



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101513607 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200910096189.8

(22) 申请日 2009.02.19

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市玉古路 20 号

(72) 发明人 钟莺莺 朱岩

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 盛辉地

(51) Int. Cl.

B01J 20/281 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20050272611 A1, 2005.12.08, [0016]-[0026] 段.

CN 1410454 A, 2003.04.16, 实施例.

CN 1927899 A, 2007.03.14, 实施例 1-5.

E. Unsal, et al. Monodisperse-porous particles with different polarities by "modified seeded polymerization" and their use as chromatographic packing in HPLC. 《Reactive & Functional Polymers》. 2004, 第 61 卷 353-368.

审查员 孙思

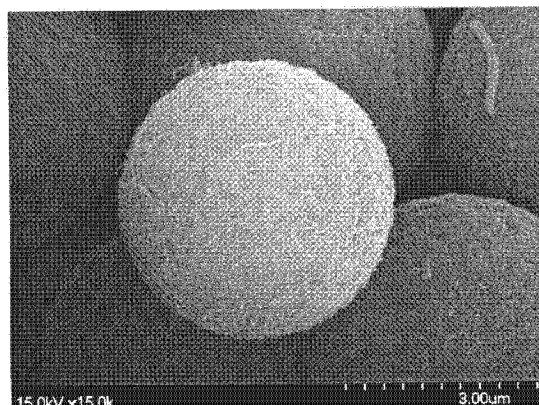
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,是以聚苯乙烯-二乙烯基苯和碳纳米管为基质,采用分散聚合法制备得到单分散性的线性聚苯乙烯微球种子,将种子活化后,采用单步种子溶胀法,合成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球,抽提除去致孔剂,得到的色谱填料,用均匀法装柱。该方法制备的填料粒度均匀无需筛分,硬度较传统的聚合物色谱填料有了较大增强,能够承受更大压力,适用于新兴的 UPLC。制备得到的聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管液相色谱柱能够长期稳定地应用于离子对色谱,较好地实现十多种有机酸的同时分离。



1. 一种聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,其特征是:以聚苯乙烯-二乙烯基苯和碳纳米管为基质,采用分散聚合法制备得到单分散的线性聚苯乙烯微球种子,将种子活化后,采用单步种子溶胀法,合成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球,抽提除去致孔剂,得到的色谱填料,用均匀法装柱,制备步骤为:

a. 采用分散聚合法合成单分散的线性聚苯乙烯微球种子

以苯乙烯为单体,聚乙烯吡咯烷酮作为稳定剂,偶氮二异丁腈为引发剂,在乙醇和水的混合反应介质中通过自由基聚合生成单分散的线性聚苯乙烯微球种子,种子粒径在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间,粒径均匀,无需分级;

b. 采用单步种子溶胀法合成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球

在合成的单分散线性聚苯乙烯微球上加入邻苯二甲酸二丁酯将种子活化,随后再加入单体苯乙烯,交联剂二乙烯基苯,无机基质碳纳米管,乳化剂十二烷基硫酸钠,稳定剂聚乙烯醇,引发剂过氧化苯甲酰和致孔剂甲苯进行溶胀;而后加热引发反应使单体聚合,制备得到单分散的聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球,制备的小球需要经过甲苯抽提除去致孔剂,得到聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合色谱填料;用甲醇,水洗净,匀浆法装柱。

2. 根据权利要求1所述聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,其特征是:单分散的线性聚苯乙烯微球种子合成过程中,单体苯乙烯的浓度为总量的 $5 \sim 30\% \text{ m/m}$,稳定剂聚乙烯吡咯烷酮用量为反应介质的 $0.5 \sim 4\% \text{ m/v}$,引发剂偶氮二异丁腈用量为单体用量的 $1 \sim 5\% \text{ m/m}$,反应介质为乙醇水溶液,浓度为 $75 \sim$ 小于 $100\% \text{ v/v}$,反应温度 $40 \sim 85^\circ\text{C}$,搅拌速度在 $100 \sim 400$ 转/分钟,反应时间 $8 \sim 24$ 小时。

