



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104861102 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201510279409. 6

(22) 申请日 2015. 05. 27

(71) 申请人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市市南区宁夏路
308 号青岛大学

(72) 发明人 丛海林 于冰 田超

(74) 专利代理机构 北京恩赫律师事务所 11469

代理人 刘守宪

(51) Int. Cl.

C08F 212/36(2006. 01)

C08F 220/20(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

C08F 2/24(2006. 01)

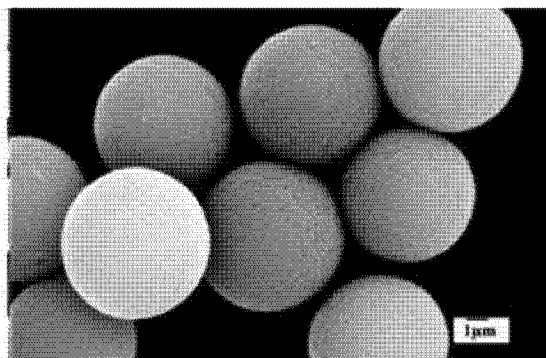
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种多孔交联聚苯乙烯微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,具体地,所述表面微孔的平均孔径为18.64~22.82nm,内部大孔的平均孔径为0.75~1.64 μm 。具有这种结构的多孔交联聚苯乙烯微球作为色谱柱填料时,可以有效降低柱压,内部的大孔结构使被检测物质与微球之间的作用面积进一步增大,增大了保留时间,可以更好的实现物质分离。



1. 一种多孔交联聚苯乙烯微球,其特征在于,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构。

2. 根据权利要求1所述的多孔交联聚苯乙烯微球,其特征在于,所述表面微孔的平均孔径为 18.64 ~ 22.82nm,内部大孔的平均孔径为 0.75 ~ 1.64 μm。

3. 一种多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

S1、将单分散聚苯乙烯种子微球分散于水中形成种子微球溶液,向所述种子微球溶液中加入致孔相,搅拌 12-24h,使所述聚苯乙烯种子微球充分溶胀,得到第一溶胀物;所述致孔相包括致孔剂和乳化剂;

S2、向所述第一溶胀物中加入聚合前驱体溶液,搅拌 8-12h 使所述聚合前驱体溶液在所述聚苯乙烯种子微球内充分溶胀,得到第二溶胀物;

S3、向所述第二溶胀物中加入稳定剂,在 70-75℃温度条件下使所述聚合前驱体发生聚合后,采用离心分离得到聚苯乙烯微球;

S4、将聚苯乙烯微球放入萃取剂中除去致孔相,再通过离心水洗、醇洗得到多孔交联聚苯乙烯微球。

单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 (0.5-1):(10.68-12.82):(6.40-12.80):(0.88-1.77)。

4. 根据权利要求2所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述乳化剂为十二烷基磺酸钠和/或十二烷基硫酸钠;所述的致孔剂为组分A和组分B的混合物,所述组分A为邻苯二甲酸二丁酯和/或邻苯二甲酸二异丁酯;所述组分B为甲苯和/或二甲苯。

5. 根据权利要求3所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述第一溶胀物中各组分浓度为:

所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 (1-2):(115.38-246.15);

所述乳化剂的浓度为 0.20-0.30wt%;

所述组分A与水的体积比为 (1.0-1.2):30;

所述组分B与水的体积比为 (2.0-2.4):30。

6. 根据权利要求4所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中加入致孔相后,用细胞粉碎仪处理 20-40min。

7. 根据权利要求5所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述聚合前驱体溶液包括引发剂、交联剂和聚合单体,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比 (1-2):(15.25-30.50):(4.55-9.09);所述聚合前驱体溶液经细胞粉碎仪处理 10-30min。

8. 根据权利要求6所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述的引发剂为过氧化苯甲酰和/或偶氮二异丁腈,所述的交联剂为二乙烯基苯和/或二甲基丙烯酸乙二醇酯,所述的聚合单体为苯乙烯。

9. 根据权利要求3所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述的稳定剂为聚乙烯醇和/或聚乙烯吡咯烷酮。

10. 根据权利要求3所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述的萃取剂为四氢呋喃和/或丙酮。

一种多孔交联聚苯乙烯微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多孔交联聚苯乙烯微球,具体涉及一种具有表面微孔内部大孔结构的单分散多孔交联聚苯乙烯微球,确切的说是利用改良的种子聚合的方法合成表面与内部具有不同孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球。

