

凹凸棒石的材料矿物学实验研究

王奎仁 周有勤 项亮*

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026)

关键词: 凹凸棒石 吸附机理 复合材料 实验研究

提 要: 凹凸棒石对有机物, 尤其对具有极性或非极性基团的有机大分子有强烈的吸附作用, 其机理在于它特殊的结构所导致的表面和沸石水孔道中的电性不饱和而产生的电吸附作用。凹凸棒石可以用作高分子PEK-C复合材料的填料, 经过缩醛反应对凹凸棒石表面进行改性, 可改善填料与基体之间内表面的粘结, 提高复合材料的杨氏模量、抗张强度和断裂伸长。

凹凸棒石是一种具层链状结构的含水镁硅酸盐粘土矿物, 具有良好的吸附、脱色、净化和凝固等性能, 广泛用于石油、化工、地质和制药等领域中。但对凹凸棒石的吸附机理, 特别是对有机大分子的吸附机理, 几乎没有进行过实验研究。对于凹凸棒石用作有机高分子复合材料填料的应用研究也未见报道。本文通过凹凸棒石对具有不同功能团有机试剂吸附和保持能力的研究和凹凸棒石高分子复合材料力学性能的测试以及复合材料断面的扫描电镜观察结果, 探讨了凹凸棒石对有机大分子的吸附机理和凹凸棒石用作有机高分子复合材料填料的应用前景。

1 凹凸棒石的矿物学特征

本文研究的凹凸棒石样品采自安徽嘉山凹凸棒石矿。样品为灰白色的土状集合体, 土状光泽, 硬度小, 吸水性强, 遇水不膨胀、不松解。比重为1.986, 具弱电磁性。

在光学显微镜下, 凹凸棒石为无色透明、杂乱交织的纤维状集合体。沿矿石裂隙和碎屑物的边缘往往结晶度较高, 且常呈定向排列。在透射电镜下, 凹凸棒石呈半透明, 晶体多呈平直的针状、棒状或纤维状, 并可见到束状集合体。单晶体的长宽比很大, 一般长2.5—5 μm , 宽0.05—0.15 μm 。

凹凸棒石的吸附能力与其结构有着密切的关系。用稀酸对凹凸棒石进行活化处理后, 可以大大提高吸附能力, 改善物性。笔者对原矿样和经酸活化处理样品的X射线研究结果表明, 二者主要峰的强度和 d 值基本一致, 未见明显的相变化, 说明在5% HCl和10% HCl的作用下, 凹凸棒石的晶体结构基本保持原样, 没有遭受大的破坏。原始样品与经10% HCl处理过的凹凸棒石的红外光谱图表明, 后者的3540 cm^{-1} 和1029与987 cm^{-1} 之间的双峰显得更为突出, 说明纯度有所提高。低频区Si-O弯曲振动谱带有较大变化(从原始样品的522 cm^{-1} 吸收

* 现在工作单位: 中国科学院南京地理与湖泊研究所
本文于1992年3月27日收到, 1993年7月10日改回。

谱带转变为处理后的 498 cm^{-1})。笔者认为, 导致这一变化的原因可能是当酸浓度增大时, 酸的活化作用使“沸石水”通道中的阳离子被溶出, 而使阳离子对“沸石水”孔道内壁的支撑减小, 导致Si-O-Si键弯曲, 使晶体结构产生向内弯曲的趋势, 或产生所谓“折叠作用”, 从而缩小了“沸石水”孔道的体积, 使吸附能力下降。

2 凹凸棒石对有机分子的吸附

凹凸棒石对许多有机物, 乃至生物碱、白喉病毒及某些细菌都有较强的吸附作用, 但其吸附机理并不清楚^[1]。为了探讨凹凸棒石对有机大分子的吸附机理和选择性, 本文选用分析纯的正己烷、乙醚、乙酸乙酯、正丁醛、氯仿、二乙胺和三乙胺等有机试剂进行了实验研究。实验装置由三道玻璃反应容器、恒温水槽、真空泵、水银气压计和微量进样器等组成(图1)。全部实验均在 20°C 恒温下进行。