3. 根据权利要求1所述聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,其特征是:单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球颗粒的制备中,单体苯乙烯浓度为总有机相的 $10 \sim 20\% \text{ m/m}$,通过调节交联剂二乙烯基苯的用量使复合微球的交联度变化范围为 $10 \sim 75\% \text{ m/m}$,碳纳米管的含量占单体的 $0.01 \sim 3\% \text{ m/m}$,乳化剂十二烷基硫酸钠用量占总有机相的 $2 \sim 4\% \text{ m/m}$,稳定剂聚乙烯醇用量为总量的 $0.5 \sim 5\% \text{ m/m}$,引发剂过氧化苯甲酰用量为单体用量的 $0.4 \sim 1.5\% \text{ m/m}$,致孔剂甲苯用量为总有机相的 $20 \sim 70\% \text{ m/m}$,溶胀比为 $10 \sim 70$ 倍,乳化温度为 $20 \sim 35^\circ\text{C}$,反应温度 $60 \sim 85^\circ\text{C}$,搅拌速度 $100 \sim 300$ 转/分钟,反应时间 $12 \sim 48$ 小时,得到均匀的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球颗粒,球径为 $4 \sim 6 \mu\text{m}$,无需筛分和分级。

4. 根据权利要求1所述聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,其特征是:复合微球的粒径通过致孔剂,交联剂,分散稳定剂浓度,乳化温度,反应温度,引发剂浓度,碳纳米管浓度以及溶胀比的选择来控制。

5. 根据权利要求1所述聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,其特征是:无机基质碳纳米管包括单壁和多壁碳纳米管,碳纳米管的前处理方法包括双氧水氧化法,硝酸氧化法,硫酸和硝酸的混酸氧化法。

6. 根据权利要求1所述聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,其特征是:填料中碳纳米管部分以共价键的形式和有机基体共聚,部分共价包覆在有机基体表面,少量非共价吸附在有机基体表面,得到各种碳纳米管含量的复合微球颗粒。

聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高效液相色谱柱及其制备方法,特别是涉及聚合物碳纳米管复合高效液相色谱柱的制备方法。

背景技术

[0002] 高效液相色谱是目前色谱分析领域应用最广泛,发展最迅速的分支之一,因其高压,高速,高效,高灵敏度的特点,被广泛应用于环境,医药,食品,能源,材料,生命科学等领域,能够实现各类有机、无机化合物和生物分子的分离分析。与其他所有色谱方法一样,色谱柱是高效液相色谱分离的核心部位。常见的高效液相色谱填料一般分为有机基质填料和无机基质填料两大类。无机基质填料中应用最广泛的是硅胶及键合相硅胶,虽然这类填料具有刚性大,孔径分布均匀,不易溶胀等优点,但是其化学稳定性差,不耐酸碱,残余硅羟基及金属离子等杂质易对样品造成非特异性吸附和不可逆吸附,大大限制了它的应用。而有机基质填料具有容易改性,耐酸碱和耐溶剂处理,不易产生不可逆的非特异性吸附等特点正好弥补无机基质填料的不足,但是有机高分子填料颗粒的刚性还普遍不如无机基质填料,孔结构也比较复杂,在淋洗体系的变化过程中可能或多或少产生膨胀或收缩现象。因此,为了消除二者缺点,结合二者优点,各种类型的有机-无机复合基质填料应运而生。但是这些填料往往制作工艺复杂,难度极大,并且成本昂贵,分离效果不够理想。

发明内容

[0003] 为克服无机基质填料化学稳定性差,不耐酸碱,容易产生非特异性和不可逆吸附以及有机基质填料刚性不高,孔结构复杂,容易产生膨胀和收缩等缺点,本发明提供一种成本低,制作工艺简单,性能优异,使用寿命长的新型聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法。

[0004] 本发明提供聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,包括种子的制备和聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备。

[0005] 本发明提供的聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法,是以聚苯乙烯-二乙烯基苯和碳纳米管为基质,采用分散聚合法制备得到单分散的线性聚苯乙烯微球种子,将种子活化后,采用单步种子溶胀法,合成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球,抽提除去致孔剂,得到的色谱填料,用匀浆法装柱,制备步骤为:

[0006] a. 采用分散聚合法合成单分散的线性聚苯乙烯微球种子

[0007] 以苯乙烯为单体,聚乙烯吡咯烷酮作为稳定剂,偶氮二异丁腈为引发剂,在乙醇和水的混合反应介质中通过自由基聚合生成单分散的线性聚苯乙烯微球种子,种子粒径在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间,粒径均匀,无需分级;

[0008] b. 采用单步种子溶胀法合成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球

[0009] 在合成的单分散线性聚苯乙烯微球上加入邻苯二甲酸二丁酯将种子活化,随后再加入单体苯乙烯,交联剂二乙烯基苯,无机基质碳纳米管,乳化剂十二烷基硫酸钠,稳定剂

