

蒙脱土负载引发剂的制备及活性研究

马建中, 鄂涛, 鲍艳

(陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 将引发剂过硫酸钾(KPS)、过硫酸铵(APS)和偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA)负载到蒙脱土(MMT)片层上制得负载型引发剂 MMT-X-1 和 MMT-X-2, 对 3 种 MMT-X-2 型负载引发剂的活性进行对比, 优化了 MMT-KPS-1 的制备工艺。KPS、APS 和 AIBA 进入 MMT 的片层间, 负载引发剂中 MMT 所占比例较大时, 削弱引发剂的活性; MMT 在适当的比例下, 引发剂的活性有所提高, 蒙脱土片层对 KPS 的活性削弱较少; 当 MMT 和 KPS 的质量比为 1:1, 插层时间为 1 h 时, KPS 负载到 MMT 层间的量最大, 活性较高。

关键词: 负载型引发剂; 蒙脱土; 引发剂

中图分类号: TQ426.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0062-04

Study on preparation and activity of MMT-supported initiator

MA Jian-zhong, E Tao, BAO Yan

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Supported initiators (MMT-X-1 and MMT-X-2) are synthesized by initiators molecules intercalating the galleries of montmorillonite (MMT). The activity of supported initiators of three kinds of MMT-X-2 are compared, and the process of preparing MMT-KPS-1 is optimized. The results indicate the successful intercalation of initiations in the galleries of MMT layer and the larger proportion of MMT in supported initiator, the weaker activity of initiators. On the condition of the proper proportion of MMT in supported initiator, the activity of initiators increases, and the activity decrease of KPS caused by layers of MMT is less. When the dosages of MMT and KPS are the same, the time of intercalation process is 1 h, the loading amount of KPS and activity of MMT-KPS-1 will be the biggest.

Key words: supported initiator; montmorillonite (MMT); initiator

天然蒙脱土是一种层状含水铝硅酸盐的矿物, 主要成分为氧化硅和氧化铝, 晶层之间以范德华力结合, 键能较弱, 易解离, 具有良好的膨胀性、阳离子交换性、吸水性、触变性、粘结性、吸附性等, 是一种良好的载体^[1-5]。笔者尝试分别将过硫酸钾(KPS)、过硫酸铵(APS)和偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA)3种引发剂负载到蒙脱土层间, 制备负载引发剂。对负载引发剂的活性进行比较, 筛选出活性较高的负载引发剂, 对其制备工艺进行优化, 制备出水溶性负载型引发剂。

1 实验部分

1.1 主要原料

钠基蒙脱土(Na-MMT), 工业品, 河北张家口市清河化工厂; 甲基丙烯酸(MAA), 化学纯, 天津市化学试剂研究所; KPS、APS, 分析纯, 天津市禹明化学

试剂厂; AIBA, 分析纯, 北京百灵威化学技术有限公司。

1.2 负载型引发剂的制备

称取一定质量 Na-MMT, 分散在 100 mL 去离子水中, 恒温 30℃ 下搅拌一定时间, 静置过夜。于次日在一定温度下, 加入一定质量的引发剂, 充分搅拌, 经超声波处理后得到 2 份平行溶液。一份在真空烘箱中低温干燥, 所得粉末称为负载型引发剂-1 (MMT-X-1); 另一份在离心机中高速离心沉淀, 采用去离子水多次洗涤和离心后, 将最终所得沉淀在真空烘箱中低温干燥至恒重, 所得粉末称之为负载型引发剂-2 (MMT-X-2)。

1.3 测试方法

采用日本理学 D/max 2200PC 型 X-射线衍射仪测定试样的层间距; 采用德国耐驰公司 (Netzsch) 综合热分析仪对 MMT 和 MMT-X-2 分别进行热分析

收稿日期: 2008-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50573047)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (2004070801) 及陕西科技大学科研创新团队建设项目 (SUST-A03) 的联合资助

