(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119390077 A
(43)申请公布日 2025.02.07

(21)申请号 202510005556.8

(22)申请日 2025.01.03

(71)申请人 宁波大学
地址 315000 浙江省宁波市江北区风华路818号

(72)发明人 吴大朋

(74)专利代理机构 宁波甬致专利代理有限公司 33228
专利代理师 胡天人

(51)Int.Cl.
C01B 33/18(2006.01)
B82Y 40/00(2011.01)
B01J 20/283(2006.01)
B01J 20/28(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)

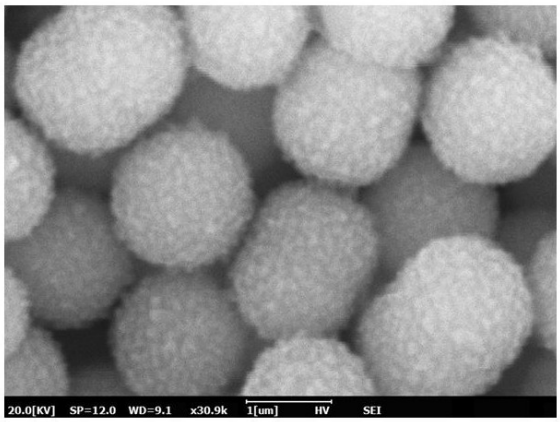
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种二氧化硅核壳微球及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种二氧化硅核壳微球及其制备方法,制备方法包括以下步骤:S1、以丙烯酰胺为原料,在二氧化硅实心微球的外表面聚合修饰设定厚度的聚丙烯酰胺凝胶层;S2、将步骤S1得到的微球分散在水溶液中,加入二胺基有机化合物,使聚丙烯酰胺凝胶层的部分酰胺键水解,形成聚有机胺凝胶层;S3、将步骤S2得到的微球分散在正硅酸酯溶液中,使正硅酸酯在聚有机胺凝胶层中水解,沉积二氧化硅纳米颗粒;S4、将步骤S3得到的微球高温煅烧,去除有机物,并交联二氧化硅纳米颗粒,得到二氧化硅核壳微球。本发明的制备方法可以精确控制壳层厚度和壳层孔隙率,并能提高整个核壳微球的机械强度。



CN 119390077 A

1.一种二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、以丙烯酰胺为原料,在二氧化硅实心微球的外表面聚合修饰设定厚度的聚丙烯酰胺凝胶层;

S2、将步骤S1得到的微球分散在水溶液中,加入二胺基有机化合物,使聚丙烯酰胺凝胶层的部分酰胺键水解,形成聚有机胺凝胶层;

S3、将步骤S2得到的微球分散在正硅酸酯溶液中,使正硅酸酯在聚有机胺凝胶层中水解,沉积二氧化硅纳米颗粒;

S4、将步骤S3得到的微球高温煅烧,去除有机物,并交联二氧化硅纳米颗粒,得到二氧化硅核壳微球。

2.根据权利要求1所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述聚丙烯酰胺凝胶层的制备方法选自原子转移自由基聚合、自由基聚合、可逆失活自由基聚合中的一种。

3.根据权利要求2所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述二氧化硅实心微球的直径为0.1~10μm,所述聚丙烯酰胺凝胶层的厚度为1~1000nm。

4.根据权利要求1所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述聚丙烯酰胺凝胶层的水解度为10%~90%。

5.根据权利要求1所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中所用的正硅酸酯与所述步骤S1中所用的丙烯酰胺的摩尔比为0.1~2.0:1。

6.根据权利要求1所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中,煅烧温度为300~1000℃,煅烧时间为0.5~48h。

7.根据权利要求1-6任一所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述二胺基有机化合物选自乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺中的一种或多种。

8.根据权利要求1-6任一所述的二氧化硅核壳微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述正硅酸酯选自正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸异丙酯中的一种或多种。

9.一种二氧化硅核壳微球,其特征在于,由如权利要求1-8任一所述的制备方法制得,包括实心二氧化硅核层和多孔二氧化硅壳层。

10.根据权利要求9所述的二氧化硅核壳微球,其特征在于,所述多孔二氧化硅壳层的孔隙率为10%~90%。

一种二氧化硅核壳微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及液相色谱分离材料技术领域,尤其涉及一种二氧化硅核壳微球及其制备方法。