背景技术

[0002] 多孔材料,如硅胶、沸石、活性碳、多孔金属、多孔高分子材料等,在工业分离与净化处理中有广泛的应用,通常用作离子交换树脂,催化剂载体以及航天材料等,实现液体和气体的纯化与分离。而多孔高分子材料因其低密度,高孔隙率以及易功能化等特点受到高度重视。在过去几十年中,各种合成的多孔高分子材料,如聚苯乙烯类、聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸酯类和聚丙烯腈类,被相继研制和应用。而多孔聚苯乙烯微球,因其具有简单的制备方法、良好的机械强度和化学稳定性、以及能与极性和非极性有机溶剂相容等特点,受到越来越多的关注。

[0003] 单分散大孔聚苯乙烯微球因具有的特殊大孔结构,具有良好的通透性及较高的比表面积,可以作为特殊的材料应用在各种领域,如分离工艺中的吸附材料、高效液相色谱柱填料、催化剂载体、纳米材料的制备模板以及核聚变靶向材料等。因大孔微球具有良好的通透性,尤其适合在高效液相色谱中使用,可以有效提高柱效和改善分离性能。

[0004] 大孔聚苯乙烯微球的研究始于 20 世纪 50 年代,在致孔相的存在下,悬浮聚合苯乙烯和二乙烯基苯,聚合结束后,除去致孔相,即可获得在干燥状态下具有永久孔洞的聚苯乙烯微球。从那时起,如何制备粒径均一,分散性良好和交联度可控的多孔聚合物微球,其制备方法和条件的探究便成为高分子领域的热点研究课题,相关的研究也取得了较大进展。到目前为止已有一些文献采用如下的制备方法:(1)El-Aasser 等在《Journal of Polymer Science:Part A Polymer Chemistry》杂志 1992, 30, 235-244 报道了采用种子乳液聚合的方法,以线性小分子聚合物作为惰性溶剂相,合成了粒径 10 μm 的单分散多孔聚苯乙烯微球,通过改变线性聚合物的分子量,可以得到不同孔径分布的多孔聚合物微球;(2)李文慧等在《Macromolecules》杂志 2000, 33, 4354-4360 报道了采用两步沉淀聚合的方法,以乙腈或者乙腈与甲苯混合物作为反应介质,合成了几种不同单体相的表面多孔聚合物微球;(3)中国发明专利 CN101434673A 报道了一种单分散多孔聚合物微球的制备方法,通过在两步种子溶胀聚合的第二步后实施分离残余单体技术,提高了两步种子溶胀聚合制备单分散多孔聚合物微球的稳定性;(4)此外,中国发明专利 CN1927899A 中介绍了利用两步种子溶胀法,合成了 P(St-co-DVB-co-EGDMA) 多孔微球,以及专利 CN101045755A 公开了利用种子溶胀法制备表面官能化的多孔高分子微球。

[0005] 以上所列的制备方法,制备的微球孔洞大多集中在微球表面,或是只有微球表面有孔而内部无孔,没有充分发挥出多孔微球的优势,限制了它们的应用。

发明内容

[0006] 为此,本发明所要解决的技术问题在于现有技术中微球孔洞大多集中在微球表面的问题,进而提供一种多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,以及由这种方法制备的多孔交联聚苯乙烯微球,所述多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构、单分散性良好、工艺简单、生产成本低、重复性好,可广泛用于色谱柱填料、吸附材料等领域。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构。

[0009] 具体地,所述表面微孔的平均孔径为 18.64 ~ 22.82nm,内部大孔的平均孔径为 0.75 ~ 1.64 μm 。

[0010] 一种多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,包括下述步骤:

[0011] S1、将单分散聚苯乙烯种子微球分散于水中形成种子微球溶液,向所述种子微球溶液中加入致孔相,搅拌 12-24h,使所述聚苯乙烯种子微球充分溶胀,得到第一溶胀物;所述致孔相包括致孔剂和乳化剂;

[0012] S2、向所述第一溶胀物中加入聚合前驱体溶液,搅拌 8-12h 使所述聚合前驱体溶液在所述聚苯乙烯种子微球内充分溶胀,得到第二溶胀物;

[0013] S3、向所述第二溶胀物中加入稳定剂,在 70-75 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下使所述聚合前驱体发生聚合后,采用离心分离得到聚苯乙烯微球;

[0014] S4、将聚苯乙烯微球放入萃取剂中除去致孔相,再通过离心水洗、醇洗得到多孔交联聚苯乙烯微球。

[0015] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 (0.5-1):(10.68-12.82):(6.40-12.80):(0.88-1.77)。

