

新型介孔载体载体用于 ziegler-natta 催化剂的研究

周星江

(水城县应急管理局 贵州 水城 553600)

摘要: 本论文受到碳酸钙仿生矿化思想启发,仿造碳酸钙制备,利用液相沉积矿化法制备碳酸镁。通过改变反应溶液的浓度、时间、体积、搅拌速度、模板剂和添加剂,有目的性的改变碳酸镁成核和结晶,同时通过扫描电镜(SEM)、BET 和热重分析法(TG)等测试手段对产品结构和形貌进行表征,最后结果表明溶液的浓度、时间、体积、搅拌速度、模板剂和添加剂都会对碳酸镁结晶过程产生影响,导致碳酸镁结构外貌改变。

关键词: 仿生; 矿化; 碳酸镁

引言

镁在地壳中储量丰富,它的元素丰度位居第八位,而在海水中的储量也为第三位。镁以菱镁矿为主,其他的含镁天然矿物资源还包括水菱镁石、水镁石、石棉尾矿以及硼泥等固体矿物。镁盐在现实生活中有着不可替代的作用,如氧化镁、碳酸镁、硅酸镁、磷酸镁、硫酸镁、氢氧化镁、氯化镁、镁砂及氟化镁等都是生活、工业必需品,这些镁盐在材料加工、食品加工、环境保护及医疗卫生等领域都有着广泛的应用。

2008年6月曾艳对碳纳米管进行改性研究。将其在其端口处修饰具有诱导活性的基团进行改性,改性前后的碳纳米管分别作为诱导矿化的基质,制备了碳纳米管/羟基磷灰石复合材料。然后使用SEM和TEM的超微结构分析和FTIR技术,对碳纳米管为基质进行诱导矿化得到碳纳米管/羟基磷灰石复合材料进行形貌及结构分析。研究发现:在单壁碳纳米管(SWNT)端口处修饰(POOH)-基团对钙离子具有强螯合作用,改性后的SWNT具有更好的HAP诱导能力。

二 实验

2.1 碳酸盐的制备

2.1.1 CaCO₃制备;

(1)用两个烧杯分别量取 15ml 1mol/LCaCl₂ 溶液和 15ml 1mol/LNa₂CO₃的溶液,

(2)将 Na₂CO₃溶液置于搅拌器上,打开搅拌器调节好搅拌速度使 Na₂CO₃溶液搅拌,将 CaCl₂溶液倒入 Na₂CO₃溶液中并按下秒表计时,1分钟后停止搅拌,静置反应 15 分钟。

