

研究报告

利用聚合诱导胶体凝聚法制备中孔钛胶的研究

怀其勇¹, 马庆林¹, 左育民²

(1. 山东大学 威海分校 海洋学院, 山东 威海 264209; 2. 南开大学 化学系, 天津 300071)

摘要: 以钛酸丁酯为原料, 利用聚合诱导胶体凝聚法 (polymerization-induced colloid aggregation, PICA) 合成了可供高效液相色谱 (HPLC) 使用的窄孔径和粒径分布的微米级中孔钛球。探索了以钛酸丁酯为原料制备胶体的方法和条件, 考察了温度、溶液 pH 值、尿素和甲醛浓度对树脂微球成球的影响。同时对树脂微球的煅烧条件进行了考察。最终制备出适用于 HPLC 的平均粒径为 3.5 μm , 平均孔径为 18.9 nm, 比表面积为 9.6 m^2/g 的二氧化钛填料。

关键词: 聚合诱导胶体凝聚法 (PICA); 钛胶; 煅烧; 高效液相色谱

中图分类号: O657.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2008)05 - 0453 - 05

Synthesis of Porous Titania Spheres for HPLC by Polymerization-induced Colloid Aggregation (PICA) with *tert-n*-Butyl Titanate

HUA IQi-yong¹, MA Qing-lin¹, ZUO Yu-min²

(1. Marine College, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China;

2. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: By using *tert-n*-butyl titanate as the raw material, an improved process of polymerization-induced colloid aggregation was used to synthesize porous titanic microspheres with a very narrow particle size distribution (PSD) useful for HPLC column packing. The effects of temperature, solution pH and concentrations of urea and formaldehyde on aggregated microspheres and the sintering conditions were studied. The titania microspheres obtained have an average diameter of 3.5 μm , a surface area of 9.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, an average pore volume of 0.30 mL/g and an average pore diameter of 18.9 nm. The particles are rigid enough to withstand the high packing pressure for a HPLC column.

Key words: polymerization-induced colloid aggregation (PICA); porous titania; sinter; high performance liquid chromatography (HPLC)

硅胶基质填料因在碱性和酸性 pH 下使用时不稳定而受到限制, 研究其它金属化合物填料, 如机械强度大、酸碱稳定性高的二氧化锆和二氧化钛成为人们努力的方向^[1-3]。制备可作为色谱填料的多孔微米级和球形氧化物填料, 是当前色谱柱填料研究的一个热点和难点。目前, Carr 研究小组^[4]、左育民^[5-6]和达世禄^[7]的研究小组对二氧化锆基质固定相的研究报道较多, 而对于二氧化钛基质固定相的研究却较少。这可能是由于二氧化钛微球的制备技术较难, 限制了它的进一步研究。

目前, 制备微米级球形多孔二氧化钛的方法有 3 种: 溶胶-凝胶法^[8]、油乳化法 (OEM)^[9]和聚合诱导胶体凝聚法 (PICA)^[10-11]。前两者制备的多孔微球粒径分布宽, 需要进一步分级, 而 PICA 法制备的多孔填料粒径分布窄, 不需要分级处理。

本课题组报道的 PICA 制球方法采用四氯化钛为原料制备胶体^[10-11], 但以四氯化钛为原料存在以下缺点: 四氯化钛水解非常剧烈不易平稳控制, 水解产生的氯化氢严重影响胶体溶液的 pH 值, 导致实验重复性很差。因此考虑改用钛酸丁酯为原料以克服此缺点。本文报道了以钛酸丁酯为原料, 采用 PICA 法制备窄粒径分布的多孔钛球的方法, 对影响成球的各主要因素进行了研究, 并在正相条件下分

收稿日期: 2007 - 07 - 09; 修回日期: 2007 - 08 - 24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20275018)

第一作者: 怀其勇 (1968 -), 男, 山东济南人, 副教授, 博士, Tel: 0631 - 5688303, E-mail: huaiqy01@163.com