聚乙烯醇,引发剂过氧化苯甲酰和致孔剂甲苯进行溶胀;而后加热引发反应使单体聚合,制备得到单分散的聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球,制备的小球需要经过甲苯抽提除去致孔剂,得到聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合色谱填料。用甲醇,水洗净,匀浆法装柱。

[0010] 本发明提供的聚合物碳纳米管复合色谱柱,以聚苯乙烯-二乙烯基苯作为有机聚合物基质,在其中杂化碳纳米管,形成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球颗粒。

[0011] 本发明在种子合成过程中,单体苯乙烯的浓度为总量的5~30% (m/m),稳定剂聚乙烯吡咯烷酮用量为反应介质的0.5~4% (m/v),引发剂偶氮二异丁腈用量为单体用量的1~5% (m/m),反应介质为乙醇水溶液,浓度为75~100% (v/v),反应温度40~85℃,搅拌速度在100~400转/分钟,反应时间8~24小时,得到均匀的单分散的线性聚苯乙烯微球种子,粒径在1~3 μm,无需分级。

[0012] 本发明在单步溶胀法合成聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球过程中,单体苯乙烯浓度为总有机相的10~20% (m/m),通过调节交联剂二乙烯基苯的用量使复合微球的交联度变化范围为10~75% (m/m),碳纳米管的含量占单体的0.01~3% (m/m),乳化剂十二烷基硫酸钠用量占总有机相的2~4% (m/m),稳定剂聚乙烯醇用量为总量的0.5~5% (m/m),引发剂过氧化苯甲酰用量为单体用量的0.4~1.5% (m/m),致孔剂甲苯用量为总有机相的20~70% (m/m),溶胀比为10~70倍,乳化温度为20~35℃,反应温度60~85℃,搅拌速度100~300转/分钟,反应时间12~48小时,得到均匀的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球颗粒,球径为4~6 μm,无需筛分和分级。

[0013] 本发明中复合微球的粒径通过致孔剂,交联剂,分散稳定剂浓度,溶胀温度,反应温度,引发剂浓度,碳纳米管浓度以及溶胀比的选择来控制。

[0014] 本发明采用未经前处理和经过前处理的碳纳米管,包括单壁和多壁碳纳米管。碳纳米管的前处理方法包括双氧水氧化,硝酸氧化,硫酸和硝酸的混酸氧化法。填料中碳纳米管部分以共价键的形式和有机基体共聚,部分共价包被在有机基体表面,还有少量非共价吸附在有机基体表面,得到各种碳纳米管含量的复合微球颗粒。

[0015] 本发明在有机基质的选择上,采用应用最广的苯乙烯-二乙烯基苯体系,合成方法采用目前应用最广泛的一步种子溶胀法。

[0016] 本发明的优点:

[0017] 本发明提供一种性能优异,使用寿命长的新型聚合物碳纳米管复合色谱填料的制备方法。

[0018] 本发明成本低,制作工艺简单,制备的填料粒度均匀无需筛分,粒径分布窄,化学稳定性好,刚性高,孔结构均匀,硬度较传统的聚合物色谱填料有了较大增强,能够承受更大压力,适用于新兴的UPLC。制备得到的聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管液相色谱柱能够长期稳定地应用于离子对色谱,较好地实现十多种有机酸的同时分离。

[0019] 本发明合成的聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球颗粒均匀,表面以及内部带有碳纳米管(如图1所示),粒径分布范围很窄,在4~6 μm之间(如图2所示),所合成的复合微球无需进行分级和筛分。

附图说明

- [0020] 图 1 聚苯乙烯-二乙烯苯-碳纳米管复合色谱填料的扫描电镜图(放大 15000 倍)
[0021] 图 2 聚苯乙烯-二乙烯苯-碳纳米管复合色谱填料的扫描电镜图(放大 10000 倍)
[0022] 图 3 为十一种有机酸的色谱图

具体实施方式

[0023] 实施例 1: 聚合物碳纳米管复合色谱填料的制作过程如下, 其步骤为:

[0024] 1、先通过分散聚合法合成粒径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 单分散聚苯乙烯种子, 单体苯乙烯的浓度为总量的 $5 \sim 30\%$ (m/m), 稳定剂聚乙烯吡咯烷酮用量为反应介质的 $0.5 \sim 4\%$ (m/v), 引发剂偶氮二异丁腈用量为单体用量的 $1 \sim 5\%$ (m/m), 反应介质为乙醇水溶液, 浓度为 $75 \sim 100\%$ (v/v), 反应温度 $40 \sim 85^\circ\text{C}$, 搅拌速度在 $100 \sim 400$ 转/分钟, 反应时间 $8 \sim 24$ 小时。