背景技术

[0002] 核-壳型二氧化硅填料,也可以称为表面多孔二氧化硅填料,其由内部实心核结构和外部多孔壳结构组成,在上世纪60年代由Horvath等人首先提出。随后由于其特殊的结构,核-壳型二氧化硅微球迅速引起了研究人员的关注。Dupont、Merck和Waters公司首先研制出了Zipax、Perisorb、Corasil品牌的第一代核-壳式硅胶微球。2007年美国Advanced Material Technology有限公司研发出Halo色谱柱,填料是由1.7μm的实心核与0.5μm的多孔壳结合形成的2.7μm核-壳式二氧化硅微球。相对于同等直径的全多孔二氧化硅微球,多孔二氧化硅核壳微球可以缩短色谱分离过程中的分析物质在固定相中的传质距离,减小传质阻力,提高分离效率,分离效率可以提高一倍以上,色谱分离时间可以缩短一半以上。

[0003] 现有技术公开了多种核-壳型二氧化硅微球的制备方法,如利用脲醛树脂静电吸附硅胶纳米颗粒,然后进行高温煅烧制备核-壳型二氧化硅微球;专利CN201610655630.1采用两种不同碳支链长度的季胺盐为共模板剂,制备出具有较大放射性介孔结构的核壳微球;专利CN201810160294.2以二氧化硅聚合物核-壳复合微球为模板,通过溶胶-凝胶过程成功制备二氧化硅核壳微球。

[0004] 但现有制备方法存在以下问题:(1)壳层厚度可控性差,无论是脲醛树脂/硅胶纳米颗粒自组装方法,还是放射状介孔壳层方法,壳层的厚度都无法准确控制。(2)壳层机械强度差,脲醛树脂/硅胶纳米颗粒自组装方法的壳层中二氧化硅含量较低,导致机械强度不高,核-壳型二氧化硅在高压装填和后续高压分离时容易破碎。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的是开发一种新的核-壳型二氧化硅微球制备技术,能够精确控制壳层的厚度,同时提高微球整体机械强度。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供一种二氧化硅核壳微球的制备方法,包括以下步骤:

S1、以丙烯酰胺为原料,在二氧化硅实心微球的外表面聚合修饰设定厚度的聚丙烯酰胺凝胶层;

S2、将步骤S1得到的微球分散在水溶液中,加入二胺基有机化合物,使聚丙烯酰胺凝胶层的部分酰胺键水解,形成聚有机胺凝胶层;

S3、将步骤S2得到的微球分散在正硅酸酯溶液中,使正硅酸酯在聚有机胺凝胶层中水解,沉积二氧化硅纳米颗粒;

S4、将步骤S3得到的微球高温煅烧,去除有机物,并交联二氧化硅纳米颗粒,得到二氧化硅核壳微球。

[0007] 本发明的制备方法先在二氧化硅实心微球表面可控生长聚丙烯酰胺凝胶层,再水

解制备壳层,就可以精确控制壳层的厚度和孔隙率,另一方面,通过提高正硅酸酯的加入量,就可以增加壳层二氧化硅的含量,从而提高壳层机械强度。因此相对于现有技术,本发明的制备方法可以显著提高壳层厚度、壳层孔隙率控制的精确性,并提高整个核壳微球的机械强度。

[0008] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S1中,所述聚丙烯酰胺凝胶层的制备方法选自原子转移自由基聚合、自由基聚合、可逆失活自由基聚合中的一种,优选原子转移自由基聚合。

[0009] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S1中,所述二氧化硅实心微球的直径为0.1~10μm,所述聚丙烯酰胺凝胶层的厚度为1~1000nm。

[0010] 利用表面原子转移聚合生长,只需要定量控制丙烯酰胺单体和二氧化硅实心微球的加入量,就可以精确控制聚丙烯酰胺凝胶层的厚度。

[0011] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S2中,所述聚丙烯酰胺凝胶层的水解度为10%~90%。

[0012] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S3中所用的正硅酸酯与所述步骤S1中所用的丙烯酰胺的摩尔比为0.1~2.0:1。

