

煤系高岭石有机夹层作用的实验研究^{*}

刘钦甫

(中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

丁述理

(河北煤炭建筑工程学院, 邯郸 056038)

宋丽君 朱在兴

(中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

主题词 煤系地层 高岭石 有机化合物 夹层作用

提 要 本文利用 XRD 和 IR 研究了丙烯酰胺和脂肪酸盐与煤系高岭石的夹层作用及稳定性。通过极性有机化合物作夹带剂, 成功地合成了高岭石-丙烯酰胺、高岭石-脂肪酸盐有机复合物。夹层作用完成后, 层面间距从 7.18Å 分别扩大到 11.22Å 和 11.32Å。有机化合物能在高岭石层间形成稳定的夹层主要与夹层分子和高岭石内表面羟基形成氢键有关。

1 引言

高岭石的夹层作用可以使其制品在流变性、表面特性及晶体结构方面显示出一系列新奇的性质。业已证明, 这些特性可以在造纸工业、聚合物的合成、分子缓释基体及团粒结构改良方面有广阔的应用前景^[1]。由于其特殊的分子结构, 还可望在高分子材料、固体电解质和高性能陶瓷材料方面得到应用。因此, 近年来不少国内外学者对高岭石的有机复合夹层作用及机理进行了研究。然而, 前人的研究多集中于风化残积型高岭土, 而对储量巨大、存在于煤系地层中而且常作为煤层顶底板或煤层夹矸出现的高岭岩中高岭石矿物的实验研究还很少见有报道。作者在从事“煤系地层高岭石有机夹层作用机理研究”这一课题中, 已将十余种强极性、弱极性和非极性有机化合物通过直接或间接的方法夹层到煤系高岭岩的高岭石矿物中。本文仅介绍这一研究项目的部分工作。

2 材料和方法

试验用的高岭岩采自山西省平鲁地区山西组四煤夹矸。肉眼观察该夹矸与“大同黑砂石”相似, 为灰黑色或深灰色、砂状断口、致密坚硬。在偏光显微镜下, 可见较大的高岭石晶粒, 晶粒多具长石和云母假象, 为中晶高岭岩。通常认为, 具此种结构特征的高岭岩是火山灰降落于泥炭沼泽中经蚀变改造而成。经分析, 其主要化学成分为: SiO₂ 46.38%, Al₂O₃ 37.56%, Fe₂O₃ 0.29%, TiO₂ 0.48%, CaO 0.15%, MgO 0.2%, K₂O 0.55%, NaO 0.1%, 烧失量 14.29%。

• 本研究得到煤炭科学基金资助

本文于 1995 年 10 月 20 日收到, 1996 年 1 月 10 日改回。

用超细气流粉碎机将原岩粉碎到 1250 目之后,用 H_2O_2 浸泡除碳,用蒸馏水反复清洗,经离心分离,取 $<5\ \mu\text{m}$ 部分作为试验用样品。试验用的水合联胺、甲酰胺均为分析纯丙稀酰胺经重结晶作用提纯。脂肪酸钠的制备是用油酸(分析纯)与等克分子数的 NaOH (分析纯)混合后,加热搅拌数小时,将最终溶液的 pH 值调整到 8.5 左右,多余的水份通过加热至 110°C 除去。

实验分析用的 X 射线衍射仪为日本 D/max-RA 型,实验条件: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 100 mA, 扫描速度 $4^\circ(2\theta)/\text{min}$ 。红外光谱测试仪为德国 RFS-113V 型,分辨率 $1\ \text{cm}^{-1}$, KBr 压片法。

选用甲酰胺作为丙烯酰胺的夹带剂,用水合联胺作为脂肪酸盐的夹带剂进行夹层作用。

3 夹层复合体的制备

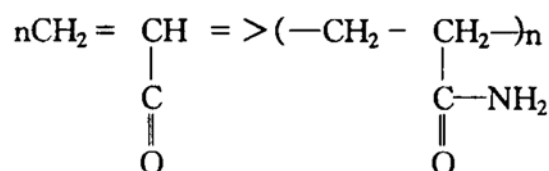
高岭石-丙烯酰胺夹层复合体的制备 将 5 ml 甲酰胺和 2 g 高岭石缓慢加入 100 ml 10% 的丙烯酰胺溶液中,先搅拌 30 分钟,然后通过离心作用将固液分离。把固体部分再放入 100 ml 10% 的丙烯酰胺溶液中,缓慢搅拌并保持 24 小时,再次固液分离,将固体部分用 100 ml CCl_4 溶液洗涤两次以除去多余的丙烯酰胺。把所制备的样品在 $100\text{--}400^\circ\text{C}$ 范围内加热,以诱发聚合,分别将加热前后的高岭石-丙烯酰胺夹层化合物用蒸馏水冲洗,研究其稳定性。