[0025] 2、然后通过种子溶胀法制备得到交联度为 $10 \sim 75\%$ 的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球。单体苯乙烯浓度为总有机相的 $10 \sim 20\%$ (m/m), 通过调节交联剂二乙烯基苯的用量使复合微球的交联度变化范围为 $10 \sim 75\%$ (m/m), 碳纳米管的含量占单体的 $0.01 \sim 3\%$ (m/m), 乳化剂十二烷基硫酸钠用量占总有机相的 $2 \sim 4\%$ (m/m), 稳定剂聚乙烯醇用量为总量的 $0.5 \sim 5\%$ (m/m), 引发剂过氧化苯甲酰用量为单体用量的 $0.4 \sim 1.5\%$ (m/m), 致孔剂甲苯用量为总有机相的 $20 \sim 70\%$ (m/m), 溶胀比为 $10 \sim 70$ 倍, 乳化温度为 $20 \sim 35^\circ\text{C}$, 反应温度 $60 \sim 85^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $100 \sim 300$ 转/分钟, 反应时间 $12 \sim 48$ 小时, 得到均匀的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球颗粒, 球径为 $4 \sim 6 \mu\text{m}$, 无需筛分和分级。

[0026] 3、将复合微球用甲苯抽提除去致孔剂, 然后用水, 乙醇洗净, 即得所需填料。制得的填料用匀浆法装柱。

[0027] 4、采用 5mmol/L 的氢氧化四丁基铵, 20% 乙腈水溶液作为流动相, 流速为 1ml/min , 紫外检测器对多种有机酸进行分离分析。

[0028] 5、色谱柱的保留时间, 峰形以及柱效可以通过改变碳纳米管的加入量进行调控。

[0029] 实施例 2:

[0030] 参照实施例 1 的方法和步骤

[0031] 1. 先通过分散聚合法合成 $1.8 \mu\text{m}$ 单分散聚苯乙烯种子, 单体苯乙烯浓度为 20% , 稳定剂聚乙烯吡咯烷酮用量为 1.5% , 引发剂偶氮二异丁腈用量为 2% , 反应介质为 95% 乙醇水溶液, 反应温度 80°C , 搅拌速度在 400 转/分钟, 反应时间 24 小时。

[0032] 2. 同时将碳纳米管用双氧水处理, 然后通过种子溶胀法制备得到交联度 55% 的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球, 单体苯乙烯浓度为 12% , 碳纳米管的含量占单体苯乙烯的 0.5% , 乳化剂十二烷基硫酸钠用量为 2% , 稳定剂聚乙烯醇用量为 1% , 引发剂过氧化苯甲酰用量为 0.5% , 致孔剂甲苯用量为 50% , 溶胀比为 50 , 乳化温度为 20°C , 反应温度 80°C , 搅拌速度 300 转/分钟, 反应时间 48 小时。

[0033] 3. 将复合微球用甲苯抽提除去致孔剂, 然后用水, 乙醇洗净, 即得所需填料。制得的填料用匀浆法装柱。

[0034] 4. 采用 5mmol/L 的氢氧化四丁基铵, 20% 乙腈水溶液作为流动相, 流速为 1ml/min , 紫外检测器对多种有机酸进行分离分析。

[0035] 5. 色谱柱的保留时间,峰形以及柱效可以通过改变碳纳米管的加入量进行调控。

[0036] 用实施例 1(4) 方法对多种有机酸进行测定,结果与实施例 1(5) 一致。

[0037] 实施例 3:

[0038] (1) 先通过分散聚合法合成 1.8 μm 单分散聚苯乙烯种子,单体浓度为 20%,稳定剂用量为 1.5%,引发剂用量为 2%,反应介质为 95%乙醇水溶液,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度在 400 转/分钟,反应时间 24 小时。

[0039] (2) 将碳纳米管用硝酸氧化处理,然后通过种子溶胀法制备得到交联度 55%的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球。单体浓度为 10%,碳纳米管的含量占单体的 0.8%,乳化剂用量为 2.8%,稳定剂用量为 1%,引发剂用量为 0.5%,致孔剂用量为 60%,溶胀比为 50,乳化温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,反应温度 75 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度 300 转/分钟,反应时间 48 小时。