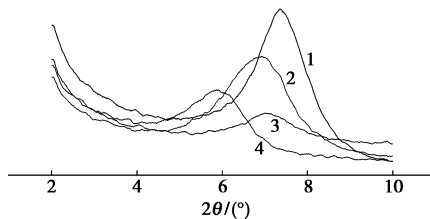
作者简介: 马建中 (1960-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子助剂 (皮革化学品) 的合成理论与作用机理和无机-有机杂化纳米材料的研究, majz@sust.edu.cn。

(DTA)和热重(TG)分析;采用重量法对蒙脱土的负载量进行测定;采用甲基丙烯酸的均聚反应作为引发剂活性测定的探针反应,以重量法测定聚合反应的单体转化率来反映引发剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 负载引发剂的表征

对离心处理过的负载引发剂 MMT-X-2 进行表征,在 XRD 谱图中 d_{001} 面峰反映了 MMT 层间距的大小。根据 Bragg 方程 $\lambda = 2d\sin\theta$,若 MMT 的层间距变大, 2θ 减小,反之亦然。由图 1 可见,MMT-KPS-2、MMT-APS-2、MMT-AIBA-2 与 MMT 相比,其层间距从 Na-MMT 的 1.20000 nm 增加到 1.25462、1.23713、1.45727 nm,说明 3 种引发剂已分别进入到 MMT 的片层之间。

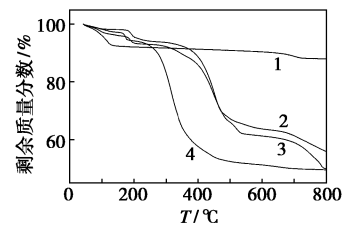


1—MMT;2—MMT-KPS-2;3—MMT-APS-2;
4—MMT-AIBA-2

图 1 蒙脱土和负载引发剂的 XRD 谱图

图 2 为 MMT 与 MMT-KPS-2、MMT-APS-2 和 MMT-AIBA-2 的 TG 表征。可以看出 3 种负载型引发剂的热分解曲线分为 3 个阶段,第一阶段

($< 130^\circ\text{C}$)为 MMT 层间水和吸附水的失重,第二阶段($130 \sim 650^\circ\text{C}$)为 MMT 层间引发剂分解造成的失重,第三阶段($> 650^\circ\text{C}$)为 MMT 晶格水的失重。在第二阶段,MMT 几乎没有失重,而 3 种负载型引发剂的失重却主要集中在此阶段,这是由于 KPS、APS、AIBA 的分解造成的,通过热失重曲线计算得到 KPS、APS、AIBA 的负载量分别约为 0.5718(由于 KPS 中的 K^+ 不会挥发,残留在 MMT 层间,因此 KPS 的负载量是 K^+ 的残留量和热失重之和)、0.3676、0.5454 g/g(MMT),说明 3 种引发剂已经负载到蒙脱土片层中。



1—MMT;2—MMT-KPS-2;3—MMT-APS-2;
4—MMT-AIBA-2

图 2 蒙脱土和负载引发剂的 TG 曲线

由图 3 可见,随着温度的升高,第二阶段($120 \sim 650^\circ\text{C}$)MMT-X-2 的曲线存在一个明显的放热峰,而 MMT 曲线基本没有变化,MMT-X-2 中的引发剂发生分解,释放大量的热,最终 MMT-KPS-2、MMT-APS-2 和 MMT-AIBA-2 放热的峰面积分别为 740.7、104.1、585.96 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ 。这说明引发剂已负载到 MMT 层间。

(上接第 61 页)

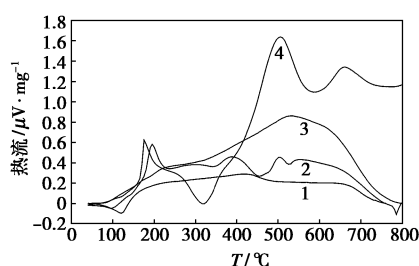
效果好的优点。溶剂用量是影响脱油率的最主要因素,温度和洗涤时间对脱油率的影响较小,在洗脱 20 min 后,土壤中的油份在溶剂中的脱附过程基本达到了平衡。石油污染土壤在洗脱一次后,脱油率可以达到 95% 左右,再次洗脱后脱油率可达到 98%。