[0016] 根据权利要求 2 所述多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,其特征在于,所述乳化剂为十二烷基磺酸钠和 / 或十二烷基硫酸钠;所述的致孔剂为组分 A 和组分 B 的混合物,所述组分 A 为邻苯二甲酸二丁酯和 / 或邻苯二甲酸二异丁酯;所述组分 B 为甲苯和 / 或二甲苯。

[0017] 所述第一溶胀物中各组分浓度为:

[0018] 所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 (1-2):(115.38-246.15);

[0019] 所述乳化剂的浓度为 0.20-0.30wt%;

[0020] 所述组分 A 与水的体积比为 (1.0-1.2):30;

[0021] 所述组分 B 与水的体积比为 (2.0-2.4):30。

[0022] 所述步骤 S1 中加入致孔相后,用细胞粉碎仪处理 20-40min。

[0023] 所述聚合前驱体溶液包括引发剂、交联剂和聚合单体,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 (1-2):(15.25-30.50):(4.55-9.09);所述聚合前驱体溶液经细胞粉碎仪处理 10-30min。

[0024] 所述的引发剂为过氧化苯甲酰和 / 或偶氮二异丁腈,所述的交联剂为二乙烯基苯和 / 或二甲基丙烯酸乙二醇酯,所述的聚合单体为苯乙烯。

[0025] 所述的稳定剂为聚乙烯醇和 / 或聚乙烯吡咯烷酮。

[0026] 所述的萃取剂为四氢呋喃和 / 或丙酮。

[0027] 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点:

[0028] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0029] (1) 本发明提供的制备方法采用两步溶胀法对种子微球进行溶胀处理,即种子微球先采用致孔相充分溶胀,这样可以使致孔相优先进入种子内部,为形成内部大孔创造条件和空间;然后再采用聚合前驱体溶液使其充分溶胀。经过两步溶胀处理后,致孔相主要分布于微球中心内部,部分分布于微球表层,而聚合前驱体则主要分布于微球表层,部分分布于微球内部;即所述致孔相和聚合前驱体溶液在所述种子微球中布满所述种子微球,并使所述种子微球体积为原来体积的 2-3 倍,然后再使所述聚合前驱体聚合形成聚苯乙烯微球。所述微球内的聚合前驱体发生聚合反应后,再使用萃取剂除去致孔相,即可得到表面微孔内部大孔结构的多孔交联聚苯乙烯微球。此外,本发明的方法还包括用细胞粉碎仪处理致孔相 10-30min,可以将致孔剂粉碎为纳米级小液滴,利于种子微球溶胀吸收。经过多次实验表明,采用本发明的方法,工艺设备简单,重复性好,所用原料易得,生产成本低。

[0030] (2) 本发明的多孔交联聚苯乙烯微球粒径均一,单分散性好,所得微球表面具有微孔,内部具有大孔。经测量,表面微孔的平均孔径为 18.64 ~ 22.82nm,内部大孔的平均孔径为 0.75 ~ 1.64 μm ,极大地提高了微球的通透性,比表面积不小于 30m²/g;具有这种结构的多孔交联聚苯乙烯微球作为色谱柱填料时,可以有效降低柱压,内部的大孔结构使被检测物质与微球之间的作用面积进一步增大,增大了保留时间,可以更好的实现物质分离。

[0031] (3) 本发明制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球,作为高效液相色谱柱填料,在不同流动相下对多种苯类似物实现了基线分离,并能有效分离碳 60 与碳 70,且柱压可以维持在极低的水平。

[0032] (4) 本发明方法制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球,可应用于高效液相色谱柱填料、催化剂载体,新材料合成模板等领域。

附图说明

[0033] 图 1-1 是实施例 1 所用的单分散聚苯乙烯种子微球的扫描电镜;

[0034] 图 1-2 是实施例 1 所得的多孔交联聚苯乙烯微球表面的扫描电镜;

[0035] 图 2-1 是实施例 1 所得的多孔交联聚苯乙烯微球内部的扫描电镜;

[0036] 图 2-2 是实施例 1 所得的多孔交联聚苯乙烯微球内部透射电镜;

[0037] 图 3 是应用例 1 所得的高效液相色谱的分离谱图;

[0038] 图 4 是应用例 2 所得的高效液相色谱的分离谱图;

[0039] 图 5 是应用例 3 所得的高效液相色谱的分离谱图;

[0040] 图 6 是应用例 4 所得的高效液相色谱的分离谱图;

[0041] 图 7 是应用例 5 所得的高效液相色谱的分离谱图;

