

# 利用核磁共振研究 煅烧高岭土表面改性机理<sup>①</sup>

杨晓杰 刘钦甫 朱在兴 许红亮

(中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

主题词 煅烧高岭土 表面改性 旋转魔角核磁共振

提 要 本文对煅烧高岭土改性前后样品进行了<sup>29</sup>Si和<sup>27</sup>Al旋转魔角核磁共振(MAS NMR)对比研究。实验结果表明,<sup>29</sup>Si的 $-106 \times 10^{-6}$ 峰化学位移几乎没有变化,<sup>27</sup>Al化学位移值变化较大。改性前<sup>27</sup>Al化学位移位于 $5.44 \times 10^{-6}$ 和 $65.69 \times 10^{-6}$ 处,改性后朝低场方向移动,分别移至 $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-6}$ 和 $54.6 \times 10^{-6} \sim 59.9 \times 10^{-6}$ 范围内。这说明煅烧高岭土的表面化学改性主要是通过与其表面的Al离子结合完成的。

我国含煤地层中赋存丰富的高岭岩(土)矿产资源,其质量优异,已引起世界瞩目。煤系高岭岩(土)含有较高的碳质,必须将其煅烧增白之后才能进一步深加工利用。煤系煅烧高岭土的表面改性就是将煅烧后的高岭土粉体表面均匀地包覆一层表面改性剂。改性后用于塑料或橡胶填料,不仅增加了无机矿物填料与有机基质之间的相容性,而且使塑料或橡胶制品的机械物理性能得到提高或改善。煤系煅烧高岭土的表面改性是很有前途的深加工利用方向之一。

非煅烧高岭土表面改性机理国内外学者已有阐述<sup>[1~3]</sup>。通常认为,当偶联剂[硅烷,通式为 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ ]与高岭土作用时,硅烷中的水解基团( $-\text{OR}'$ )首先发生水解,然后与高岭石结构中的羟基发生缩合作用,形成氢键结合,从而使硅烷有机分子连接在高岭石填料表面。然而,煤系高岭土经煅烧后(煅烧温度 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ ),高岭石晶层间的羟基已完全脱去,在硅烷分子和高岭石之间赖以连接的“桥梁”已不复存在,那么煅烧高岭土与非煅烧高岭土的表面改性机理是否一样呢?当然,也有人认为硅烷分子还可以与煅烧高岭土表面裸露出的Si-O或Al-O活性基团联结<sup>[4]</sup>,但尚无实验证实。前人关于矿物表面改性机理的研究多采用红外光谱技术<sup>[4~5]</sup>,如果在改性后矿物的红外光谱曲线上出现有机基团(例如: $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_3$ 等)吸收峰,即认为有机分子已偶联到矿物表面,但实际上这种现象并不能有效判断有机改性剂分子是否真正偶联到矿物表面。为此,笔者采用旋转魔角核磁共振(MAS NMR)实验技术进行研究,并取得良好效果。众所周知,当磁场的磁力线通过原子核的时候,受到核外围电子的排斥,外围电子起到对抗磁场的作用,称为屏蔽作用。屏蔽作用与核外电子的密度有关,不同化学环境的质子,核磁共振信号将出现在不同的地方。如果改性剂分子与矿物结构中某一原子发生化学键合,那么这一原子中质子周围的电荷密度也即化学

① 本文得到煤炭部一般项目基金资助  
第一作者简介 杨晓杰,生于1968年,博士,应用粘土矿物学专业。  
收稿日期 1997-09-17,改回日期 1997-12-01

环境必将发生改变,从而会产生核磁信号的变化。这就是笔者利用核磁共振技术研究矿物表面改性机理的出发点所在。

## 1 实验原料和实验方法

实验原料选自山西省平鲁区二叠纪煤系山西组4煤夹矸高岭岩,高岭石含量大于95%。岩石经超细气流磨粉碎至1250目,然后在950℃温度条件下煅烧12小时,即得到煅烧高岭土原料,白度达86%。

作者采用硅烷作为改性剂(即偶联剂),按一定的配方和工艺使硅烷与煅烧高岭土发生偶联反应,得到表面改性产品。改性后的产品放入蒸馏水中,几乎100%漂浮于水面,如同“油膜”一般,说明煅烧高岭土已由亲水疏油变为亲油疏水,由此说明表面改性已获成功。

作者对改性前后的煅烧高岭土分别进行 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 旋转魔角核磁共振(MAS NMR)研究。实验采用西德BRUKER公司出品的AM300NMR仪。 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR为78.2MHz, 7Tesla,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 为外标,脉冲延迟0.1S; $^{29}\text{Si}$  MAS NMR为59.6MHz, 7Tesla, TMS为外标,脉冲延迟5S。固体样品管转速3kHz,样品量约300mg。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 改性前煅烧高岭土 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 的MAS NMR特征