参考文献

- [1] 陆秀君,郭书海,孙清,等.石油污染土壤的修复技术研究现状及展望[J].沈阳农业大学学报,2003,34(1):63-67.
- [2] 苏增建,李敏,王颖.土壤石油污染的生物修复原理及研究进展[J].安徽农业科学,2007,35(6):1742-1744.
- [3] Tonangi S K, George G. Acetone extraction of 2,4-DNT from contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology, 1999, 16: 1-6.
- [4] Silva A, Delerue-Matos C, Fiuza A. Use of solvent extraction to remedi-

ate soils contaminated with hydrocarbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B124: 224-229.

- [5] Khodadoust A P, Suidan M T, Acheson C A. Remediation of soils contaminated with wood preserving wastes: crosscurrent and countercurrent solvent washing[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 64: 167-179.
- [6] 刘晓艳,毛国成,戴春雷,等.土壤中石油类有机污染物检测方法研究进展[J].中国环境监测,2006,22(2):75-80.
- [7] GB/T 16488—1996.水质 石油类和动植物油油的测定 红外光度法[S].
- [8] US EPA. Method 1664, Revision A: *n*-hexane extractable material (HEM; Oil and Grease) and silica gel treated *n*-hexane extractable material (SGT-HEM; Non-polar Material) by extraction and gravimetry [M]. Washington, DC: EPA 821/R-98-002, 1999.
- [9] 邱江.重量法测定油砂中矿物油的含量[J].辽宁化工,2006,35(7):421-423.
- [10] US EPA. Method 3550B, Ultrasonic extraction [CP/CD]. Washington, DC: On CD-ROM Version 2, 1996. ■



1—MMT; 2—MMT-KPS-2; 3—MMT-APS-2;
4—MMT-AIBA-2

图 3 蒙脱土和负载引发剂的 DTA 曲线

2.2 负载引发剂的活性

从表 1 可知当引发剂和 MMT-X-2 中的 X 用量都相同即为 0.5 g 时, MMT-KPS-2、MMT-APS-2 和 MMT-AIBA-2 的引发活性较 KPS、APS、AIBA 分别下降了 28.95%、34.75% 和 47.46%, 这是由于当引发剂负载进入蒙脱土片层后, 蒙脱土片层对单体聚合有一定的阻聚作用, 因此 3 种 MMT-X-2 的活性均有所下降, 其中 KPS 活性下降最少。

表 1 单独引发剂与 MMT-X-2 的活性

引发剂	引发剂用量/ g	MMT-X-2 中 X 的量/g	单体转化率/ %
KPS	0.5	—	82.37
APS	0.5	—	68.31
AIBA	0.5	—	92.93
MMT-KPS-2	—	0.5	53.42
MMT-APS-2	—	0.5	33.56
MMT-AIBA-2	—	0.5	45.47

前面的实验结果表明, KPS、APS、AIBA 都已进入 MMT 片层中, KPS 的负载量最大, MMT 对三种 MMT-X-2 的活性均有削弱, 其中对 MMT-KPS-2 的活性削弱较少, 故后续实验将以负载 KPS 作为主要考察对象。

2.3 KPS 及 KPS 负载型引发剂的活性

实验得出, 在所含 KPS 量相同的条件下 (KPS 质量 0.50 g), KPS 与 MMT-KPS-1 和 MMT-KPS-2 的单体转化率分别是 82.37%、73.23%、53.42%, 可见 KPS 的引发活性最高, MMT-KPS-1 次之, MMT-KPS-2 最小。MMT 的用量直接影响了 MMT-KPS-1 和 MMT-KPS-2 的活性, 可能是由于 MMT 对单体聚合产生了阻聚作用, 减少了单体与 KPS 活性基点的