[0042] 图 8 是本发明的多孔交联聚苯乙烯微球作为色谱柱填料,在不同流动相下所得的流速与柱压的关系图。

具体实施方式

[0043] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明的实施方式作进一步地详细描述。

[0044] 本发明可以以许多不同的形式实施,而不应该被理解为限于在此阐述的实施例。

相反,提供这些实施例,使得本公开将是彻底和完整的,并且将把本发明的构思充分传达给本领域技术人员,本发明将仅由权利要求来限定。

[0045] 实施例 1

[0046] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 20.62nm,内部大孔的平均孔径为 1.2 μm。

[0047] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,包括下述步骤:

[0048] S1、将 0.26g 单分散聚苯乙烯种子微球分散于 30ml 蒸馏水中形成种子微球溶液,向所述种子微球溶液中加入致孔相,用细胞粉碎仪处理 30min,搅拌 24h,使所述聚苯乙烯种子微球充分溶胀,得到第一溶胀物;

[0049] 所述致孔相包括乳化剂十二烷基磺酸钠、组分 A 邻苯二甲酸二丁酯和组分 B 甲苯的混合物;

[0050] 所述第一溶胀物中各组分浓度为:

[0051] 所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:115.38;

[0052] 所述乳化剂十二烷基磺酸钠的浓度为 0.25wt%;

[0053] 所述组分 A 邻苯二甲酸二丁酯与水的体积比为 1.2:30;

[0054] 所述组分 B 甲苯与水的体积比为 2.4:30;

[0055] S2、向所述第一溶胀物中加入聚合前驱体溶液,搅拌 10h,使所述聚合前驱体溶液在所述聚苯乙烯种子微球内充分溶胀,得到第二溶胀物;

[0056] 聚合前驱体溶液包括引发剂过氧化苯甲酰 0.12g、交联剂二乙烯基苯 2.0ml 和聚合单体苯乙烯 0.6ml,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 1:15.32:4.55;所述聚合前驱体溶液经细胞粉碎仪处理 15min;

[0057] S3、向所述第二溶胀物中加入 0.35g 稳定剂聚乙烯醇,在 72°C 温度条件下机械搅拌 24h,使所述聚合前驱体发生聚合后,采用离心分离得到聚苯乙烯微球;

[0058] S4、将聚苯乙烯微球放入 60ml 萃取剂四氢呋喃中,机械搅拌下萃取 12h 除去致孔相,再通过离心分别水洗,乙醇洗三次得到多孔交联聚苯乙烯微球。

[0059] 图 1 所示为本实施例制备多孔交联聚苯乙烯微球的扫描电镜照片,微球表面遍布着微孔,微球的粒径约为 6.5 μm,单分散种子微球的粒径约为 2.7 μm;图 2 扫描电镜与透射电镜照片所示,微球内部是大孔结构,因此该微球具有良好的通透性。

[0060] 本实施例中单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 1:12.82:9.62:1.35。

[0061] 本实施例制备使用的单分散聚苯乙烯种子微球扫描电镜见图 1-1,制备得到的多孔交联聚苯乙烯微球表面的扫描电镜见图 1-2,多孔交联聚苯乙烯微球内部的扫描电镜见图 2-1,内部透射电镜见图 2-2。由图 1-1、图 1-2、图 2-1、图 2-2 可知,经过两步溶胀法进行溶胀处理后,所述种子微球体积为原来体积的 2-3 倍,通过溶胀过程中对致孔剂,聚合前驱体以及溶胀时间的合理控制,使致孔剂主要分散于溶胀后微球的内部,而聚合前驱体则主要分散于溶胀后微球的外层部分,通过微球内部的聚合前驱体的引发聚合,即得到稳定均一的交联聚苯乙烯微球,再使用萃取剂除去致孔剂,即可得到具有不同孔结构的多孔交联聚苯乙烯微球。

[0062] 实施例 2

[0063] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 19.45nm,内部大孔的平均孔径为 0.92 μm。

[0064] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,包括下述步骤:

[0065] S1、将单分散聚苯乙烯种子微球均匀地分散于 30ml 蒸馏水中形成种子微球溶液,向所述种子微球溶液中加入致孔相,用细胞粉碎仪处理 20min,搅拌 12h,使所述聚苯乙烯种子微球充分溶胀,得到第一溶胀物;

[0066] 所述致孔相包括乳化剂十二烷基硫酸钠、组分 A 邻苯二甲酸二异丁酯和组分 B 二甲苯的混合物;

[0067] 所述第一溶胀物中各组分浓度为:

[0068] 所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:115.38;

[0069] 所述乳化剂十二烷基硫酸钠的浓度为 0.30wt%;

[0070] 所述组分 A 邻苯二甲酸二异丁酯与水的体积比为 1.2:30;

[0071] 所述组分 B 二甲苯与水的体积比为 2.4:30;