高岭石-脂肪酸钠(FAS)夹层复合体的制备 在常温(20°C)下,把 5 g 高岭石缓慢加入强烈搅拌中的油酸钠(2 g)和水合联胺(30 ml)的混合液中,以 XRD 每天记录其结果直到样品干燥、XRD 的曲线不变为止。

4 结果与讨论

4.1 高岭石-丙烯酰胺有机复合体

丙烯酰胺通常在溶液中有自由基存在的情况下引发聚合。本实验中高岭石-丙烯酰胺夹层化合物中的丙烯酰胺是通过加热处理完成层间聚合,不需要加入引发剂发生自由基。丙烯酰胺既含有乙烯基又含酰胺基,很容易发生以下聚合:



由 XRD 图谱(图 1a)可以看出,高岭石-甲酰胺夹层复合体的基底反射为 10.22\AA (以前报道的相同的夹层化合物的基底反射为: 10.76\AA , 10.6\AA , 10.8\AA , 10.22\AA),^[2-3] 而与 10% 的丙烯酰胺作用后,由于丙烯酰胺通过取代甲酰胺进入高岭石层间,使 $d_{(001)}$ 峰迁移到 11.22\AA ,但衍射峰强度下降,这说明丙烯酰胺分子进入高岭石层间,将其层间距进一步撑大,但排列的有序度下降。

通过 IR 谱(图 2 b, c)可以发现,高岭石-丙烯酰胺复合体的 $3695\ \text{cm}^{-1}$ 处 OH 伸缩振动吸收明显减弱,与 $3621\ \text{cm}^{-1}$ 峰的相对强弱产生颠倒($3621\ \text{cm}^{-1}$ 峰强度基本不变),又现出

了 3566 、 3627 、 3546 cm^{-1} 等新的 OH 伸缩振动吸收带,这说明高岭石晶层间的内表面羟基与丙烯酰胺分子中的羰基形成氢键,从而改变了 OH 的振动模式。据 Jonathan^[4] 研究,丙烯酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的两个伸缩振动吸收峰大约分别在 1688 和 1644 cm^{-1} 处。在笔者合成的高岭石-丙烯酰胺复合体的 IR 图谱中,这两个振动吸收带都存在(分别在 1686 和 1643 cm^{-1} 处),但没有发生明显的迁移(图 3),表明氢键的形成与 $\text{C}=\text{O}$ 无关。这进一步证明了笔者对氢键形成的分析结论。总之,XRD 分析和 IR 图谱都说明丙烯酰胺通过甲酰胺作夹带剂已成功地夹层到高岭石层间。

高岭石-丙烯酰胺夹层复合体在通常情况下并不稳定^[2],这可以通过以下实验得到证明:把制备好的高岭石-丙烯酰胺夹层复合体放在蒸馏水中冲洗 20—30 分钟,XRD 图谱上的特征峰(11.22Å)消失(图 1 c),这表明复合结构被破坏,丙烯酰胺被洗去。当把有机复合体加热到 $250\text{—}300^\circ\text{C}$ 并保持一小時后,复合体夹层间距稍有膨胀(大约 0.1Å 左右),此时再用水冲洗 20—30 分钟,

XRD 图谱上的特征峰几乎没有什么变化(图 1 d)。这说明丙烯酰胺分子单体在高岭石层间发生了聚合,使复合结构更加牢固,水洗已不能使其破坏。当对有机复合体加热到 $350\text{—}400^\circ\text{C}$ 时(保持一小時),在 XRD 图谱上的特征峰(11.32Å)消失(图 1 e),说明丙烯酰胺分子单体在高岭石层间完成聚合后,再继续升温就会引起丙烯酰胺的降解,使膨胀的层间跨塌。

4.2 高岭石-脂肪酸钠有机复合体

高岭石晶格中的内表面羟基能与脂肪酸盐形成氢键^[5],从而可形成较稳定的高岭石-脂肪酸盐夹层复合体。有些学者曾研究过硬脂酸钠、硬脂酸钾、十二烷基钠及 C 8—C 10 酸与棕榈酸盐混合物与风化残积型高岭土的夹层作用特点。本文以下仅讨论 FAS 中的油酸钠-高岭石有机复合夹层作用的某些特征。