[0040] (3) 将复合微球用甲苯抽提除去致孔剂,然后用水,乙醇洗净,即得所需填料。制得的填料用匀浆法装柱。

[0041] (4) 用实施例 1(4) 方法对多种有机酸进行测定,结果与实施例 1(5) 一致。

[0042] 实施例 4:

[0043] (1) 先通过分散聚合法合成 1.6 μm 单分散聚苯乙烯种子,单体浓度为 15%,稳定剂用量为 1.5%,引发剂用量为 1.8%,反应介质为 80%乙醇水溶液,反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度在 350 转/分钟,反应时间 24 小时。

[0044] (2) 将碳纳米管用硫酸与硝酸混合酸氧化处理,然后通过种子溶胀法制备得到交联度 40%的单分散聚苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管复合微球。单体浓度为 15%,碳纳米管的含量占单体的 1%,乳化剂用量为 2.5%,稳定剂用量为 1%,引发剂用量为 0.8%,致孔剂用量为 60%,溶胀比为 70,乳化温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度 250 转/分钟,反应时间 40 小时。

[0045] (3) 将复合微球用甲苯抽提除去致孔剂,然后用水,乙醇洗净,即得所需填料。制得的填料用匀浆法装柱。

[0046] (4) 用实施例 1(4) 方法对多种有机酸进行测定,结果与实施例 1(5) 一致。

[0047] 实施例 5:色谱性能测试

[0048] 仪器:Dionex Ultimate3000 液相色谱仪;Chromeleon 6.5 色谱工作站;10 μL 进样量。

[0049] 试样:抗坏血酸,对羟基苯甲酸,D-(-)扁桃酸,3,4-二甲氧基苯丙酸,3,4-二甲氧基肉桂酸,甲苯-4-磺酰氯,2-甲基-3-硝基苯乙酸,水杨酸,间硝基肉桂酸,对碘苯甲酸,对氯肉桂酸(均为分析纯)。

[0050] 淋洗液:5mmol/L 氢氧化四丁基铵,乙腈:水=20:80。

[0051] 分离柱:自制的填料填充于 4.6 \times 100mm 不锈钢柱。

[0052] 流速:1ml/min。

[0053] 波长:220nm。

[0054] 参见附图 3 十一种有机酸的色谱图

[0055] 1-抗坏血酸(20ppm),2-对羟基苯甲酸(10ppm),3-D-(-)扁桃酸(15ppm),4-3,4-二甲氧基苯丙酸(15ppm),5-3,4-二甲氧基肉桂酸(10ppm),6-甲苯-4-磺酰氯

(15ppm), 7-2-甲基-3-硝基苯乙酸 (25ppm), 8-水杨酸 (20ppm), 9-间硝基肉桂酸 (25ppm), 10-对碘苯甲酸 (45ppm), 11-对氯肉桂酸 (15ppm)。