[0013] 通过控制聚丙烯酰胺凝胶层的水解度及正硅酸酯的加入量,就可以控制二氧化硅纳米颗粒在凝胶层中的沉积量,最终控制壳层的孔隙率。

[0014] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S4中,煅烧温度为300~1000℃,煅烧时间为0.5~48h。选择合适的烧结温度和烧结时间,可以提高壳层机械强度。

[0015] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S2中,所述二胺基有机化合物选自乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺中的一种或多种。

[0016] 在优选或可选的实施方式中,所述步骤S3中,所述正硅酸酯选自正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸异丙酯中的一种或多种。

[0017] 本发明还提供一种二氧化硅核壳微球,由上述制备方法制得,包括实心二氧化硅核层和多孔二氧化硅壳层。优选地,所述多孔二氧化硅壳层的孔隙率为10%~90%。本发明的二氧化硅核壳微球具有壳层厚度、孔隙率精确可控,机械强度高的优点。

[0018] 综上,相对于现有技术,本发明具有如下的有益效果:

(1)壳层厚度精确可控:在二氧化硅实心微球表面可控生长凝胶层,然后通过水解制备壳层,只需控制聚丙烯酰胺凝胶层的厚度就可以控制多孔二氧化硅壳层的厚度。

[0019] (2)壳层孔隙率精确可控:通过控制正硅酸酯和修饰有聚有机胺凝胶层二氧化硅实心球的加入量,就可以控制二氧化硅纳米颗粒在凝胶层中的沉积量,最终控制壳层的孔隙率。

[0020] (3)壳层机械强度高:在合适的孔隙率范围内,通过提高正硅酸酯的加入量,就可以提高壳层二氧化硅的含量,从而提高壳层机械强度;通过选自合适的烧结温度和烧结时间,也可以提高壳层机械强度。

附图说明

[0021] 图1为实施例1中二氧化硅核壳微球的电镜图。

[0022] 图2为实施例2中二氧化硅核壳微球色谱柱反相色谱分离烷基苯的色谱图。

具体实施方式

[0023] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施例做详细的说明。需要说明的是,以下各实施例仅用于说明本发明的实施方法和典型参数,而不用于限定本发明所述的参数范围,由此引申出的合理变化,仍处于本发明权利要求的保护范围内。

[0024] 需要说明的是,在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0025] 本发明的具体实施方式提供一种二氧化硅核壳微球及其制备方法,以解决现有技术二氧化硅核壳微球壳层厚度可控性差、壳层机械强度差等问题。制备方法包括以下步骤:

S1、以丙烯酰胺为原料,在二氧化硅实心微球的外表面聚合修饰设定厚度的聚丙烯酰胺凝胶层。

[0026] 具体实施例中,聚丙烯酰胺凝胶层的制备方法选自原子转移自由基聚合、自由基聚合、可逆失活自由基聚合中的一种,优选原子转移自由基聚合。

[0027] 具体实施例中,选择二氧化硅实心微球的直径为0.1~10μm,利用表面原子转移聚合生长,只需要定量控制丙烯酰胺单体和二氧化硅实心微球的加入量,就可以精确控制聚丙烯酰胺凝胶层的厚度,聚丙烯酰胺凝胶层典型厚度为1~1000nm。

[0028] S2、将步骤S1得到的微球分散在水溶液中,加入二胺基有机化合物,使聚丙烯酰胺的部分酰胺键水解,形成聚有机胺凝胶层。

[0029] 具体实施例中,通过控制二胺基有机化合物的加入量与丙烯酰胺单体量的关系,就可以控制聚丙烯酰胺凝胶层的水解度。

[0030] 具体实施例中,二胺基有机化合物可选乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺等。水解温度控制在20~90℃,水解时间为1~24h。优选地,聚丙烯酰胺凝胶层的水解度为10%~90%。

[0031] S3、将步骤S2得到的微球分散在正硅酸酯溶液中,使正硅酸酯在凝胶层中水解,沉积二氧化硅纳米颗粒。

[0032] 通过控制正硅酸酯的加入量,就可以控制二氧化硅纳米颗粒在凝胶层中的沉积量,最终控制壳层的孔隙率。在合适的孔隙率范围内,通过提高正硅酸酯的加入量,就可以提高壳层二氧化硅的含量,从而提高壳层机械强度。具体实施例中,正硅酸酯与丙烯酰胺的摩尔比为0.1~2.0:1,优选0.4~1.0:1。