离子碱性化合物。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯, 化学纯; 盐酸、无水乙醚、乙酸异戊酯、尿素, 分析纯, 天津化学试剂二厂; 甲醛水溶液, 分析纯, 质量分数 37%~40%, 山东济南有机化工二厂。正相色谱所用流动相均为色谱纯, 水为石英亚沸蒸馏水, 并经 0.2 μm 水系膜过滤。色谱柱以匀浆法装柱, 匀浆剂为甲苯-二氧六环-环己醇(体积比为 1:1:1), 顶替液为无水乙醇。色谱柱经纯丙酮、二氯甲烷和庚烷以及流动相冲洗后方可使用。

1.2 仪器

pHS-2C 酸度计; DG-403 电热真空干燥箱(天津天宇实验设备公司, 天津); POP-A 型光子相关分析仪(Omicrom 有限公司, 珠海); Hitach ax-650 扫描电镜(日本); Micromeritics ASAP-2010 表面分析仪(美国); D/max-2500 X 射线分析仪(日本理学); Varian-5060 型高效液相色谱仪, 配有 UV-100 紫外检测器和岛津 C-R1B 微处理机; 6752B-100 型高压气动装柱机(北京分析仪器技术公司)。

1.3 色谱条件

流动相: 正庚烷-异丙醇(体积比 99.5:0.5); 流速: 1 mL/min; 检测波长: 254 nm; 检测温度: 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 二氧化钛胶体的制备

向 600 mL 蒸馏水中加入 40 mL 盐酸(12 mol/L), 机械搅拌下水浴升温至 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min 后, 在水溶液中用恒压滴液漏斗缓缓加入 138 mL 钛酸丁酯(0.4 mol), 加热 0.5 h 后, 溶液由混浊变清, 且伴有钛胶的浅蓝色, 停止加热, 冷却, 静置, 分出下层浅蓝色水溶液, 用 100 mL 无水乙醚萃取残留在溶液中的丁醇, 再将分出的下层清液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中继续加热搅拌 3 h, 即得蓝白色的二氧化钛胶体溶液(约 600 mL)。此胶体处亚稳态, 静置 0.5 h 后将发生胶体沉淀, 因此应迅速用于下步合成。

1.5 二氧化钛树脂复合微球的合成

将上述制得的二氧化钛胶体冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$, 滴加浓硝酸, 调 pH 至 0.24~0.40, 加入 44.0 g 尿素, 搅拌 10 min 并控制胶体溶液温度在 15 $^{\circ}\text{C}$, 迅速加入 36 mL 37% (质量分数) 的甲醛溶液, 中速搅拌 30 s 后静置, 约 0.5 h 后, 将下层树脂球用水充分漂洗, 然后以乙酸异戊酯为夹带剂, 共沸除水, 4 h 后过滤, 将固体在红外灯下烘干, 外观为流动性很好的白色粉末, 微球直径约 14 μm 。

1.6 二氧化钛树脂球的烧前处理及煅烧条件

将树脂球置于真空干燥箱中, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 逐渐升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 再真空干燥 48 h, 先前白色的树脂球逐渐由黄变为深褐色, 将深褐色的树脂球置于马弗炉中从 200 $^{\circ}\text{C}$ 程序升温至 350 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 再从 350 $^{\circ}\text{C}$ 程序升温至 500 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 再于 900 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h, 得到机械强度好的二氧化钛微球, 直径约 3.5 μm 。

2 结果与讨论

2.1 多孔二氧化钛微球大小的影响因素

二氧化钛微球是先通过 PICA 法合成含有二氧化钛的树脂球, 再将树脂球煅烧 2 步制得的, 其制备过程见图 1, 因此影响多孔二氧化钛微球粒径的因素主要是二氧化钛树脂球的大小以及烧结条件。

尿素和甲醛在 pH < 3 时会自聚成球形聚合物。二氧化钛水溶胶呈强酸性, 加入尿素后, 尿素迅速溶解, 加入甲醛后即发生聚合反应, 生成的聚合物吸附到胶粒表面, 诱导胶体凝聚, 最终形成含有大量二氧化钛的尿醛树脂球。而树脂球的大小又受到二氧化钛胶体的胶粒直径和浓度、溶剂 pH 值、反应温度以及尿素和甲醛浓度等因素的影响。