(3)取 4 支 10 ml 的离心试管,用 1000 μm—5000 μm 的移液枪将反应液体均匀转移离心管,在 4000r/min 下离心 5 分钟。

(4)将离心管取出倒掉上层清液,加入 5ml 去离子水进行洗涤,然后进行 5 分钟 4000r/min 离心。

(5)将步骤(4)重复一次,取出离心管,倒掉上层清液,用适量丙酮溶液将沉淀溶解,倒入已经准备好的培养皿中,贴上标签,自然风干。

2.1.2 MgCO₃制备;

MgCO₃制备如 3.1 制备一样,只需将 15ml 1mol/LCaCl₂溶液和 15ml 1mol/L

MgCl₂溶液即可。

2.2 改变反应条件

2.2.1 改变反应的时间

重复 3.1 实验将静置时间改为 10min、5min、0min。

2.2.2 改变反应容溶液的体积

2.2.2.1 30ml 体积反应

用两个烧杯分别量取 30ml 0.33mol/LCaCl₂ 溶液和 30ml 0.33 mol/L Na₂CO₃的溶液,重复 3.1 实验步骤,

2.2.2.2 45ml 体积反应

重复 4.2.1 步骤将体积改为 45ml。

2.2.3 碳酸钙镁混合盐制备

(1)配置浓度为 15ml、1mol/L 的 CaCl₂ 与 MgCl₂ 的混合溶液,比例为 CaCl₂ : MgCl₂=4: 1。

(2)将 15ml 的混合溶液倒入放置于搅拌器上 15ml 1mol/L 的 Na₂CO₃溶液中搅拌反应,按下秒表计时,1分钟后停止搅拌,静置反应 15 分钟。

(3)取 4 支 10 ml 的离心试管,用 1000 μm—5000 μm 的移液枪将反应液体均匀转移离心管,在 4000r/min 下离心 5 分钟。

(4)将离心管取出倒掉上层清液,加入 5ml 去离子水进行洗涤,然后进行 5 分钟 4000r/min 离心。

(5)将步骤(5)重复一次,然后取出离心管,倒掉上层清液,用适量丙酮溶液将沉淀溶解,倒入已经准备好的培养皿中,贴上标签,自然风干。

(6)按混合溶液 CaCl₂ : MgCl₂=4: 1 的反应步骤所示,进行五组实验,混合溶液 CaCl₂ : MgCl₂分别为 2: 1, 3: 2, 2: 3, 1: 2, 1: 4。

2.2.4 优化离子比例

如 4.3 制备过程,将 CaCl₂ 与 MgCl₂ 溶液的浓度改为 0.5mol/L、0.33mol/L、0.2mol/L、0.1mol/L。

2.3 以 CaCO₃为模板制备 MgCO₃

用两个烧杯分别量取 15ml 1.0mol/LMgCl₂ 溶液和 15ml 1.0mol/L Na₂CO₃的溶液,在 Na₂CO₃的溶液加入 0.070gCaCO₃ 固体,代替 3.1 (1)。重复 3.1 实验。

2.4.1 PSS

用烧杯量取 15ml 1.0mol/LMgCl₂ 和 CaCl₂ 的混合溶液(Ca:Mg=2:1)和 15ml 1.0mol/LNa₂CO₃的溶液,在混合溶液中加入 10ml、5mg/ml 的 PSS。重复 3.1 实验。将混合溶液和 Na₂CO₃ 的溶液的浓度改为 0.5mol/L、0.33mol/L、0.2mol/L、0.1mol/L,重复实验。

2.5.2 海藻酸钠

在 Na₂CO₃溶液中加入 10ml、1mg/ml 的海藻酸钠,重复 7.1 实验。

2.5.3 羧甲基壳聚糖

在 Na₂CO₃溶液中加入 10ml、1mg/ml 的羧甲基壳聚糖,重复 7.1 实验。

2.6 表征分析

2.6.1 表征

本实验使先用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征反应产物的形貌和尺寸。用 SEM 附带的 X 射线能谱仪(EDS)分析产物的元素组成以及氧元素和钛元素的原子百分比。用 TEM 附带的选区电子衍射分析(SAED)表征反应产物的晶型。然后在用热重分析和比表面积与孔径分析对产品逐步进行分析。

三 结果与讨论

3.3.10 聚合反应时间对丙烯均聚物孔结构的影响

下表 3-8 所示数据为聚合反应时间对聚合产物孔结构的影响。从表中数据我们可以看出:聚合反应时间越长,所得产物的孔容、比表面积、孔隙率、孔径越小。究其原因可能是催化剂活性随着聚合时间增长而降低,生成的产物破裂程度减弱,丙烯单体向孔内传递,直到将孔隙填满,造成表中数据所显示的规律。

结论

(1)在不添加模板剂的情况下,最终只能获得棒状碳酸镁晶体。反应中,无机盐浓度、搅拌速度、生长时间等均对碳酸镁形貌产生影响。

(2)如果以氯化钙/氯化镁混合溶液与碳酸钠反应,则可获得钙镁混合碳酸盐。钙比例越高,混合碳酸盐球形度越好。

(3)添加聚苯乙烯磺酸钠、海藻酸钠、羧甲基壳聚糖等生物大分子作为模板剂,碳酸镁的形貌发生较大变化,体现出明显的生物矿化特征。

(4)挑选球形度较好的碳酸镁作为载体,可制得 Ziegler-Natta 催化剂,催化丙烯聚合。催化剂的活性随温度升高而增加、随 Al/Ti 摩尔比的增加先增后减、随氢气的用量先上升后下降。

参考文献

[1]欧阳健明.生物仿生矿化的基质调控及其仿生应用[M].化学工业出版社,2006-3-1,23(4)。

[2]胡志国.仿生矿化的研究_文石型碳酸钙的合成[J].1996(3)。