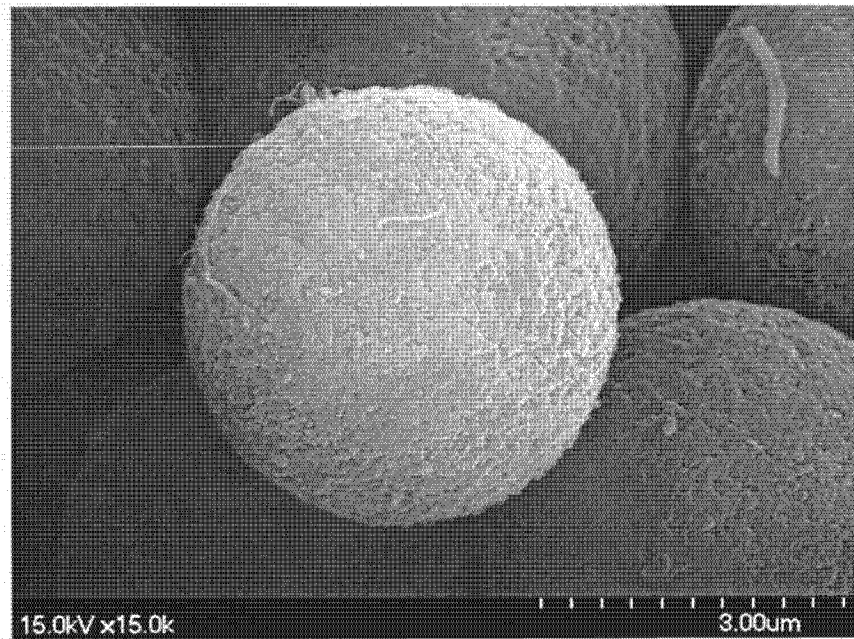


图 1

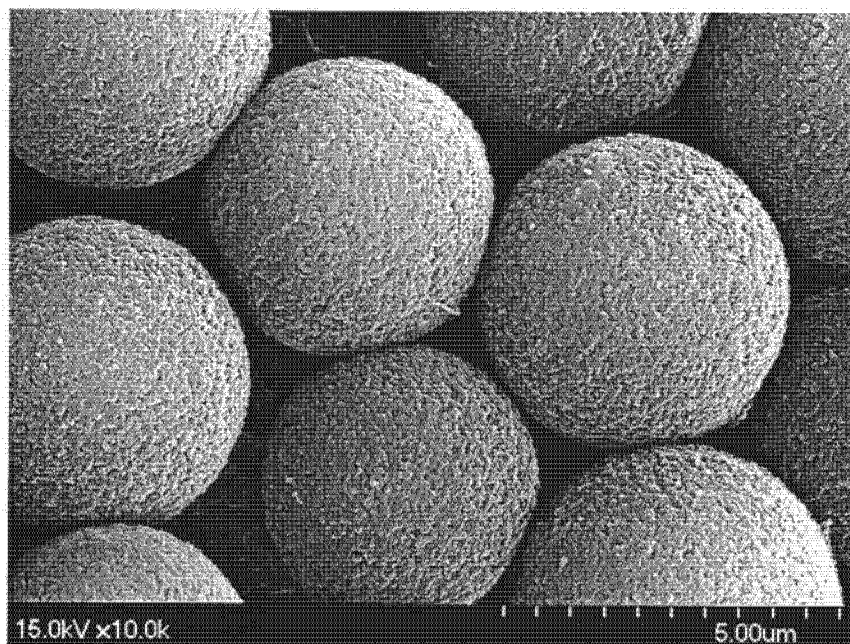


图 2

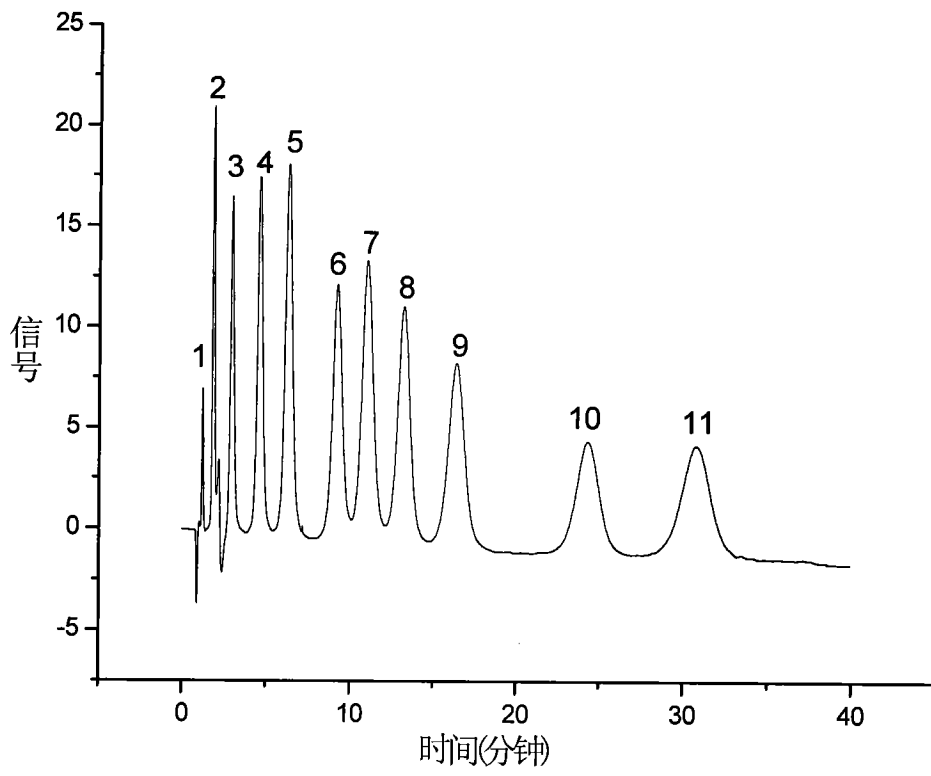


图 3