高岭石是1:1型含水层状硅酸盐矿物,其晶体由一层Si-O四面体和一层Al-O八面体沿c轴交错叠置而成,八面体中含有羟基。在950℃条件下煅烧以后,结构破坏,脱去羟基,变为非晶质或半晶质的偏高岭石。煅烧前高岭石的 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 的化学位移分别为 $-90 \times 10^{-6}$ 和 $0 \times 10^{-6}$ (图1a),并且峰形尖锐对称,说明矿物晶体呈现高度有序状态。煅烧后偏高岭石(图1b) $^{29}\text{Si}$ 化学位移移至 $-106 \times 10^{-6}$ 处,呈现无定形的 $\text{SiO}_2$ 特征,而 $^{27}\text{Al}$ 化学位移变为 $5.44 \times 10^{-6}$ 和 $65.69 \times 10^{-6}$ ,前者为六次配位的Al,后者为四次配位的Al<sup>[6]</sup>。偏高岭石的 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 谱峰呈宽阔而不对称,说明其结构变成无序状态。

### 2.2 改性后煅烧高岭土的 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR特征

目前国内外尚无关于改性高岭土的核磁共振谱学研究的报道。作者基于以下的想法,首次对改性煅烧高岭土进行了核磁共振谱学研究,即:煅烧高岭土经有机化学表面改性后,由于有机化合物分子与偏高岭石颗粒表面的硅或铝离子发生键合作用,从而使发生键合作用的离子周围的化学环境发生改变,在核磁共振图谱上必然表现为 $^{29}\text{Si}$ 或 $^{27}\text{Al}$ 的化学位移发生移动或变化,这样就为煅烧高岭土表面改性机理的阐述提供了有力的实验佐证。

对改性前后 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 的MAS NMR谱图进行对比(图1b、c、d、e),作者发现,改性前后 $^{29}\text{Si}$ 的 $-106 \times 10^{-6}$ 峰几乎没有发生变化,或变化甚微。而 $^{27}\text{Al}$ 的化学位移变化较大。改性前 $^{27}\text{Al}$ 的化学位移位于 $5.44 \times 10^{-6}$ (六次配位的Al)和 $65.69 \times 10^{-6}$ (四次配位的Al),改性后朝低场方向移动,分别位于 $3.80 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-6}$ 和 $54.6 \times 10^{-6} \sim 59.9 \times 10^{-6}$ 范围内。由此有力地证明,改性后Al离子周围的化学环境已发生明显变化,而Si离子周围的化学环境则没有发生变化。煅烧高岭土的表面改性过程是通过改性剂有机分子与Al离子的结合完成的。这一原理为煅烧高岭土的表面改性技术的改进和提高提供了科学依据,因而