2.1.1 pH 值的影响 在 PICA 法中, 酸是尿素和甲醛发生缩合反应的催化剂, pH 值的高低影响聚合物的生成速度, 从而影响树脂球的大小。pH 值较低时(小于 0.26)聚合反应加快, 活性点增多, 生成

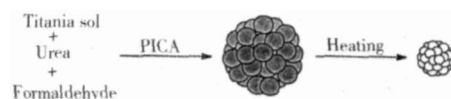


图 1 钛胶的制备过程

Fig. 1 The preparation process of porous titania microspheres

的凝胶球粒径小，而 pH 值较高时 (大于 0.26)，反应速度较慢，凝胶球粒径变大，同时伴有粘连现象，而当 pH 值高于 0.40 时聚合速度进一步减慢，树脂球生成速度进一步减慢从而使粒径变小。如图 2 所示，pH 值为 0.26 ~ 0.40 时，聚合诱导凝聚得到的树脂球粒径以及二氧化钛的含量都比较适中。

2.1.2 温度对二氧化钛树脂球的影响 温度直接影响有机物缩合反应的速度，进而影响二氧化钛树脂球粒径的大小。当反应温度较低 (低于 10 °C) 时，尿素和甲醛的缩合反应较慢，凝聚反应随之减慢，生成的二氧化钛树脂球粒径较小，而当反应温度高于 20 °C 时，聚合凝聚反应速度又过快，导致反应活性中心太多，而使生成的二氧化钛微球的粒径较小。当反应温度为 15 °C 时，聚合引发生成的二氧化钛树脂球的粒径达到最大值 15 μm，这时尿素甲醛的聚合速度与二氧化钛胶体的凝聚速度匹配较好，故选择反应温度为 15 °C。

本文还研究了制胶温度对二氧化钛树脂球粒径的影响。在室温下制备胶体周期长，约 3 d，胶体的粒径小，最终生成的树脂球小。在较高温度下 (水浴温度高于 70 °C)，制胶时间缩短，约 3 h，但胶体粒径仍较小，最终生成的二氧化钛树脂球较小。只有水浴温度在 60 °C 左右，能获得粒度适中的胶粒，生成粒径较大的二氧化钛树脂球，故选择水浴温度为 60 °C。

2.1.3 尿素与甲醛浓度对二氧化钛树脂球的影响 本文研究了甲醛浓度对二氧化钛树脂球粒径的影响。当甲醛浓度为 0.5 ~ 2.5 mol/L 时，均可获得较好的二氧化钛树脂球，且甲醛浓度在 0.8 ~ 2.0 mol/L 时，二氧化钛树脂球的直径最大。而当甲醛浓度再增大时，树脂球的直径逐渐降低，这可能是因为高浓度的甲醛提高了尿素甲醛的缩合反应速度，导致聚合物中心质点数增加，从而使得二氧化钛树脂球直径变小。

考察了尿素浓度对二氧化钛树脂球的影响。实验发现尿素的加入量在 1.0 ~ 3.5 mol/L 都可以得到较为满意的结果。尿素浓度在 1.8 mol/L 左右时所得到的树脂球直径达 17 μm。综合 2 种反应物浓度的影响，选择反应物最佳浓度为 1.0 mol/L 甲醛、1.8 mol/L 尿素。在此条件下，出球率高，且树脂球互不粘连。

上述各反应条件对二氧化钛树脂球大小的影响与本研究组前期对二氧化钛和二氧化锆的研究结果基本一致^[12-13]。

2.1.4 煅烧温度对二氧化钛微球大小的影响 经 200 °C 真空干燥的树脂球直径为 14 μm，再经 400、500、700、900 °C 煅烧后，得到微球直径分别为 8、7、5、3.5 μm。说明随着煅烧温度的不断升高，微球直径逐渐变小。而煅烧温度还影响球的比表面积和机械强度。煅烧温度越高，微球的机械强度越高，而比表面积却越小。因此，在能保证机械强度的前提下，烧结温度应尽可能低以获得较大的比表面积。实验发现，500 °C 烧结的二氧化钛微球稍显松散，不适于 HPLC 柱填料，将烧结温度提高到 900 °C 时，可获得用于 HPLC 的高机械强度微球。