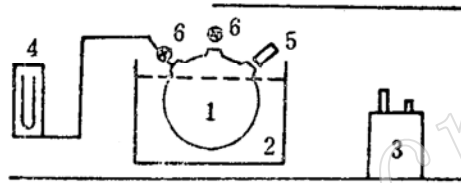


图1 凹凸棒石吸附性能实验装置

Fig. 1 Experimental device for determining the adsorption of attapulgite

1—反应容器; 2—恒温水槽; 3—真空泵; 4—水银气压计; 5—微量进样器; 6—阀门

实验方法 实验前反复检查装好的实验装置, 确保整个系统密封。将反应容器抽真空至 1 Pa 以下, 关闭。用微量进样器分多次注入有机试剂至总量达 0.150 ml , 使进样量与气压计读数成线性正比关系, 以保证注入的有机试剂完全挥发成气态。记下气压计读数 P_0 。然后, 除去反应容器中有有机试剂, 加入 1.000 g 凹凸棒石样品, 抽真空至 1 Pa 以下, 关闭。同样, 注入 0.150 ml 有机试剂, 记下气压计读数 P_1 。每次实验都保持静态约30分钟, 并重复5次以上, 取平均值。对吸附过有机试剂的凹凸棒石样品, 在真空状态下保持5分钟, 再关闭。重复前一步骤, 进行第二次吸附的实验, 记下读数 P_2 。

每一种有机试剂都在同一系统中经过同样的实验过程。实验结果列于表1中。

每一种有机试剂都在同一系统中经过同样的实验过程。实验结果列于表1中。

表1 凹凸棒石对各种有机试剂的吸附量

Table 1 Amounts of various kinds of organic reagents absorbed by attapulgite

气压数或吸附量 试 剂	$P_0(\text{Pa})$	$P_1(\text{Pa})$	$P_2(\text{Pa})$	$X_1(\%)$	$X_2(\%)$	$(X_1 - X_2)\%$
正己烷	4440	2773	3066	37.54	30.95	6.59
乙 醚	5160	1893	4426	63.33	14.22	49.11
乙酸乙酯	5093	1840	3440	63.87	32.46	31.41
正丁醛	5106	1893	3893	62.92	23.76	39.16
氯 仿	6026	3573	4866	40.71	19.25	21.46
二乙胺	5400	1866	4800	65.44	11.11	54.33
三乙胺	3666	1923	2053	47.27	27.63	19.64

注: X_1 为第一次吸附量, X_2 为第二次吸附量, P_0 、 P_1 、 P_2 见正文说明。

由表1可以看出, 凹凸棒石对具有不同官能团的有机试剂的吸附量差别很大, 有的相差近一倍。例如, 凹凸棒石对二乙胺的吸附量可达 65.44% , 而对正己烷的吸附量仅为 37.54% ,

这种差别很难用分子量的大小和饱和蒸汽压的不同来解释。过去人们一直把凹凸棒石具有较强的吸附性能归因于“沸石水通道”的作用，但现在看来，凹凸棒石对有机大分子的吸附主要在其外表面。

凹凸棒石是具有层链状结构的含水镁硅酸盐矿物，特殊的结构使其具有以下两个明显的特征：第一，因为具有三维空间结构，凹凸棒石不会出现蒙脱石型的膨胀性；第二，沿着连接三层型条带的Si-O-Si键最易发生解理，因此，凹凸棒石常呈纤维状和针状，而不具板状晶形^[2]。据此，笔者认为被凹凸棒石吸附的有机分子，尤其是有机大分子，主要不是存在于“沸石水孔道”的空洞中，而是存在于由凹凸棒石棒状晶体松散堆积所形成的孔隙中，即被吸附于纤维状晶体的外表面。

