



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101721982 A

(43) 申请公布日 2010.06.09

(21) 申请号 200910172503.6

(22) 申请日 2009.11.06

(71) 申请人 河南省生物工程技术研究中心

地址 450001 河南省郑州市郑州国家高新技术
产业开发区银屏路 38 号

(72) 发明人 屈凌波 王云龙 李中军 李玉林

(51) Int. Cl.

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/283 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 2 页

(54) 发明名称

色谱用表面改性疏水球形二氧化硅的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种色谱用表面改性球形二氧化硅粒子的制备方法,该方法是将四烷氧基硅在水-醇-氨介质中进行水解缩聚反应,先制成初级溶胶粒子,然后通过连续定量加入四烷氧基硅并控制体系 pH 值,使所得的二氧化硅粒子逐渐长大至平均粒径在 0.06 和 1 μm 之间的球形颗粒。反应体系经共沸蒸馏脱水后,于氮气保护和一定温度下使生成的球形二氧化硅粒子与事先加入的脂肪族醇作用实现表面改性。这种表面改性球形二氧化硅在色谱分离等领域有着广阔的应用前景。

1. 一种色谱用表面改性疏水球形二氧化硅的制备方法,其特征为:该方法运用化学合成和处理手段将四烷氧基硅经过反应后,生成球形二氧化硅粒子,经表面改性,形成色谱用表面改性疏水球形二氧化硅。

2. 如权利要求 1 所述的表面改性,是指反应体系经共沸蒸馏脱水后,于氮气保护和一定温度下使生成的球形二氧化硅粒子与事先加入的脂肪族醇作用实现表面改性。

3. 如权利要求 2 所述的反应体系,是指将四烷氧基硅在水-醇-氨介质中进行水解缩聚反应,先制成初级溶胶粒子,然后通过连续定量加入四烷氧基硅并控制体系 pH 值,使所得的二氧化硅粒子逐渐长大至平均粒径在 0.06 和 $1\mu\text{m}$ 之间的球形颗粒。

色谱用表面改性疏水球形二氧化硅的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学化工领域,具体而言,涉及一种色谱用表面改性球形二氧化硅粒子的制备方法,该方法生成的球形二氧化硅粒子与事先加入的脂肪族醇作用实现表面改性。这种表面改性球形二氧化硅在色谱分离等领域有着广阔的应用前景。

[0002] 发明背景

[0003] 球形二氧化硅颗粒在涂料、催化、色谱填料、感光乳剂、高性能陶瓷及集成电路塑封填料等方面都有广泛应用。表面改性的疏水二氧化硅因具有较强的非极性相互作用,在反相固体萃取填料及高聚物体系性能补强等方面得到重要应用。球形二氧化硅的液相反应法制备主要包括溶胶-凝胶法和微乳液法。溶胶-凝胶法通常以有机硅醇盐(如正硅酸乙酯(TEOS))为原料,用碱或酸作催化剂,在醇或醇水介质中通过水解反应制备。微乳液法是以TEOS或 Na_2SiO_3 为原料,在反向微乳液(w/o)提供的微反应器中通过水解聚合反应合成。

发明内容

[0004] 色谱用表面改性二氧化硅通常用脂肪醇对其进行改性处理,要达到最佳的表面改性效果及提高表面脂化改性反应的效率,通常要将制备反应后体系中残留的水完全出去,其方法一般是在有机硅醇盐溶胶-凝胶法制备反应后加入过量的乙醇,通过蒸馏将水带出。该法的缺点是消耗大量乙醇溶剂,且蒸馏产生大量含水乙醇,无法重复使用。鉴于此,本专利对有机硅醇盐溶胶-凝胶法制备色谱用表面改性二氧化硅的制备方法进行改进,提供了一种更为环境友好的制备途径。

[0005] 其创新为:在溶胶-凝胶法制备反应后向体系中加入正丁醇,于 93°C 共沸点下通过共沸蒸馏将水带出,然后室温下正丁醇与水分离后,使80%以上的正丁醇得到回用。

[0006] 制备方法:

[0007] 1. 取一定量的正硅酸乙酯和一定量的无水乙醇混合摇匀。

[0008] 2. 在干净的烧杯中依次加入一定量的无水乙醇和一定量浓氨水,用磁力搅拌器搅拌。正丁醇

[0009] 3. 用胶头滴管将正硅酸乙酯和无水乙醇的混合溶液逐滴加入到上述烧杯中,边加边搅拌,滴加完后测得混合液的 $\text{pH} = 8-9$,然后用薄膜密封瓶口,继续搅拌1-4小时。

[0010] 4. 在1000ml三口瓶中加入一定量的十八醇,加入的十八醇的质量为二氧化硅质量的2-5倍,将上述反应液转移到三口瓶中,并补加一定量的正丁醇,然后搭蒸馏装置,开始蒸馏,并用机械搅拌。

[0011] 5. 当蒸馏时蒸汽温度由 78°C 上升到 80°C 时,回收乙醇,温度由 93°C 上升到 118°C 时,回收正丁醇,稍后片刻,停止蒸馏。

[0012] 6. 趁热将上述反应液转移到三口瓶中,一端通氮气,另一端接一个安全瓶,再接一个洗气瓶,以控制氮气流速。在油浴中加热,控制油浴温度在 $180-230^\circ\text{C}$,在搅拌下加热1-5小时。

[0013] 7. 反应结束后,将反应液趁热转移到小烧杯中,加入一定量以3:2体积比混合而

成的三氯甲烷和环己烷溶液,搅拌均匀,使其完全溶解。

[0014] 8. 将上述混合液等量灌注在离心管中,转速设置为 15000rpm,时间设置为 10-20 分钟,离心分离,然后在水浴中预热一下,再离心 10 分钟,将上清液弃去。

[0015] 9. 然后再往各个离心管中注入等量的三氯甲烷和环己烷的混合溶液,照步骤 9 的操作再离心两次。

[0016] 12. 将离心后所得的产品从离心管中取出,自然干燥。

附图说明

[0017] 无。

具体实施方式

[0018] 取 40ml 正硅酸乙酯和 100ml 无水乙醇混合在锥形瓶中,摇匀。在干净的烧杯中依次加入 200ml 无水乙醇和 60ml 浓氨水,用磁力搅拌器搅拌,用胶头滴管将正硅酸乙酯和无水乙醇的混合溶液逐滴加入到上述烧杯中,滴加完后测得混合液的 $\text{pH} = 8.5$,然后用聚氯乙烯薄膜密封瓶口,继续搅拌 3 个小时。

[0019] 在 1000mL 三口瓶中加入一定量的十八醇,其质量为体系生成二氧化硅质量的 3 倍,然后将上述反应液转移到三口瓶中,并补加 100mL 正丁醇,然后搭蒸馏装置,开始机械搅拌下蒸馏。蒸汽温度由 78°C 上升到 80°C 时,回收乙醇,温度由 93°C 上升到 118°C 时,回收正丁醇,稍后片刻,停止蒸馏。

[0020] 趁热将上述反应液转移到 250mL 三口梨形瓶中,一端通氮气,另一端接一个安全瓶,再接一个洗气瓶,以控制氮气流。在油浴中加热,控制油浴温度在 $200-210^{\circ}\text{C}$,并用机械搅拌。加热反应 3 个小时后,将反应液趁热转移到烧杯中,加入一定量的以 3 : 2 的体积比混合而成的三氯甲烷和环己烷的溶液,搅拌均匀,使其完全溶解。

[0021] 将上述混合液转入离心管中,在转速为 15000rpm 下离心分离 15 分钟,然后在水浴中加热,再离心 10 分钟,将上清液弃去,往含沉淀的离心管中再加入等量的三氯甲烷和环己烷的混合溶液,按上述操作再离心分离两次。将离心后所得的产品从离心管中取出,放在表面皿中自然干燥。

[0022] 该法制得表面改性球型二氧化硅颗粒在环己烷等有机溶剂中有很好的分散性,经透射电镜观察分析,颗粒球型度好,粒度分布均匀,颗粒尺寸为 400nm 左右。