碰撞几率, 所以在 MMT 比例较大时, MMT-KPS-1 比 MMT-KPS-2 的活性高。

当固定引发剂用量为 0.50 g 时, 上述三者的单体转化率依次分别是 82.37%、95.12%、80.52%, MMT-KPS-1 的活性最高。因为 MMT-KPS-1 中 MMT 的层内外都含有 KPS, 层内外同时发生聚合反应, 随着层内反应的进行, MMT 层间距会增大, 当增大到一定程度时, 将有利于层外的聚合物插层到 MMT 层间, 可引起 MMT 片层结构的部分断裂和剥离, 而断裂和剥离后的片层重新堆积可导致比表面积增大, 进而增大了 MMT 片层上 KPS 活性基点与单体接触的比表面积, 这些作用的结果表现为 MMT-KPS-1 活性的提高。MMT-KPS-2 较 KPS 的活性略低, 主要由于 MMT 片层对单体聚合产生阻聚作用, 另外, 由于 MMT-KPS-2 中含有 KPS 的量相对较少, 这也限制了单体与引发剂活性基点的结合, 导致活性降低。

MMT-KPS 的用量对引发活性有较大影响, 这可能是由于 MMT 含量降低后, MMT 对单体聚合所产生的阻聚和吸附作用有所减弱, 使单体与 KPS 的活性基点的接触机会增加。由于 MMT-KPS-1 比 MMT-KPS-2 的活性高, 下面将对 MMT-KPS-1 的制备工艺进行单因素考察。

2.4 负载引发剂制备的单因素考察

图 4(a) 显示, 引发剂量较少时, 大部分 KPS 被吸附到 MMT 表面, 导致进入 MMT 层间的量较小; 随着 MMT 层外引发剂浓度的增加, 负载量呈递增趋势。当 KPS 的量为 2.0 g 时, KPS 的负载量达到最大。当 KPS 的量较大时, KPS 大量包裹在 MMT 层外, 对 MMT 产生了笼罩效应, 降低了 KPS 进入 MMT 层间的几率, 导致负载量降低。

由图 4(b) 可知, 随 KPS 用量的增加, MMT-KPS-1 的活性也随之增加, 当 KPS 为 2.0 g 时 MMT-KPS-1 的活性最大, 为 95.15%, 继续增加 KPS 到 2.5 g 时 MMT-KPS-1 的活性与 KPS 为 2.0 g 时的活性相差不大。

由图 4(c) 可知在 10 min 时 KPS 的负载量最小, 由于时间较短, MMT 层外的 KPS 还没有完全插层进入 MMT 层间, 当反应时间为 1 h 时, KPS 的负载量达到最大值, 时间继续加长, KPS 的负载量基本没有变化, 表明插层 1 h 时, MMT 与 KPS 即可达到离子交换平衡。

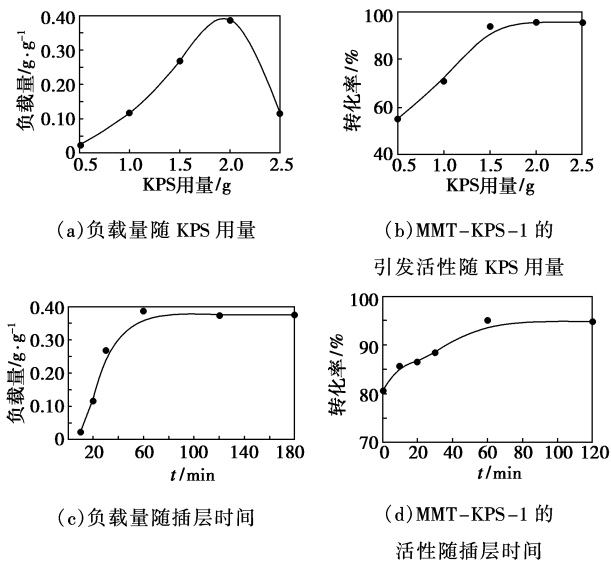


图4 制备工艺对负载引发剂的影响

从图4(d)可以看出随着插层时间的增加, MMT-KPS-1的活性呈现出先增加,继而保持不变的趋势,这表明随着MMT片层间负载KPS量的增加,引发剂的活性有所提高,当负载量不变时,活性基本不变。