[0033] 具体实施例中,正硅酸酯可选正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸异丙酯等。水解在室温下进行,水解时间为1~24h,水解时间为1~100h,优选12~64h。

[0034] S4、将步骤S3得到的微球高温煅烧,去除有机物,并交联二氧化硅纳米颗粒,得到以多孔二氧化硅为壳层的二氧化硅核壳微球。

[0035] 具体实施例中,煅烧温度为300~1000℃,煅烧时间为0.5~48h。选择合适的烧结温度和烧结时间,可以提高壳层机械强度。

[0036] 采用上述方法制备二氧化硅核壳微球,包括实心二氧化硅核层和多孔二氧化硅壳层,其壳层厚度、孔隙率可控,多孔二氧化硅壳层的孔隙率典型范围为10%~90%,且壳层机械

强度高,能够承受高压,满足高压装填和高压分离的使用要求。

[0037] 以下通过具体实施例对本发明的技术方案和效果进行说明。

[0038] 实施例1

[0039] 制备核壳二氧化硅微球,过程如下:

(1)准备10mL 70%甲醇溶液中,加入1g (3-溴丙基)三乙氧基硅烷修饰的实心二氧化硅微球,其直径为1.5μm,加入0.2g丙烯酰胺,0.02g N,N-亚甲基双丙烯酰胺;氮气鼓泡半小时除氧;加入质量分数0.1%溴化亚铜和0.1%引发剂,密封室温反应24小时;收集产物,并用水洗净,50℃真空烘干,实心二氧化硅微球表面形成厚度为100nm的聚丙烯酰胺凝胶层。

[0040] (2)将步骤(1)得到的微球分散在水溶液中,用0.1M的盐酸将pH调到7;加入0.2mL 37%甲醛溶液,室温反应3h;然后加入0.6mL乙二胺并混匀,50℃反应12h,聚丙烯酰胺凝胶层的水解度为60%;将聚丙烯酰胺水解后的微球离心收集,用甲醇、水清洗至中性,在50℃真空烘干,得到修饰有聚丙烯有机胺凝胶层的二氧化硅微球。

[0041] (3)将步骤(2)得到的微球分散在10mL 60%乙醇溶液中,加入0.4mL正硅酸乙酯,在400r/min的机械搅拌下,密闭室温反应48h;收集正硅酸乙酯水解后的微球,用乙醇、水清洗至中性,在50℃真空烘干,得到凝胶层中沉积二氧化硅纳米颗粒的二氧化硅核壳微球。

[0042] (4)将步骤(3)得到的微球放入马弗炉中,以2℃/min的升温速度升温到600℃,维持6h,再缓慢降到室温,得到具有实心二氧化硅核层和多孔二氧化硅壳层的二氧化硅核壳微球。

[0043] 对本实施例制备的二氧化硅核壳微球进行电镜测试,结果如图1所示,其壳层厚度为100nm,孔隙率为60%,内核直径为1.5μm。

[0044] 对本实施例制备的二氧化硅核壳微球进行氮气吸附测试,微球的比表面积为50m^2/g,孔径为8.5nm。

[0045] 实施例2

[0046] 制备核壳二氧化硅微球液相色谱柱,过程如下:

(1)称取实施例1制备的二氧化硅核壳微球1g,用6M盐酸、纯水、乙醇依次冲洗,在真空烘箱中80℃干燥过夜。

[0047] (2)收集步骤(1)处理后的微球,加入20ml 5%浓度的十八烷基二甲基氯硅烷的甲苯溶液,并加入5ml吡啶,放入烘箱,100℃下反应12h。

[0048] (3)重复步骤(2)两次,收集产物,清洗、真空干燥,得到反相色谱固定相修饰的核壳二氧化硅微球。

[0049] (4)将步骤(3)得到的微球分散到甲醇中,采用匀浆法,压力为40MPa,填入2.1mm内径、50mm管长的不锈钢柱管内,得到反相色谱固定相修饰的核壳二氧化硅液相色谱柱。