从 XRD 图谱(图 4)中可以看出,夹层作用一天后,高岭石在 $12.5^\circ(2\theta)$ 处 7.18Å 峰强度明显减弱,这说明夹带剂水合联胺与油酸钠一道进入高岭石层间,随着时间的延长, $8.1^\circ(2\theta)$ 处 11.22Å 峰强减弱,而 $12.5^\circ(2\theta)$ 处 7.18Å 峰强增加,同时在 11.22Å 衍射峰两侧出现数个小的辅助衍射峰,这可能是油酸钠进入高岭石层间的非定向反应。随着时间的推移,衍射峰在 $8.1^\circ(2\theta)$ (11.22Å) 处强度变弱,并变宽,还出现了小的肩峰,这可能是油酸钠的不均衡夹层作用所致。

Sidheswaran^[5] 注意到,高岭石-FAS 夹层复合体在 XRD 图谱中 $25^\circ(2\theta)$ 处衍射峰会发

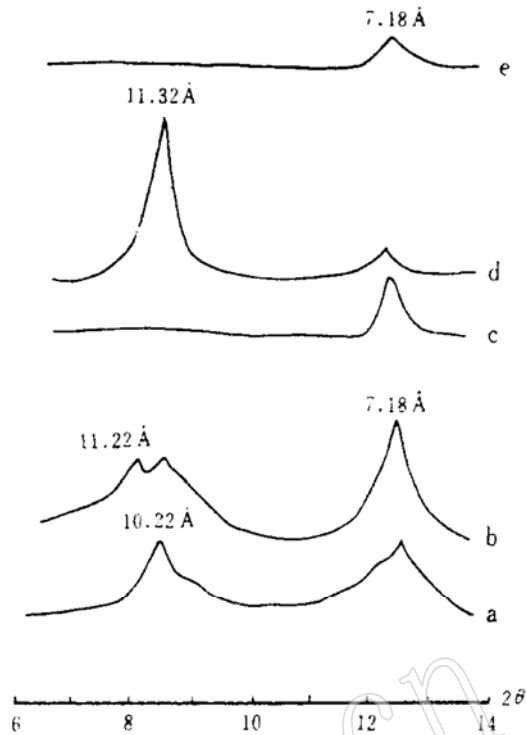


图 1 高岭石与丙烯酰胺夹层复合体的 XRD 图

Fig. 1 XRD diagram of kaolinite-acrylamide complex

a—高岭石-甲酰胺; b—高岭石-丙烯酰胺; c—高岭石-丙烯酰胺,水洗; d—高岭石-丙烯酰胺,加热至 280°C 保持 1 小时,水洗; e—高岭石-丙烯酰胺,加热至 350°C ,保持 1 小时。

测试单位及测试者:石油勘探开发科学研究院实验中心 林西生和郑乃莹

生分裂,而且此峰的对偶性在夹层作用7天之后仍然存在。这一特性在本实验中一直没有很好地显示出来,笔者认为这可能是由于成因不同的高岭石在夹层时所表现出的差异性或是在合成复合体的方法或质量存在的差异性所造成。

有关 FAS 在粘土矿物夹层中的方向性研究多数是有关蒙脱石的^[1,6]。象 FAS 这样的长链分子在高岭石晶层中的排列似乎使人很难理解。由于不同种类的 FAS 分子链的长度变化很大,若分子链以垂直叠置的方式进入层间,高岭石-FAS 复合体的 c 轴层间距出现大小的变化是肯定的,然而已有的研究证实^[3,5]: 在各种 FAS 与高岭石的夹层复合体中,其 c 轴间距是 11\AA 左右,且很稳定。故笔者认为, FAS 分子只能以水平或近水平的方向进入高岭石层间。若 FAS 分子以单层水平方式排列,层厚 2.5\AA 左右;若水平叠置两层并调整 CH_2 基团以交错的方式排列,则夹层(FAS)厚度为 4.2\AA 左右^[7]。在本研究中,高岭石-油酸钠(FAS)复合体的 c 轴层间距是 11.22\AA ,比原高岭石层间距(7.18\AA)增大 4.04\AA 。在这样的层间距中,可能是 FAS 分子在水平方向叠置两层,并调整 CH_2 基团交错排列进入高岭石层间,形成夹层。

FAS 分子自身不能进入高岭石层间,它是以 $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ 作携带剂被带进高岭石层间的。为证实夹层化合物确实是 FAS,而不是 $\text{NH}_2\text{—NH}_2$,可以把夹层复合物加热到 100°C ,保持 1 小时,如果是 $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ 夹层引起的层间膨胀,在这种条件下它就会分解,层间距恢复到 7.18\AA 。本实验通过检验,确认 FAS 已夹进高岭石层间,而且还相当稳定。