3 结语

将3种引发剂KPS、APS和AIBA负载到蒙脱土

层间,制备负载引发剂。通过XRD、TG、DTA表征可知KPS、APS、AIBA存在于MMT的层间,其中KPS的负载量最大。MMT-KPS-2、MMT-APS-2和MMT-AIBA-2与KPS、APS、AIBA的活性相比,MMT-KPS-2的活性下降最少。并探讨了制备工艺对负载引发剂的影响。

参考文献

- [1] Beena T, Chintan D C, Raksh V J. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31: 16-28.
- [2] Ray S S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: Ingeneering the 21st century materials world[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 962-1079.
- [3] Öztöp B, Shahwan T. Modification of a montmorillonite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs⁺ ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295: 303-309.
- [4] Uthirakumar P, Kim Cheol-Ju, et al. Preparation and characterization of new difunctional cationic radical initiator-montmorillonite hybrids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, 247: 69-75.
- [5] Selvin R, Rajarajeswari G R, Roselin L S, et al. Catalytic decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 219: 125-129. ■

霍尼韦尔荣获自动化领域大奖

由中国自动化学会主办的“2008中国自动化产业世纪纪(CAIE)”活动日前落下帷幕并在北京举行了隆重的颁奖仪式,霍尼韦尔荣获自动化领域“十大年度企业”奖项,霍尼韦尔 Experion[®] Process Knowledge System在神华包头煤化工项目应用荣获“十大年度最具影响力工程项目”奖项,荣膺这一奖项,印证了霍尼韦尔帮助中国工业行业实现生产运营安全、可靠以及高效的承诺,同时也在工业节能与环保方面树立了典范。

霍尼韦尔过程控制部自2007年以来稳步发展、锐意进取,进行了一系列资源整合和调整,在重庆建立了新的全球工程服务中心并大力推广以Experion[®] PKS过程知识系统平台的诸多解决方案在关键行业中的应用,创新性的推出了OneWireless[™]无线解决方案,扩展产品与解决方案组合,同时加强对客户系统全生命周期管理服务与支持。

与此同时,霍尼韦尔将其自动化应用和丰富的行业专业经验结合并转化为统一的Experion PKS过程知识解决方案,并成功应用于全球首个煤制烯烃工业化装置工程——神华集团在内蒙古包头市煤制烯烃项目。这一总投资高达16亿美元的国际一流项目对化工流程的自动化

控制系统提出了国际一流标准的需求。基于MAV(自动化设备)保护伞协议,霍尼韦尔过程控制部为该项目提供新一代过程知识系统解决方案,实现了对新型煤化工工艺的控制、安全、信息利用的全面集成,为神华集团的能源业务多样化战略提供了有力支持。这一项目在诸多参选项目中脱颖而出,并在最终评选中,荣获“十大年度最具影响力工程项目”。

霍尼韦尔过程控制部亚太区总经理张达川先生表示:“神华煤化工项目的顺利实施对中国在能源综合利用方面具有战略性意义,面对石油天然气价格的日益增长,煤制化学品市场前景广阔。霍尼韦尔利用自身先进技术与成熟解决方案为全球首个煤制烯烃工业化装置工程保驾护航,充分显示了其对中国行业用户的重视以及对中国市场的承诺”。

中国自动化产业世纪纪(CAIE)是中国自动化领域最具影响力的年度盛会。旨在记录和评述中国自动化产业发展的每一步,表彰为其发展做出重要贡献的个人与企业,全面展示不断革新的自动化产品,透彻分析成功的行业解决方案与应用案例,至今已有4年历史。(王法)