从表1还可以看出，结构较复杂，有支链和不饱和键的有机分子受凹凸棒石的吸附作用比结构简单、对称性好和无不饱和键的有机分子强烈，如凹凸棒石对乙醚（63.33%）、乙酸乙酯（63.87%）的吸附能力比对正己烷（37.54%）和氯仿（40.71%）的吸附能力强。此外，吸附力强不仅表现在吸附量大（即 X_1 值大），还表现为保存能力好（ X_1-X_2 值大）。笔者认为，凹凸棒石对有机分子的吸附机理主要在于它特殊的结构所导致的表面和沸石水孔道中的电性不饱和。

实验结果表明，当对凹凸棒石加热使其脱去极性分子水或用酸处理除去一部分结合力较弱的阳离子后，都能提高凹凸棒石的吸附能力。这是因为在上述情况下，凹凸棒石表面和沸石水孔道内电荷失去平衡，尤其是凹凸棒石结构中所含羟基（OH）为极性基，使凹凸棒石对外局部显示电性。由于凹凸棒石三维空间结构较稳定，不具膨胀性，使上述现象不可能通过结构的变化来抵消，从而对外产生强烈的电吸附作用。具有极性基团或侧链的有机物，如乙醚、乙酸乙酯、正丁醛、二乙胺和三乙胺都能被凹凸棒石强烈吸附，其原因是它们受凹凸棒石表面负电性的影响，产生“诱导效应”，使有机分子中不饱和键发生极化而被吸附于凹凸棒石表面。由此可见，凹凸棒石对有机物的吸附作用与有机物本身的结构有很大关系，即吸附作用的强弱会因有机分子的结构不同而出现差异。极性越强的有机分子越易被吸附。例如，在本实验中正己烷与氯仿在结构上都不含不饱和键，但由于氯原子与碳原子的成键强度和氢原子与碳原子的成键强度有差异，导致氯仿在凹凸棒石表面电场的作用下发生极化，使它比几乎完全不具极性的正己烷的吸附能力强，保持能力也好得多（表1）。凹凸棒石对有机分子的这种选择性吸附作用，为对其表面进行有机改性创造了条件。

为了验证上述对凹凸棒石表面吸附机理的探讨，笔者还进行了凹凸棒石对具不同结构的氨基酸的吸附实验。结果表明，在实验过程中，碱性带正电荷的赖氨酸和碱性具极性的精氨酸明显被凹凸棒石所吸附，而中性具极性的苏氨酸和中性、非极性的苯丙氨酸则未出现明显的被吸附现象。这说明凹凸棒石对有机物的吸附作用具有选择性，而这种选择性与被吸附的有机物的结构（如：酸碱性、电荷、极性等）有很大关系。

3 凹凸棒石高分子复合材料的研究

从塑料工业刚刚兴起时填料就已开始使用。它的作用一方面是由于某些廉价填料能增大塑料的体积而降低成本，另一方面在于通过添加高质量的增强剂可以制成能适用不同领域的

金属和非金属材料。本文利用凹凸棒石能与某些有机物发生电吸附而成键的性能,对其表面进行有机改性处理,然后用经过改性处理的有机凹凸棒石作填料制成高分子复合材料。

3.1 复合材料的制备

(1) 高分子聚合物 PEK-C 本研究所用高分子聚合物为酚酞聚醚醚酮 (PEK-C),是由实验室新研制出来的高分子聚合材料,其结构式见图 2。PEK-C 除具有良好的韧性、强度和刚性外,还具有抗化学和放射性腐蚀等性能,具有广泛的应用前景和商业价值。但由于价格较高,限制了它的应用范围,迄今未见用无机物作填料制造复合材料的报道。PEK-C 在 25℃ 时的比重为 1.309g/cm³,比浓粘度为 0.7 dl/g^[3]。