2.2 二氧化钛微球合成重复性

依照上述各合成步骤的最佳反应条件，制备了 4 批二氧化钛微球，质量分别为：4.2、4.1、4.3 和 4.2 mg，合成重复性好。

2.3 二氧化钛微球的扫描电镜

图 3 给出了利用 PICA 法制备的多孔二氧化钛微球的扫描电镜 (SEM) 照片。从照片上可以看出，制备的钛球是微米级的球形，并且粒径分布非常窄，其平均直径是 3.5 μm。

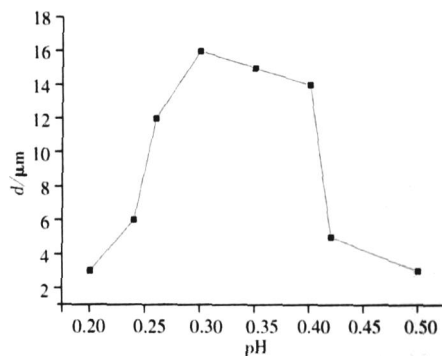


图 2 胶体溶液 pH 值对树脂球直径的影响
Fig. 2 Effect of sol pH on aggregated microspheres

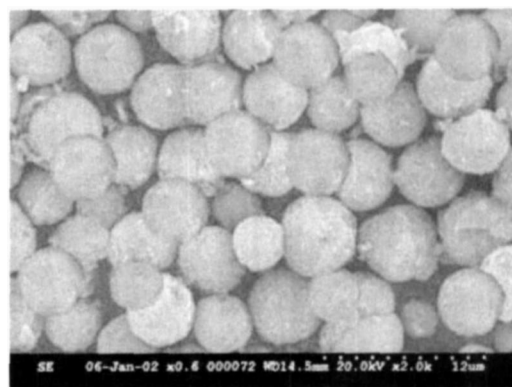


图 3 二氧化钛微球的扫描电镜 (SEM) 照片
Fig. 3 The SEM micrograph of porous titania microspheres by PICA

2.4 二氧化钛微球的表面分析

根据相对压力 (p/p_0) (p : 平衡压力, p_0 : 饱和压力, 温度 77.35 K) 在 0.00~0.25 范围内所得到的吸附数据, 利用 Brunauer - Emmaett - Teller (BET) 法, 计算出二氧化钛微球的比表面积为 $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$; 总孔根据 p/p_0 为 0.99 时所吸附的 N_2 体积换算为 0.05 mL/g ; 钛球的平均孔径为 18.9 nm ; 孔径分布根据脱附数据, 通过 Barret - Joyner - Halenda (BJH) 法换算得到。根据 IUPAC 的分类方法, 固定相的孔径分为 3 种类型: 微孔 (孔径小于 2 nm)、中孔 (孔径在 $2 \sim 50 \text{ nm}$) 和大孔 (孔径大于 50 nm)。因此, 本文采用 PCA 法合成的钛胶微球应属于中孔结构。

利用低温脱气后的样品测得钛胶的吸附/脱附等温线如图 4 所示。由于脱气温度对等温线的低压部分有影响, 当 $p/p_0 = 0.7 \sim 0.8$ 时, 钛胶对 N_2 的吸附起初是单层 - 多层模式, 然后是毛细管冷凝模式, N_2 连续地充满中孔。