[0072] S2、向所述第一溶胀物中加入聚合前驱体溶液,搅拌 12h,使所述聚合前驱体溶液在所述聚苯乙烯种子微球内充分溶胀,得到第二溶胀物;

[0073] 聚合前驱体溶液包括引发剂偶氮二异丁腈、交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和聚合单体苯乙烯,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 1:17.52:4.55;所述聚合前驱体溶液经细胞粉碎仪处理 10min;

[0074] S3、向所述第二溶胀物中加入稳定剂聚乙烯吡咯烷酮,在 75℃ 温度条件下使所述聚合前驱体发生聚合后,采用离心分离得到聚苯乙烯微球;

[0075] S4、将聚苯乙烯微球放入萃取剂丙酮中除去致孔相,再通过离心分别水洗,乙醇洗三次得到多孔交联聚苯乙烯微球。

[0076] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 1:12.74:10.64:1.35。

[0077] 实施例 3

[0078] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 18.64nm,内部大孔的平均孔径为 1.12 μm。

[0079] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,包括下述步骤:

[0080] S1、将单分散聚苯乙烯种子微球均匀地分散于 30ml 蒸馏水中形成种子微球溶液,向所述种子微球溶液中加入致孔相,用细胞粉碎仪处理 40min,搅拌 18h,使所述聚苯乙烯种子微球充分溶胀,得到第一溶胀物;

[0081] 所述致孔相包括乳化剂十二烷基磺酸钠、组分 A 邻苯二甲酸二异丁酯和组分 B 甲苯的混合物;

[0082] 所述第一溶胀物中各组分浓度为:

[0083] 所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:115.38;

[0084] 所述乳化剂十二烷基磺酸钠的浓度为 0.20wt%;

[0085] 所述组分 A 邻苯二甲酸二异丁酯与水的体积比为 1.0:30;

[0086] 所述组分 B 甲苯与水的体积比为 2.0:30;

[0087] S2、向所述第一溶胀物中加入聚合前驱体溶液,搅拌 8h,使所述聚合前驱体溶液在

所述聚苯乙烯种子微球内充分溶胀,得到第二溶胀物;

[0088] 聚合前驱体溶液包括引发剂过氧化苯甲酰、交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和聚合单体苯乙烯,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 1:15.73:4.55;所述聚合前驱体溶液经细胞粉碎仪处理 30min;

[0089] S3、向所述第二溶胀物中加入稳定剂(所述的稳定剂为聚乙烯醇和/或聚乙烯吡咯烷酮),在 70℃温度条件下使所述聚合前驱体发生聚合后,采用离心分离得到聚苯乙烯微球;

[0090] S4、将聚苯乙烯微球放入萃取剂(所述的萃取剂为四氢呋喃和/或丙酮)中除去致孔相,再通过离心水洗、乙醇洗三次得到多孔交联聚苯乙烯微球。

[0091] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 1:10.68:12.80:1.77。

[0092] 实施例 4

[0093] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 21.39nm,内部大孔的平均孔径为 0.75 μm。

[0094] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法,包括下述步骤:

[0095] S1、将单分散聚苯乙烯种子微球均匀地分散于 30ml 蒸馏水中形成种子微球溶液,向所述种子微球溶液中加入致孔相,用细胞粉碎仪处理 25min,搅拌 12h,使所述聚苯乙烯种子微球充分溶胀,得到第一溶胀物;

[0096] 所述致孔相包括乳化剂十二烷基磺酸钠和十二烷基硫酸钠(二者质量比为 1:1)、组分 A 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异丁酯(二者质量比为 1:1)和组分 B 二甲苯的混合物;

[0097] 所述第一溶胀物中各组分浓度为:

[0098] 所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:150;

[0099] 所述乳化剂(十二烷基磺酸钠和十二烷基硫酸钠)的浓度为 0.25wt%;

[0100] 所述组分 A(邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异丁酯)与水的体积比为 1.0:30;

[0101] 所述组分 B 二甲苯与水的体积比为 2.0:30;

[0102] S2、向所述第一溶胀物中加入聚合前驱体溶液,搅拌 12h,使所述聚合前驱体溶液在所述聚苯乙烯种子微球内充分溶胀,得到第二溶胀物;

[0103] 聚合前驱体溶液包括引发剂过氧化苯甲酰和偶氮二异丁腈(二者质量比为 1:1)、交联剂二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯(二者质量比为 1:1)和聚合单体苯乙烯,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 1:15.25:4.55;所述聚合前驱体溶液经细胞粉碎仪处理 25min;