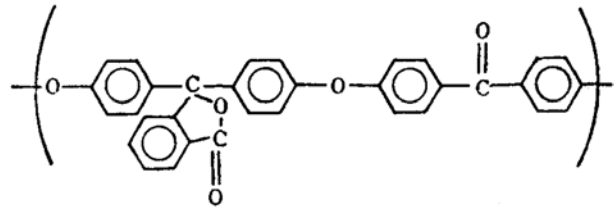


图 2 PEK-C 的结构式

Fig. 2 Structural formula of PEK-C

(2) 有机凹凸棒石填料 根据凹凸棒石脱水后其中的羟基会因失去极性分子水而导致表面电荷不平衡,进而吸附有机分子的原理,通过凹凸棒石与被吸附能力较强的醛类有机物反应,使凹凸棒石结构中的羟基 (OH) 与醛类有机物的醛基 (CHO) 发生缩醛反应,导致正丁醛或苯甲醛牢牢地粘附在凹凸棒石表面,使凹凸棒石改性为有机凹凸棒石。由于高分子 PEK-C 的组成中含有大量苯基,所以在实验中选用苯甲醛和正丁醛这两种醛类有机物进行对比研究。同时,考虑到苯分子为结构对称、无侧链、无极化现象的有机物,故选用苯作反应介质。

(3) 凹凸棒石高分子复合材料 将 PEK-C 溶于氯仿中,形成均一的溶液 (浓度约为 10wt%), 分别加入重量百分比为 10%、20%、35% 和 50% 的有机凹凸棒石,搅拌均匀。然后将混合物在过量的石油醚中沉淀,得到由凹凸棒石与高分子 PEK-C 组成的复合材料。将此复合材料在 100℃ 的真空烘箱中放置两星期,用压力机在 320℃ 下压成厚度约 1.0mm 的薄片,供性能测试和电镜观察用。力学性能的测试用 1122 型拉力机在室温 (22℃) 下进行,每个数值均采用 5—10 次成功测试值的平均值。测试时十字机头的速度为 50mm/min,相应的应变率为 1.67min⁻¹。

3.2 结果和讨论

对复合材料力学性能的测试结果表明,在应力应变曲线上并没有明显的屈服现象,这说明 PEK-C 与凹凸棒石制成的复合材料与 PEK-C 一样,在 1.67min⁻¹ 的应变率和室温下都是脆性物质。由初始斜率可求得 PEK-C 与凹凸棒石复合材料的杨氏模量。图 3 表示复合材料中凹凸棒石含量与杨氏模量之间的关系。由图 3 可见,在三种用凹凸棒石作填料制成的复合材料中,杨氏模量都随着凹凸棒石含量的增加而增大,但在用经缩醛反应处理过的有机凹凸棒石制成的复合材料与用未经处理的凹凸棒石制成的复合材料之间,杨氏模量有很大差异。这说明它们作为复合材料填料时性能有差别,尤以经苯甲醛处理过的凹凸棒石对复合材料的杨氏模量影响最大,说明经苯甲醛和正丁醛处理过的凹凸棒石在用作 PEK-C 的填料时,其性能也有差别。

图 4 表示复合材料中凹凸棒石含量与复合材料抗张强度之间的关系。由图 3 可以看出,在所有加入填料的情况下,复合材料的抗张强度都随着凹凸棒石含量的增加而减小。但对凹

