为发色剂是一种电子接受体, 与结晶紫内酯作用时, 通过表面、层间的物理化学吸附并接受染料的官能团电子, 使内酯环中 C-O 键断裂, 电子云重新分布, 形成醌式大 π 键

有色基团,在609.8 nm 处有最大光反射吸收.

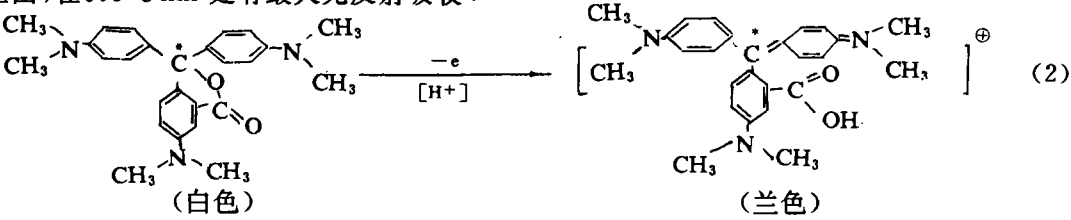


图 2 是活性白土与结晶紫内酯作用的 IR 谱. 图中发色后活性白土谱图比结晶紫内酯谱图多出的峰1 744 cm⁻¹, 1 580 cm⁻¹,1 366 cm⁻¹和1 519 cm⁻¹分别是染料内酯的羰基振动、羧

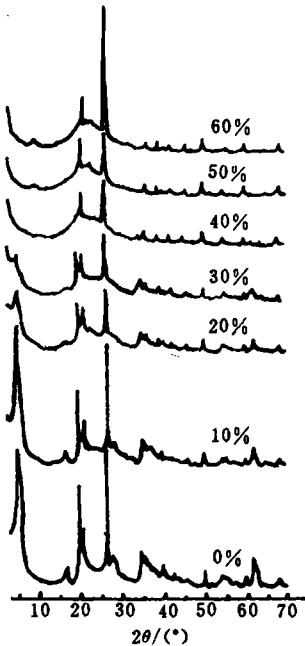


图 1 不同 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 处理活性白土的 XRD 图

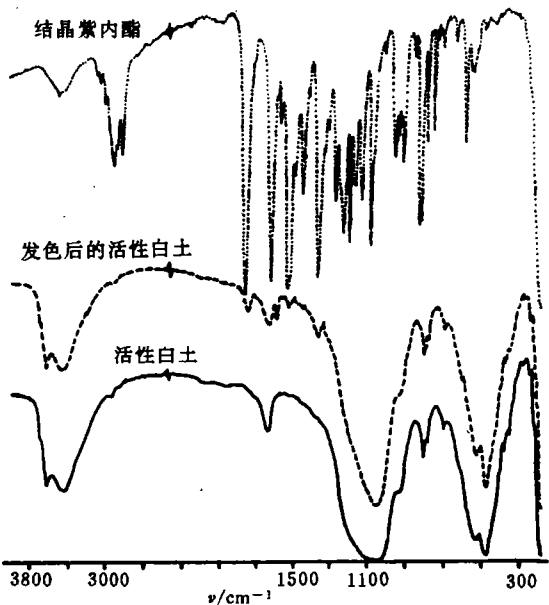


图 2 活性白土对结晶紫内酯发色的红外光谱

酸离子的羰基振动和苯环吸收振动^[6]. 与 C 相比除保留1 744 cm⁻¹(强度已减弱)外,还出现羧酸离子羰基振动的1 580 cm⁻¹. 这两个峰的出现,说明被吸附的染料存在着白色体和兰色体两种形态. 同时说明被吸附的染料不一定都能发生显色反应,只有被吸附又被白土 Lewis 酸活性点接受电子产生兰色体时,才能起发色作用. 因此增强白土的接受电子能力,能有效地提高对结晶紫内酯的发色效果. 表 3 是各种白土对结晶紫内酯的发色效果和稳色情况的实验结果,以609.8 nm 光反射率 R 表示. 从表可见,随着 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 增大,白土的接受电子能力增强,有利于提高其发色能力.

表 3 不同 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (%) 处理下的白土对结晶紫内酯的光反射率 R (%)

t/d	10	20	30	40	50	60
0	22.9	23.2	26.5	23.6	26.5	22.9
9	31.8	32.0	31.0	23.0	22.9	17.4
90	22.9	26.5	20.1	16.0	20.0	9.2

吸附在白土表面上的染料存在着表面与层间两种吸附状态,对发色后颜色稳定性有不同的作用. 在结晶紫内酯中, C^* 原子以 SP^3 杂化和苯环相联,三苯环不共轭. 失去电子成为兰色体后, C^* 原子以 SP^2 杂化同三苯环及周围 N 原子共轭,分子呈平面结构. 白土对染料的层间吸附形成了粘土-有机复合物,有利于保持兰色体平面型共轭体系的稳定性. 表 4 是几种类型粘土活化后对结晶紫内酯的发色情况,结果表明,这几种类型粘土活化后对结晶紫内酯均有一定的发色能力,但稳色却随其层间吸附能力不同有明显的差别. 膨润土层间吸附能力最强,因而其颜色稳定性保持得最好,可从表 3 数据看出. 白土的发色能力随活化酸浓度提高而增大,但酸浓度超过 20% 后其层结构逐渐破坏,兰色体的稳定性随之下降. 可见层间吸附形成的粘土-有机复合物可保护染料少受环境影响,有利于保持发色后颜色的稳定. 因此制备活性白土的过程中应尽可能不破坏其层间结构,提高其层间吸附能力.

表 4 几类粘土矿物制成的活性白土对结晶紫内酯的显色情况

t/d	膨润土 (2:1 型)	伊利石 (2:1 型)	高岭石 (1:1 型)
0	颜色浓	颜色浓	颜色淡
5	不退色	稍退色	退 色
15	不退色	退 色	退 色

参 考 文 献

- 1 罗惠萍,周金林,陈越. 压敏色素及其在压敏复写纸中的应用. 化学通报,1990,(4):6~10
- 2 王祖德. 黑色热敏染料的合成和高速感热记录纸试制. 上海造纸,1983,(1):28~32
- 3 马达人. 无碳复写纸显色剂原料——活性白土的研究. 上海造纸,1985,(1):35~48
- 4 邵 伟. 膨润土的活化、改性及其应用:[学位论文]. 泉州:华侨大学材料物化所,1988
- 5 Cenens J, Shoonheydt R A. Tryptophan photo-oxidation by clay-adsorbed sensitizers. Clay Minerals, 1988, 23: 205~212
- 6 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析. 北京:电子工业出版社,1989. 144~145

Developing and Stabilizing Effect of Activated Clay on Crystal Violet Lactone

Huang Jitai Dai Jingcao

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Activated clay is commonly used as a developing agent of carbonless copy paper. Its chemical composition and structure bear a relation to the condition of acid activation in the process of preparation. The activated clay with appropriate composition and structure is found to have a good developing and stabilizing effect.

Keywords bleached soils, bentonite, colorless couplers, crystal violet lactone, carbonless copy paper