[0050] 用实施例2制备的核壳二氧化硅液相色谱柱对五种烷基苯进行分离,分离条件:乙腈/水(65:35),流速0.2mL/min,检测波长210nm。分离结果如图2所示,5种化合物分别为甲苯(图中1)、乙苯(图中2)、丙苯(图中3)、丁苯(图中4)、戊苯(图中5)。色谱死时间约为1.5min,这些烷基苯小分子在核壳二氧化硅液相色谱柱上得到有效分离。

[0051] 实施例3

[0052] 制备核壳二氧化硅微球,过程如下:

(1)准备10mL 70%甲醇溶液中,加入1g (3-溴丙基)三乙氧基硅烷修饰的实心二氧

化硅微球,其直径为2μm,加入0.5g丙烯酰胺,0.05g N,N-亚甲基双丙烯酰胺;氮气鼓泡半小时除氧;加入质量分数0.1%溴化亚铜和0.1%引发剂,密封室温反应24小时;收集产物,并用水洗净,50℃真空烘干,实心二氧化硅微球表面形成厚度为180nm的聚丙烯酰胺凝胶层。

[0053] (2)将步骤(1)得到的微球分散在水溶液中,用0.1M的盐酸将pH调到7;加入0.2mL 37%甲醛溶液,室温反应3h;然后加入0.8mL乙二胺并混匀,50℃反应12h,聚丙烯酰胺凝胶层的水解度为40%;将聚丙烯酰胺水解后的微球离心收集,用甲醇、水清洗至中性,在50℃真空烘干,得到修饰有聚有机胺凝胶层的二氧化硅微球。

[0054] (3)将步骤(2)得到的微球分散在10mL 60%乙醇溶液中,加入0.8mL正硅酸乙酯,在400r/min的机械搅拌下,密闭室温反应48h;收集正硅酸乙酯水解后的微球,用乙醇、水清洗至中性,在50℃真空烘干,得到凝胶层中沉积二氧化硅纳米颗粒的二氧化硅核壳微球。

[0055] (4)将步骤(3)得到的微球放入马弗炉中,以2℃/min的升温速度升温到800℃,维持4h,再缓慢降到室温,得到具有实心二氧化硅核层和多孔二氧化硅壳层的二氧化硅核壳微球。

[0056] 对本实施例制备的二氧化硅核壳微球进行电镜测试,其壳层厚度为180nm,孔隙率为40%,内核直径为2μm。

[0057] 实施例4

[0058] 制备核壳二氧化硅微球液相色谱柱,过程如下:

(1)称取实施例3制备的二氧化硅核壳微球1g,用6M盐酸、纯水、乙醇依次冲洗,在真空烘箱中80℃干燥过夜。

[0059] (2)收集步骤(1)处理后的微球,加入20ml 5%浓度的十八烷基二甲基氯硅烷的甲苯溶液,并加入5ml吡啶,放入烘箱,100℃下反应12h。

[0060] (3)重复步骤(2)两次,收集产物,清洗、真空干燥,得到反相色谱固定相修饰的核壳二氧化硅微球。

[0061] (4)将步骤(3)得到的微球分散到甲醇中,采用匀浆法,压力为40MPa,填入2.1mm内径、50mm管长的不锈钢柱管内,得到反相色谱固定相修饰的核壳二氧化硅液相色谱柱。

[0062] 用实施例4制备的核壳二氧化硅液相色谱柱对甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、戊苯五种烷基苯进行分离,分离条件:乙腈/水(65:35),流速0.2mL/min,检测波长210nm。色谱死时间约为1.6 min,烷基苯小分子在核壳二氧化硅液相色谱柱上得到有效分离。

[0063] 虽然本发明披露如上,但本发明并非限定于此。任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,均可作各种更动与修改,因此本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。