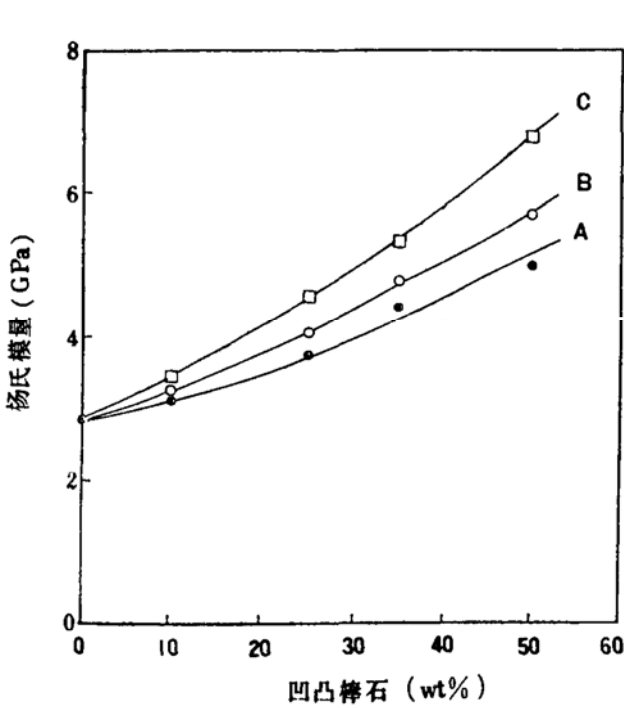


图 3 复合材料中凹凸棒石含量与杨氏模量之间的关系

Fig. 3 Young's modulus for PEK-C composites

A. 用未经处理的凹凸棒石制成的复合材料；B. 用经正丁醛处理过的凹凸棒石制成的复合材料；C. 用经苯甲醛处理过的凹凸棒石制成的复合材料
 A. Untreated attapulgite; B. Attapulgite acetalated with butyraldehyde; C. Attapulgite acetalated with benzaldehyde

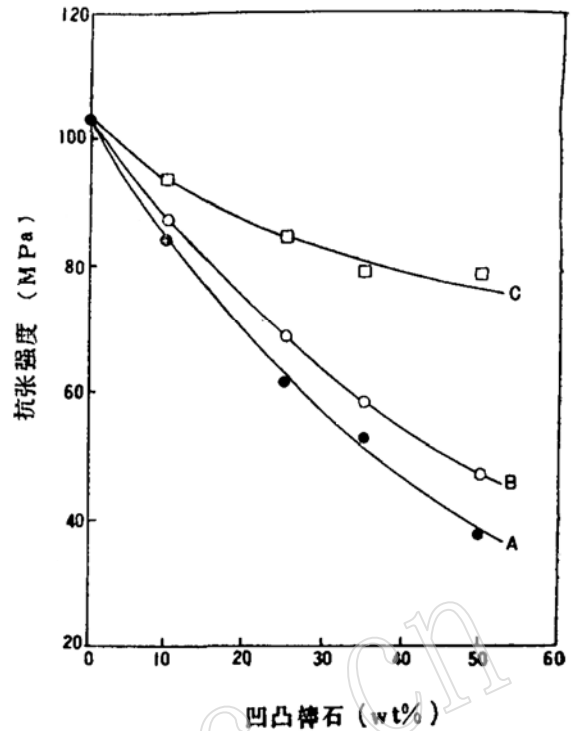


图 4 复合材料中凹凸棒石含量与抗张强度之间的关系

Fig. 4 Tensile strength of PEK-C composites in relation to contents of attapulgite

符号说明同图 3
 Symbols as for Fig. 3

凸棒石含量相同的复合材料来说，表面经缩醛处理所制成的复合材料的抗张强度要比用未经处理的凹凸棒石制成的复合材料的抗张强度大，尤其是用经苯甲醛缩醛处理过的凹凸棒石制成的复合材料，其抗张强度最大（图4c）。

除了凹凸棒石含量与杨氏模量和抗张强度之间的关系以外，还对凹凸棒石含量与复合材料断裂伸长之间的关系进行了研究。从图 5 可以看出，在加入凹凸棒石以后，复合材料的断裂伸长都缩小了。但是，与用未经处理的凹凸棒石制成的复合材料相比，用经缩醛处理的凹凸棒石所制成的复合材料仍具有较大的断裂伸长，其中以经苯甲醛处理过的凹凸棒石所制成的复合材料的断裂伸长最大。

为了了解凹凸棒石与 PEK-C 之间的粘结情况，笔者用扫描电镜对复合材料的断面进行了观察。结果表明，PEK-C 在宏观上表现为脆性断裂方式，但在断口表面有少量的韧性现象。在含 35% 未经处理的凹凸棒石复合材料中，可以明显看出 PEK-C 基体与凹凸棒石之间的界面粘结较差。但对含 35% 用正丁醛处理过的凹凸棒石复合材料来说，其中的 PEK-C 基体与凹凸棒石颗粒之间的界面粘结得到了改善，凹凸棒石在基体中的分散性也有了提高。在含有 35% 经苯甲醛缩醛处理过的凹凸棒石复合材料中，填料与基体粘结得更好，分散性也更佳。显然，对凹凸棒石表面进行有机处理后，可以改善基体与填料之间的粘结，使凹凸棒石