[0104] S3、向所述第二溶胀物中加入稳定剂聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮(二者质量比为 1:1),在 73℃温度条件下使所述聚合前驱体发生聚合后,采用离心分离得到聚苯乙烯微球;

[0105] S4、将聚苯乙烯微球放入萃取剂四氢呋喃和丙酮(二者体积比为 1:1)中除去致孔相,再通过离心水洗、乙醇洗三次得到多孔交联聚苯乙烯微球。

[0106] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为

1:10.68:12.80:1.77。

[0107] 实施例 5

[0108] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 20.88nm,内部大孔的平均孔径为 1.64 μm 。

[0109] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法同实施例 1,其中步骤 S1 中所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:246.15。

[0110] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 1:25.64:12.80:1.77。

[0111] 实施例 6

[0112] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 22.82nm,内部大孔的平均孔径为 1.33 μm 。

[0113] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法同实施例 1,其中步骤 S1 中所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:230.77。

[0114] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 1:25.64:25.60:3.54。

[0115] 实施例 7

[0116] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 22.82nm,内部大孔的平均孔径为 0.75 μm 。

[0117] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法同实施例 1,其中步骤 S1 中所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 1:246.15。

[0118] 步骤 S2 中聚合前驱体溶液包括引发剂、交联剂和聚合单体苯乙烯,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 1:27.45:4.55。

[0119] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 0.5:12.74:6.40:1.77。

[0120] 实施例 8

[0121] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 22.21nm,内部大孔的平均孔径为 1.23 μm 。

[0122] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法同实施例 1,其中步骤 S1 中所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 2:115.38。

[0123] 步骤 S2 中聚合前驱体溶液包括引发剂、交联剂和聚合单体苯乙烯,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 1:15.25:6.83。

[0124] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 0.5:11.20:12.80:0.88。

[0125] 实施例 9

[0126] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 20.21nm,内部大孔的平均孔径为 1.13 μm 。

[0127] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法同实施例 1,其中步骤 S1 中所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 2:246.15。

[0128] 步骤 S2 中聚合前驱体溶液包括引发剂、交联剂和聚合单体苯乙烯,所述的引发

剂、交联剂和聚合单体的质量比为 2:15.25:4.55。

[0129] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 0.5:12.74:8.80:1.54。

[0130] 实施例 10

[0131] 一种多孔交联聚苯乙烯微球,所述的多孔交联聚苯乙烯微球具有表面微孔内部大孔结构,所述表面微孔的平均孔径为 18.21nm,内部大孔的平均孔径为 1.46 μm。

[0132] 本实施例的多孔交联聚苯乙烯微球的制备方法同实施例 1,其中步骤 S1 中所述聚苯乙烯种子微球与水的重量份比为 2:215.38。

[0133] 步骤 S2 中聚合前驱体溶液包括引发剂、交联剂和聚合单体苯乙烯,所述的引发剂、交联剂和聚合单体的质量比为 2:27.45:6.83。

[0134] 单分散聚苯乙烯种子微球、致孔剂、聚合前驱体、稳定剂的质量比为 0.5:12.74:12.80:1.77。

[0135] 应用例 1

[0136] 将实例 1 所制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球通过离心的方式填注到长度为 75mm,直径为 4.6mm 的不锈钢色谱柱中,以甲醇作为流动相,在 1.0ml/min 的流速下,对四种苯类似物 (1) 尿嘧啶;(2) 甲苯;(3) 萘;(4) 芴进行了分离,如附图 3 所示,该多孔微球作为色谱柱填料具有良好的分离效果,四种物质分别是 (1) 尿嘧啶;(2) 甲苯;(3) 萘;(4) 芴。测试时是将每种物质单独进样,根据出峰时间进行判断。

[0137] 应用例 2

[0138] 将实例 1 所制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球通过离心的方式填注到长度为 75mm,直径为 4.6mm 的不锈钢色谱柱中,以甲醇作为流动相,在 1.0ml/min 的流速下,对五种苯类似物 (1) 尿嘧啶;(2) 苯胺;(3) 甲苯;(4) 萘;(5) 芴进行了分离,如附图 4 所示,该多孔微球作为色谱柱填料具有良好的分离效果,五种物质分别是 (1) 尿嘧啶;(2) 苯胺;(3) 甲苯;(4) 萘;(5) 芴。测试时是将每种物质单独进样,根据出峰时间进行判断。