在高岭石的 IR 图谱中的高频带,有两个强吸收峰 3695 和 3620 cm^{-1} ,前者是高岭石晶

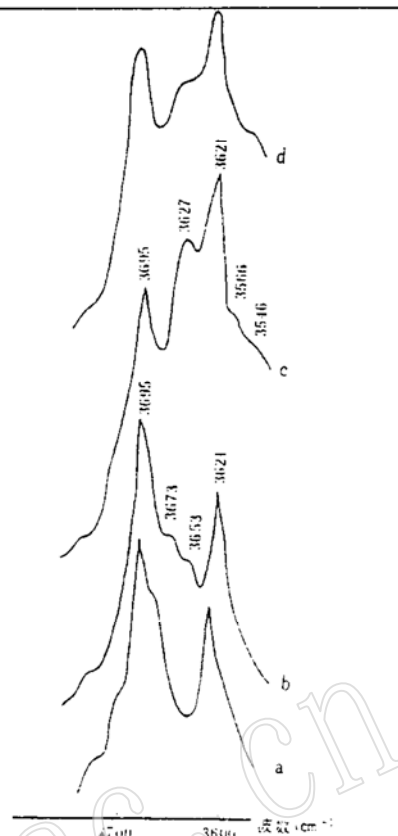


图2 高岭石-丙烯酰胺复合体 IR 图谱(高频区)

Fig. 2 IR diagram of kaolinite - acrylamide complex (high frequency band)

a—高岭石-丙烯酰胺,水洗;b—高岭石;c—高岭石-丙烯酰胺, 25°C ; d—高岭石-丙烯酰胺, 280°C , 加热 1 小时,水洗。测试单位及测试者:石油勘探开发科学研究院实验中心 章 聆

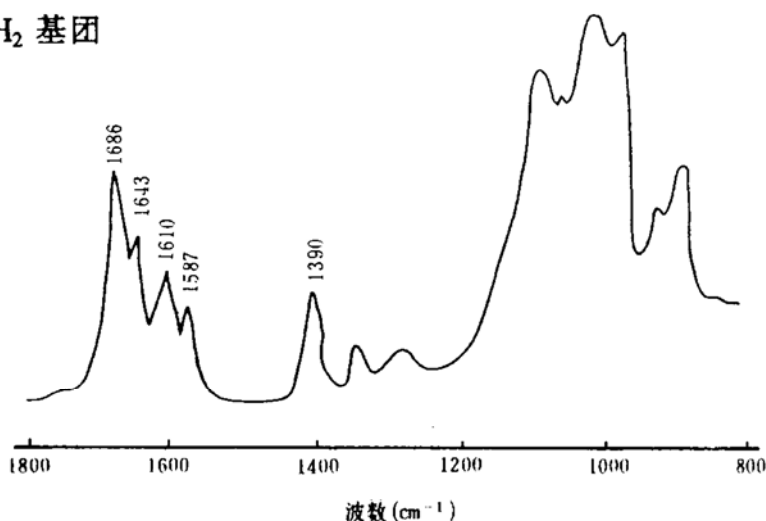


图3 高岭石-丙烯酰胺复合体 IR 图谱(中低频区)

Fig. 3 IR diagram of kaolinite-acrylamide complex low-medium frequency band)

体结构的外部羟基(也称为内表面羟基,位于八面体的外侧)的伸缩振动,后者是内部羟基(位于八面体和四面体之间)的伸缩振动。它们之间还有 3673 cm^{-1} 处的一个肩峰和 3653 cm^{-1} 处的小峰,也是外部羟基的伸缩振动。高岭石-FAS 夹层化合物是 FAS 分子进入高岭石层间与其内表面羟基(外部羟基)形成氢键而保持稳定状态的。由于氢键的形成,高岭石内表面羟基的伸缩振动模式就会产生变化,IR 图谱中的 3695 、 3673 和 3653 cm^{-1} 处的振动吸收会出现迁移,然而本实验在高岭石夹层前后,上述振动吸收带没有发生明显变化,可能是油酸钠进入高岭石层间后对其羟基的方向性和强度影响不大所致。

5 结束语

由以上实验及分析可以得出以下初步认识:

(1) 煤系高岭岩与风化残积型高岭土一样

可以直接与强极性有机化合物或通过夹带剂与弱极性、非极性有机化合物形成夹层复合体。这一实验成果对储量巨大的煤系高岭岩的进一步深加工利用有重大的理论和现实意义。

(2) 有机化合物进入高岭石层间就会引起 c 轴层间距的扩大。有机化合物能稳定于高岭石层间主要是靠引起高岭石内表面羟基氢键的断裂,而与有机分子的基团形成新的氢键。