颗粒在复合材料中分散得更好，从而增强复合材料的力学性能。而且，用以处理凹凸棒石的

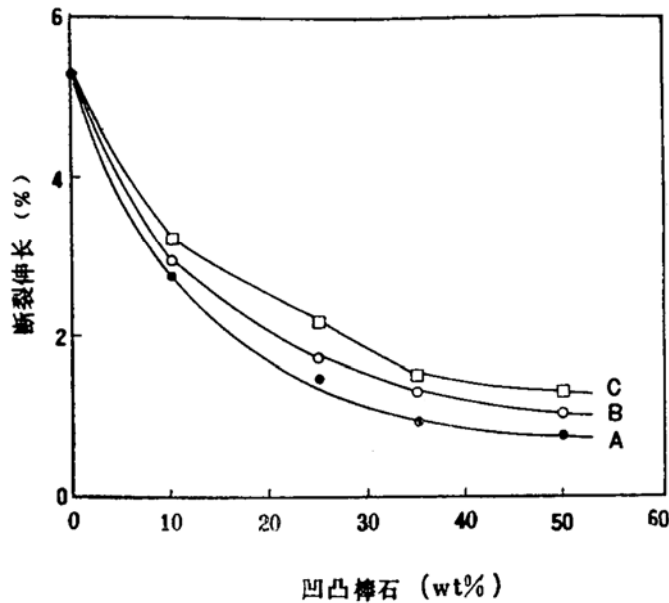


图 5 复合材料中凹凸棒石含量与断裂伸长的关系
Fig. 5 Elongation at break of PEK-C composites
符号说明同图 3
Symbols as for Fig. 3

有机物与用作复合材料基体的有机物在组成和性能上越接近，效果就越好。例如本文所述用苯甲醛处理比用正丁醛处理效果好。

4 结论

1. 凹凸棒石对有机大分子有强烈的吸附作用，其机理主要在于它特殊的结构所导致的表面和沸石水孔道中的电性不饱和。
2. 凹凸棒石对有机分子的吸附作用与有机物本身的结构有很大关系。极性越强的有机分子越易被吸附。
3. 用凹凸棒石作高分子PEK-C复合材料的填料是可行的，尤其是选择合适的有机试剂（如苯甲醛）对凹凸棒石预先进行处理，可以有效地改善基体与填料之间的界面粘结，增强机械效能。

参 考 文 献

- 1 Brown J E. et al. Journal of Pharmaceutical Sciences. 1980, 69(7), 816.
- 2 Haden W L. Clay and Clay Minerals, 1963, 11(3), 284.
- 3 Q Guo, J Huang and T Chen, Polym. Bull., 1988, 20, 517.

Experimental Studies on the Material Mineralogy of Attapulgite

Wang Kuiren, Zhou Youqin, Xiang Liang

(Department of Earth and Space Sciences, China University of Science and
Technology, Hefei 230026)

Key words: attapulgite; absorption mechanism; composite; experimental studies

Abstract

Experimental studies on the absorption of attapulgite and the effect of attapulgite on the mechanic properties of composites are dealt with in this paper. The results of the experiments indicate that attapulgite has a strong absorption effect on organic matters, especially on those that possess polarity or polarity groups. The absorption of attapulgite is attributed to the electric unsaturation at the surface of the attapulgite crystal and in the channel of zeolitic water resulting from its special structure. Attapulgite can be used as the filling material of phenolphthalein poly (ether ether ketone) composites (PEK-C). By pretreating the attapulgite with aldehydes such as butyraldehyde and benzaldehyde, the interfacial adhesion between the filler and the matrix can be improved, and thus Young's modulus, tensile strength and elongation at break of composites can be enhanced. Acetalation with benzaldehyde gives better filler-matrix bond and enhances the tensile properties of the composites more effectively than acetalation with butyraldehyde.