[0139] 应用例 3

[0140] 将实例 1 所制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球通过离心的方式填注到长度为 75mm,直径为 4.6mm 的不锈钢色谱柱中,以乙腈-水 (7:3) 混合溶液作为流动相,在 0.5ml/min 的流速下,对四种苯类似物 (1) 尿嘧啶;(2) 甲苯;(3) 萘;(4) 芴进行了分离,如附图 5 所示,该多孔微球作为色谱柱填料具有良好的分离效果,四种物质分别是 (1) 尿嘧啶;(2) 甲苯;(3) 萘;(4) 芴。测试时是将每种物质单独进样,根据出峰时间进行判断。

[0141] 应用例 4

[0142] 将实例 1 所制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球通过离心的方式填注到长度为 75mm,直径为 4.6mm 的不锈钢色谱柱中,以乙腈-水 (7:3) 混合溶液作为流动相,在 0.5ml/min 的流速下,对五种苯类似物 (1) 尿嘧啶;(2) 苯胺;(3) 甲苯;(4) 萘;(5) 芴进行了分离,如附图 6 所示,该多孔微球作为色谱柱填料具有良好的分离效果,五种物质分别是 (1) 尿嘧啶;(2) 苯胺;(3) 甲苯;(4) 萘;(5) 芴。测试时是将每种物质单独进样,根据出峰时间进行判断。

[0143] 应用例 5

[0144] 将实例 1 所制备的具有表面微孔内部大孔结构的单分散交联聚苯乙烯微球通过离心的方式填注到长度为 75mm, 直径为 4.6mm 的不锈钢色谱柱中, 以正己烷 - 异丙醇 (1:3.5) 混合溶液作为流动相, 在 1.0ml/min 的流速下, 对碳 60 与碳 70 进行了分离, 如附图 7 所示, 该多孔微球作为色谱柱填料具有良好的分离效果。

[0145] 本发明的多孔交联聚苯乙烯微球作为色谱柱填料, 在不同流动相下所得的流速与柱压的关系图如图 8 所示, 填充了多孔聚苯乙烯微球的色谱柱, 由于其独有的表面微孔内部大孔结构, 增大了通透性, 随着流速的增大, 柱压可以维持在一个极低的水平, 有效提高了柱效。

[0146] 显然, 上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例, 而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