具有重要的意义。

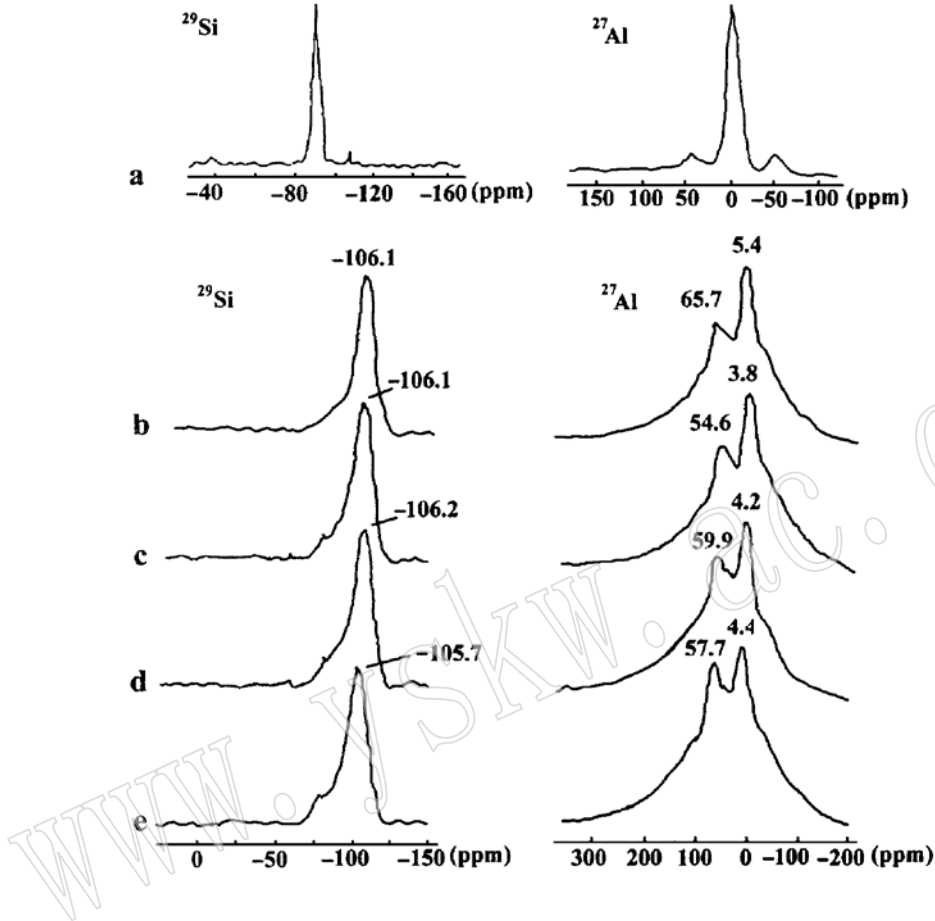


图1 高岭土的 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 图谱

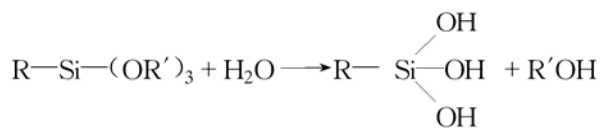
Fig. 1  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR diagram of kaolin

a—高岭石; b—偏高岭石(未改性煅烧高岭土); c、d、e—改性煅烧高岭土

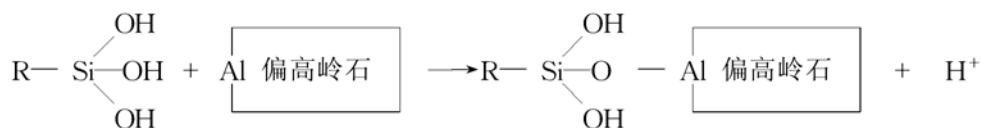
### 3 煅烧高岭土表面改性机理

上述研究表明,高岭土经过煅烧以后,由于高岭石层间羟基的脱去,其表面改性机理和过程与非煅烧高岭土大不一样。非煅烧高岭土表面改性主要是通过高岭石层间羟基与改性剂分子结合。而此项研究表明,煅烧高岭土在脱去羟基之后,主要是通过表面裸露的 Al 离子与有机改性剂分子发生结合,完成表面改性过程,其机理和反应过程如下:

(1) 硅烷偶联剂分子水解



(2) 偶联剂分子与偏高岭石表面的 Al 离子结合



偏高岭石表面改性后即被活化。改性煅烧高岭土用作塑料或橡胶填料后,其亲有机一端(-R基团)与塑料或橡胶有机大分子发生反应或相互缠绕结合,使偏高岭石颗粒完全分散融合在塑料或橡胶分子中。因此,经过表面改性处理,大大增强了无机矿物原料与有机填料之间的相容性。

## 参 考 文 献

- 1 郑水林. 粉体表面改性. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
- 2 黄美华. 矿物的表面改性和表面改性剂. 矿产保护与利用, 1991, (2): 34~38.
- 3 梁星宇, 周木英等. 橡胶工业手册(第三分册). 北京: 化学工业出版社, 1996.
- 4 贝逸翎, 黄继泰. 硅烷偶联剂对粘土表面改性研究. 华侨大学学报自然科学版, 1990, 11(3): 279~283.
- 5 李玲.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉表面改性的研究. 矿产保护与利用, 1991, (5): 31~33.
- 6 陈星彩, 沈 绥, 赵杏媛. 应用 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱研究粘土结构. 石油勘探与开发, 1996, 23(4): 70~74.

## A Study of Surface Modification Mechanism of Fired Kaolin by MAS NMR

Yang Xiaojie    Liu Qinfu    Zhu Zaixing    Xu Hongliang  
(Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

**Key words:** fired kaolin; surface modification; MAS NMR

### Abstract

The surface modification of minerals has been studied by infrared spectrum (IR) before. It is usually suggested that surface modification is completed if the organic group absorption, such as  $-\text{CH}_2$  or  $-\text{CH}_3$ , appears in the IR spectrum of modified samples. Nevertheless, this method only tells us that the coupling agent exist in the samples, but fails to tell us whether the coupling agent molecules are really linked to the ions on the surface of the minerals or not. This paper tries to study the surface modification of fired kaolin by using MAS NMR on the basis of the following consideration: if the ions on the surface of minerals are linked with the coupling agent molecules, it can result in the change of such chemical environments around the ions as charge density, which can be detected by MAS NMR technique.

The sample from the tonsteins in the coal-bearing strata where the kaolinite content is up  
(下转第 274 页)

---

(上接第 269 页)

to 90% is ground to 1250 mesh and fired in an oven at 950°C for 12 hours. The fired kaolin is modified by silane coupling agent under a certain program.

The comparative study on the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of modified and unmodified fired kaolin shows that the chemical shift of  $-106 \times 10^{-6}$  of  $^{29}\text{Si}$  is unchanged between modified and unmodified samples, but  $^{27}\text{Al}$  changes obviously. The chemical shift of  $5.44 \times 10^{-6}$  and  $65.69 \times 10^{-6}$  of  $^{27}\text{Al}$  in unmodified samples are separately shifted to  $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-6}$  and  $54.6 \times 10^{-6} \sim 59.9 \times 10^{-6}$  after modification. This result shows that the modification is completed by linking Al on the surface of fired kaolin with the silane coupling agent molecules.