(3) 不同的高岭石有机复合体要用不同的方法才能合成,而合成的高岭石有机复合体在稳定性和夹层结构等方面也表现出很大的差异性,要真正认识高岭石有机复合体在各方面变化的规律性,还要从高岭石的成因、晶体化学,有机物的性质及键合理论等方面对高岭石夹层形成机理进一步研究。

参考文献

- 1 Lagaly G. Clay organic interaction. Phil. Trans. R. Soc., 1984, London A, 311: 315—332.
- 2 Yoshiyuki et al. Preparation of a kaolinite-polyacrylamide intercalation compound. Clays and Clay Min., 1990, 38: 137—143.
- 3 钟 远等. 有机化合物在高岭石结构中的夹层作用. 地质科学, 1992, (4) 356—362.
- 4 Jonathan N. The infrared and raman spectra and structure of acrylamide. J. Mol. Spectrosc., 1961, 6: 205—214.
- 5 Sidheswaran. Intercalation of salts of fatty acids into kaolinite. Clays and Clay Min., 1990, 38: 29—32.
- 6 Theng, B K G. The chemistry-organic reactions, 1974, London, Adam-Hilger.
- 7 Brindly G W and Moll W F. Complexes of natural and synthetic Ca montmorillonites with fatty acids. Amer. Mineral., 1965, 50: 1355—1370.

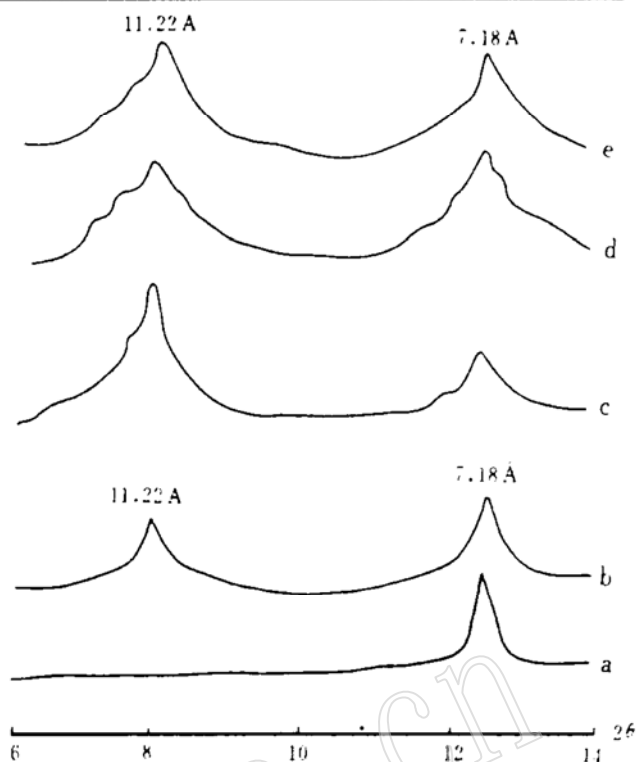


图4 高岭石与油酸钠(FAS)夹层复合体 XRD 图谱

Fig. 4 XRD diagram of kaolinite-FAS complex

a—高岭石; b—高岭石-FAS, 1 天; c—高岭石-FAS, 2 天; d—高岭石-FAS, 5 天; e—高岭石-FAS, 5 天, 加热 100°C

Experimental Study on the Intercalation of Organic Compounds in Kaolinite of Coal-bearing Strata

Liu Qinfu¹, Ding Shuli², Song Lijun¹, Zhu Zaixing¹

(1. Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing 100083; 2. Hebei Mining and Civil Engineering Institute, Handan 056038)

Key words: coal-bearing strata; kaolinite; organic compounds; intercalation

Abstract

With XRD and IR, the authors conducted studies on the intercalation of acrylamide and salts of fatty acids in kaolinite of coal-bearing strata and its stability. The acrylamide and the salts of fatty acids were successfully intercalated into kaolinite by virtue of polar organic compounds which acted the part of entrainer. The basic spacing expanded from 7.18Å to 11.22Å and 11.32Å respectively after the intercalation was perfectly accomplished in kaolinite. The phenomenon that organic compounds are intercalated into kaolinite and form a stable interlayer is probably related to the formation of hydrogen bonds between the inner-surface hydroxyls and the intercalated molecules.