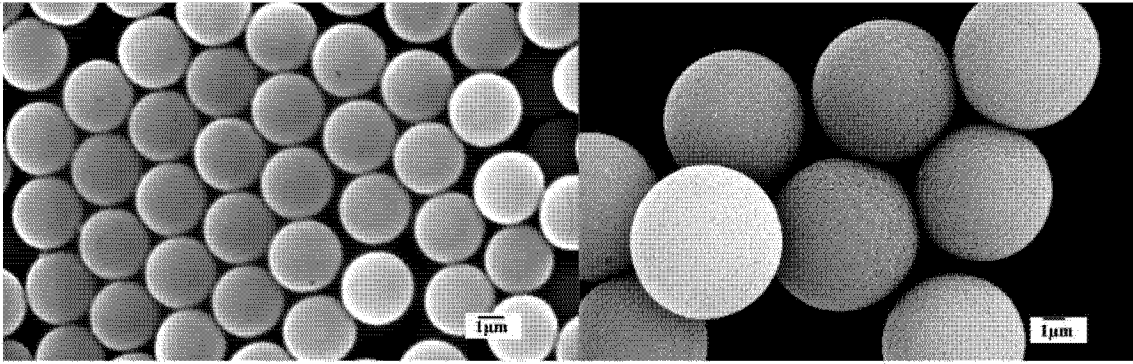


图 1-1

图 1-2

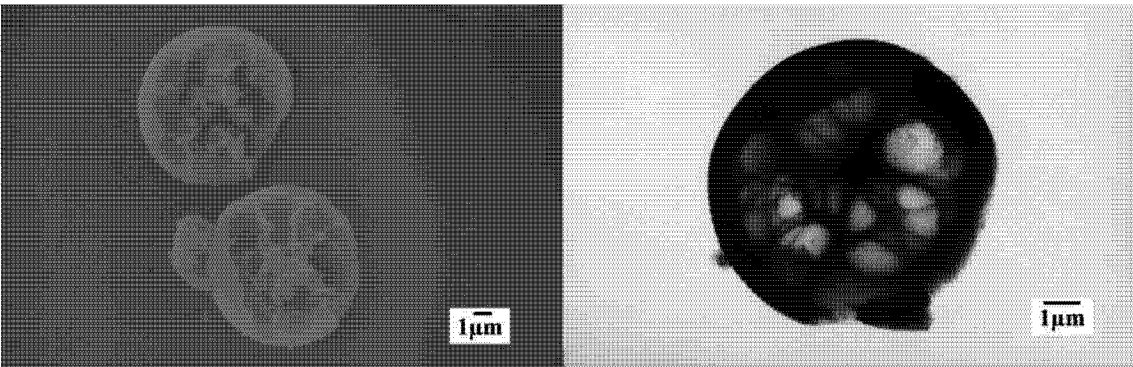


图 2-1

图 2-2

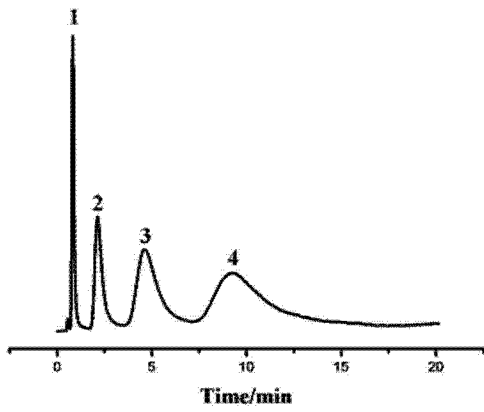


图 3

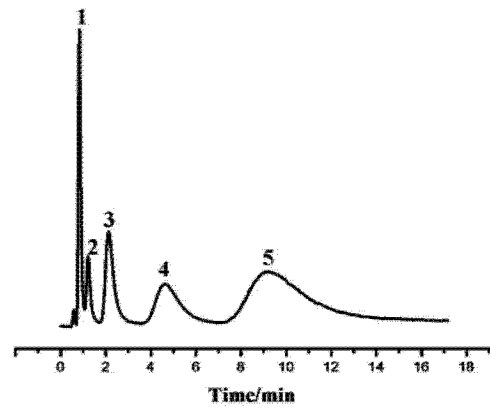


图 4

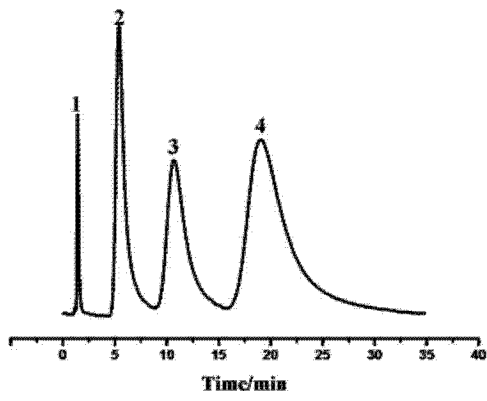


图 5

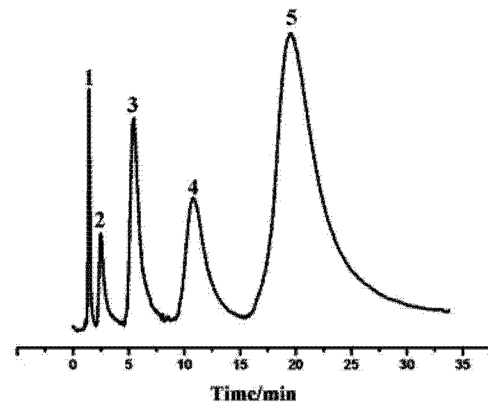


图 6

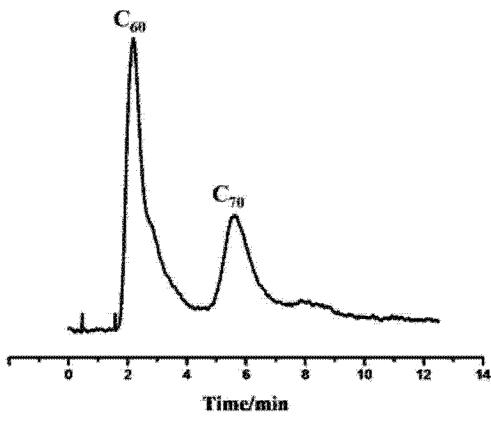


图 7

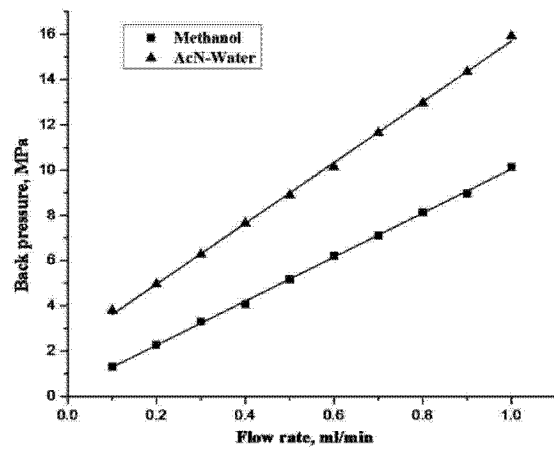


图 8