按照 IUPAC 的分类方法, 有 6 种类型的等温线和 4 种类型的滞后回环。钛胶的吸附等温线是第 4 种类型, 当基质球为基本上均一且有相当规律的晶体才可得到这种类型的吸附等温线。同时也说明钛胶是中孔的, 钛胶的滞后回环是 H1 型且两线间隔较小、较深, 说明钛胶的中孔对 N_2 的吸附和脱附是平行进行的, 表明 PCA 法制备的二氧化钛微球具有较窄的孔径分布。因为, 只有具有第 4 种类型的吸附等温线和 H1 型滞后回环的微球最适合作为 HPLC 固定相基质, 故本文所合成的钛胶微球是较好的 HPLC 基质材料。

2.5 X 射线衍射分析

二氧化钛有 3 种晶型, 其中以金红石型晶体的机械强度最高。图 5 所示为本实验合成的二氧化钛微球的 X 射线衍射分析结果。图中吸收峰强度非常大, 且峰形尖锐, 说明所合成的二氧化钛微球中晶面之间的间距较短, 晶型完整。通过比较 PCA 法合成的钛球与金红石型和锐钛矿型二氧化钛的晶面间距 (dA), 可以确定本文合成的钛球吸收峰位置及强度与金红石型二氧化钛的相吻合, 说明本文合成的钛球晶型为金红石型, 而文献 [14 - 16] 中报道的钛胶为锐钛矿型或者是金红石和锐钛矿混合型的。由此可以推断 PCA 法合成的钛球具有优良的机械强度。实验也证明, 在 60 MPa 装柱压力下, 二氧化钛微球无破碎现象。

2.6 PCA 法与其它方法所获得的钛胶的比较

表 1 给出了以钛酸丁酯为原料利用 PCA 法合成的钛胶和其它方法合成的钛胶的一些表面物理参数。

表 1 不同方法合成的钛胶的物理参数

Table 1 Comparison of the physical parameters of titania particles synthesized by PCA and other methods

Parameter	PCA method		OEM ^[19]	Sol - gel ^[8]
	Ti(OBu) ₄	Ti(Cl) ₄		
Diameter(直径) $d/\mu\text{m}$	3.5	3.0	5	3.7
Average aperture(平均孔径) d_p/nm	18.9	36.7	78	111
Specific surface area(比表面积) $a_s/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	9.6	32.2	8	8.7
Average pore volume(平均孔容) $v_p/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.05	0.20	0.23	0.3

通过比较发现, PCA 法合成的钛球比表面积较低, 这是因其煅烧温度较高 (不低于 900°C) 所致。这需从以下两方面作进一步的研究工作: 一是降低煅烧温度减少孔塌陷, 增加比表面积, 如 700°C 煅烧; 二是合成较小的二氧化钛树脂球 ($7 \sim 10 \mu\text{m}$), 在低于 900°C 的条件下煅烧, 通过降低粒径, 来相对增加比表面积。

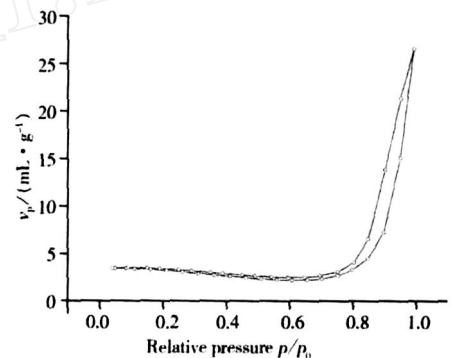


图 4 钛胶的吸附/脱附等温线

Fig. 4 The nitrogen adsorption/desorption isotherms of porous titania microspheres

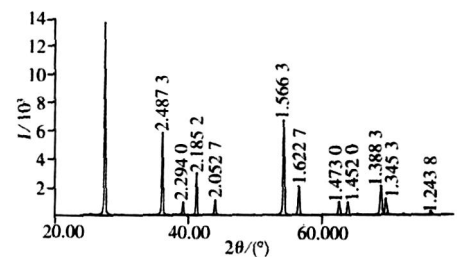


图 5 钛胶的 X 射线分析图

Fig. 5 X-ray diffraction of porous titania microspheres

2.7 二氧化钛微球的正相色谱

图 6 是碱性化合物在二氧化钛柱填料上的分离情况。溶质在固定相上的保留时间较短，峰形对称性好，表明这种材料在色谱分离中表现出其碱性表面。钛胶的这种碱性化合物的分离能力是硅胶所无法比拟的。