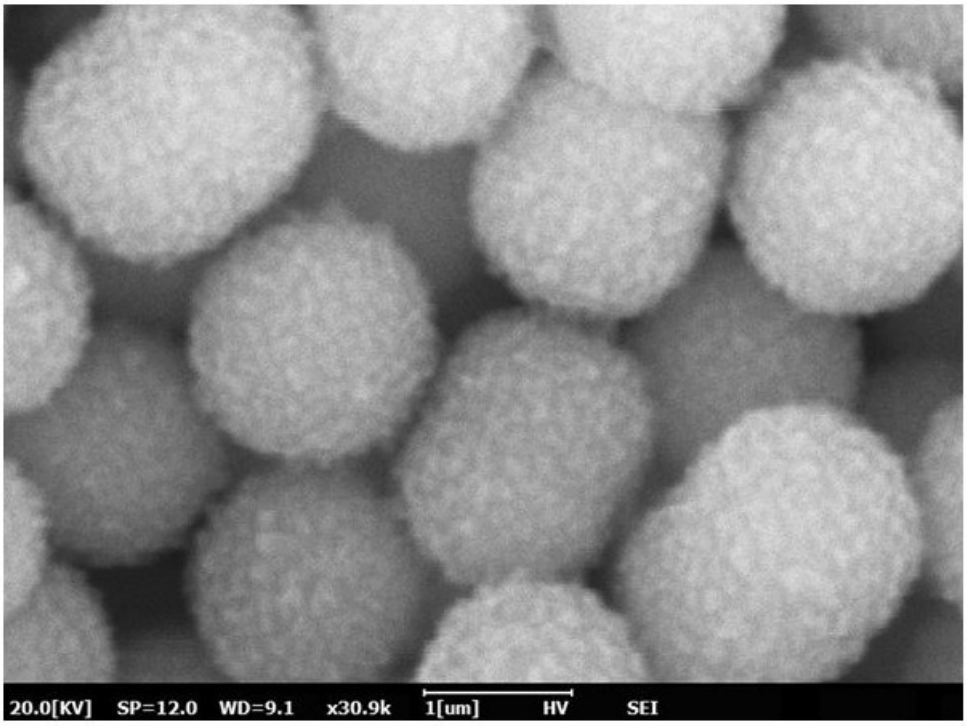

20.0[KV] SP=12.0 WD=9.1 x30.9k 1[um] HV SEI

图 1

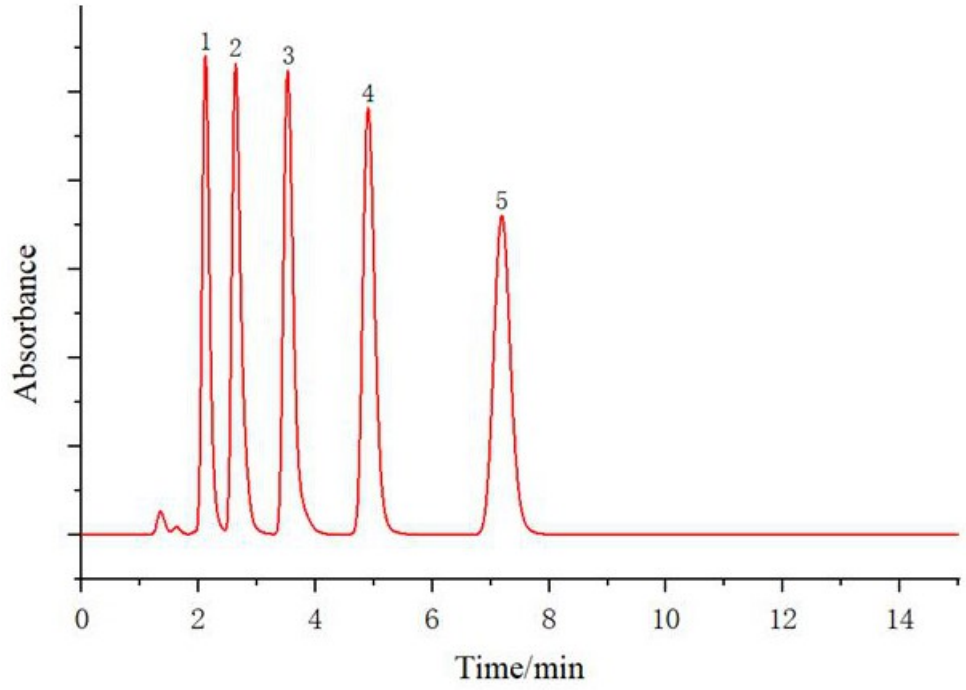

1
2
3
4
5
Absorbance
0
2
4
6
8
10
12
14
Time/min

图 2