3 结 论

研究了以钛酸丁酯为原料，利用 PCA 法制备 HPLC 二氧化钛微球的方法，并考察了二氧化钛微球的物理性质和正相色谱性能，所制备的钛胶具有中孔和低比表面积，正相色谱性能良好。要获得高比表面积的钛胶，还需作进一步的研究。

参考文献：

- [1] JARON IEC C P, JARON IEC M, KRUKM. Properties of porous oxides used in liquid chromatography[J]. J Chromatogr. A, 1998, 797: 93 - 102
- [2] KRIZ J, ADAMCOVA E, KNOX J H, et al Methods of oligosaccharide purification and analysis[J]. J Chromatogr. A, 1994, 663: 151 - 161.
- [3] KURGANOV A, TRUDINGER U, ISGAGEVA T, et al Native and modified alumina, titania and zirconia in normal- and reversed-phase high performance liquid chromatography[J]. Chromatographia, 1996, 42: 217 - 222
- [4] CARR P W, MCCONICK A V, ANNEN M J, et al Synthesis of porous inorganic particles by polymerization-induced colloid aggregation (PCA) [P]. US Pat, 5540834, 1996
- [5] JIA Xiangna, YANG Junjiao, ZUO Yum in Preparation of zirconia based packing material and its evaluation[J]. Chinese Chemical Letters, 2001, 12(5): 439.
- [6] 杨俊佼, 左育民. PCA 法制备用于高效液相色谱的锆胶柱填料 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1852 - 1854
- [7] 张庆合, 冯玉琦, 达世禄. 溶胶 - 凝胶技术制备高效液相色谱氧化锆填料 [J]. 色谱, 1999, 17(3): 284 - 286
- [8] TANI K, SAZUKI Y. Synthesis of spherical silica and titania from alkoxides on laboratory scale[J]. Chromatographia, 1994, 38: 291 - 294.
- [9] TRUDINGER U, MULLER G, UNGER K K Porous zirconia and titania as packing materials for high-performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr. A, 1990, 535: 111 - 125.
- [10] JIANG Zitao, ZUO Yum in Synthesis of porous titania microspheres for HPLC packing by PCA [J]. Anal Chem, 2001, 73(3): 686 - 688
- [11] JIANG Zitao, ZUO Yum in Synthesis of porous titania microspheres for HPLC packing by PCA [P]. CH Pat, 1276344A, 2000.
- [12] 姜子涛. 锆胶基质液相色谱固定相的制备及性能评价 [D]. 南开大学博士论文, 2001.
- [13] 杨俊佼. 钛胶基质液相色谱固定相的制备及性能评价 [D]. 南开大学博士论文, 2002
- [14] NAWROCKIJ, RIGNYM P, MCPRM IKA, et al Chemistry of zirconia and its use in chromatography[J]. J Chromatogr. A, 1993, 657: 229 - 282
- [15] NAWROCKIJ, TRUDINGER U, ISAEVA T, et al Native and modified alumina, titania and zirconia in normal- and reversed-phase high performance liquid chromatography[J]. Chromatographia, 1996, 42: 217 - 222
- [16] WNKLER J, MARME S Titania as a sorbent in normal-phase liquid chromatography[J]. J Chromatogr. A, 2000, 888: 51 - 62

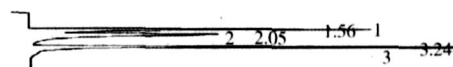


图 6 碱性化合物在钛胶上的分离

Fig. 6 Chromatogram of basic compounds separated on copolyoctene and ethyl styrene-encapsulated titanic reversed-phase
(1) N,N-dimethylaniline (N,N-二甲基苯胺) (1.56); (2) N-methylaniline (N-甲基苯胺) (2.05); (3) o-methylaniline (3.24) (邻甲基苯胺)