

## 乙二醛存在时脲醛树脂的控制性聚合现象\*

郝志显\*\* 王淑珍 王乐乐 程艺艺 郭玉清 王晓刚

朱志荣 甘礼华 徐子颀 陈龙武

(同济大学化学系 上海 200092)

**摘要** 考察了乙二醛存在时脲醛树脂的控制性聚合现象. 聚合微球的粒径分散在  $1.0 \sim 14 \mu\text{m}$  之间, 但当乙二醛存在时粒径集中在  $6.5 \sim 9.0 \mu\text{m}$ ; 控制乙二醛的用量和比例可以调整所得微球的大小、改善微球的形貌和均匀性. 添加乙二醛或增加乙二醛的比例能大幅延长沉淀反应的诱导期(延长 25% 以上); 红外分析以及 XRD 分析结果证明醛基总量或甲醛比例的增加都可减小聚合产物的结晶性特征; 乙二醛的存在调整了脲醛树脂的成核过程或初级粒子的生长速度, 推测乙二醛覆盖了聚合物的表面或表面活性位, 限制了尿素甲醛的扩散反应过程. 乙二醛存在时杂化过程所得氧化硅微球的粒径仅为杂化微球的 20%, 分析结果推测杂化微球中存在氧化硅的径向含量梯度, 这种梯度是氧化硅纳米粒子的杂化和脲醛树脂的聚合速度差异造成的.

**关键词** 脲醛树脂, 微球, 乙二醛, 杂化, 二氧化硅

酸性溶液中尿素和甲醛的聚合反应最早被用作合成无机氧化物微球<sup>[1,2]</sup>, 合成中使用无机氧化物溶胶作介质, 加入尿素甲醛进行聚合, 在聚合物生成的同时伴随着无机氧化物纳米粒子的沉积, 形成有机无机杂化沉淀, 焙烧这种沉淀后得到无机氧化物微球. 由于所得氧化物粒子的大小在微米范围, 同时容易进行表面修饰和改性<sup>[3]</sup>, 这种方法成为液相色谱分析中无机氧化物载体的主要合成方法, 也叫聚合诱导法<sup>[4]</sup>. 但利用聚合诱导法合成无机氧化物微球同时存在着某些限制, 如商业化的硅溶胶因生产厂家以及原料批次的差异可能导致产品质量除了合成无机氧化物以外, 直接合成的纯脲醛树脂, 也包括类似结构的硫脲醛树脂<sup>[5]</sup>是一类优良的金属离子吸附剂, 可用作湿法冶金材料, 对溶液中的贵金属离子, 如金银等离子具有很高的吸附量, 可达 1 倍以上<sup>[6-11]</sup>; 纯脲醛树脂还可用于吸附废水中的放射性污染物<sup>[12]</sup>等, 然而有关脲醛树脂聚集行为的了解和知识仍然十分有限.

酸性水溶液中尿素和甲醛之间的聚合反应常伴随着脲醛树脂的沉淀现象. 沉淀产物的特征随反应体系的酸性、尿素甲醛的用量、尿素甲醛摩尔

投料比的变化而变化. 先前的工作报道了这种脲醛树脂沉淀具有结晶性<sup>[13,14]</sup>. 本质上, 两种极端尿素甲醛摩尔比条件下形成的近似线性 (urea and formaldehyde molar ratio = 1:1) 和三维交联 (urea and formaldehyde molar ratio = 1:3) 的分子结构是导致这种沉淀结晶性以及结晶程度变化的主要原因. 氢键和分子之间交联形成的化学键具有完全不同的结构特征和强度量级, 分子之间氢键和交联键合的存在对沉淀产物的聚集形态、分散特征以及可能形成微球产物的粒径分布的作用完全不同. 线性分子之间的氢键相互作用使沉淀产物的结晶性增强, 微球粒子之间更为分散, 而线性分子之间的交联反应削弱了沉淀产物的结晶性特征, 容易形成粒径分布均匀的微球, 但交联反应使微球之间相互粘联、微球的球形完整性和分散性变差.

前文<sup>[15]</sup>利用阴离子表面活性剂合成出分散性好, 粒径分布均匀的脲醛树脂杂化微球, 酸性正硅酸乙酯水解液中脲醛树脂的聚合反应在添加阴离子表面活性剂时被证明是电性稳定的, 表面活性剂的两亲性特征可能影响尿素甲醛的成核和生长反应过程<sup>[15]</sup>, 利用表面活性剂完全可能改变脲

\* 2012-09-17 收稿, 2012-11-19 修稿; 上海市自然科学基金(基金号 09ZR1434100)和国家自然科学基金(基金号 20703031)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: haozhixian@tongji.edu.cn

醛树脂微球或杂化微球的分散性和均匀性特征. 由于乙二醛和甲醛的结构部分相似, 并且室温条件下, 乙二醛和尿素的反应很慢, 考虑使用乙二醛改性脲醛树脂微球的分散性和均匀性特征可能会更有效. 本文使用这种几乎惰性的反应试剂调整脲醛树脂的聚集行为和形貌特征, 结果证明乙二醛的存在限制了脲醛树脂的成核过程和初级粒子的生长速度, 改善了脲醛树脂微球的分散性、球形完整性和均匀性特征. 乙二醛存在时脲醛树脂的控制性聚合为脲醛树脂以及无机氧化物微球的合成和应用提供了新的依据和参考.

## 1 实验部分

### 1.1 药品和试剂

无水乙醇(分析纯,  $\geq 99.7\%$ , 中国医药集团上海化学试剂公司); 尿素(分析纯,  $\geq 99.0\%$ , 中国医药集团上海化学试剂公司); 甲醛(分析纯,  $37.0\% \sim 40.0\%$ , 以  $38.0\%$  计量, 中国医药集团上海化学试剂公司); 乙二醛(分析纯,  $39.0\% \sim 41.0\%$ , 以  $40.0\%$  计量, 中国医药集团上海化学试剂公司); 盐酸(分析纯,  $36.0\% \sim 38.0\%$ , 以  $37.0\%$  计量, 金山化工厂); 正硅酸四乙酯(分析纯,  $\geq 98.5\%$ , 中国医药集团上海化学试剂公

司); 硫氰酸钾(分析纯,  $\geq 98.5\%$ ); 硝酸铅(分析纯,  $\geq 99.0\%$ ). 红外光谱内标物硫氰酸铅是由硫氰酸钾和硝酸铅在水溶液中沉淀反应制得. 所有药品和试剂均未经进一步处理直接使用.

### 1.2 制备

#### 1.2.1 脲醛树脂微球的制备

论文中将摩尔投料比  $n$  尿素(U):  $n$ (甲醛(F)):  $n$ (乙二醛(G)):  $n$ (盐酸(A)) = 1.00: 2.00: 1.00: 0.00480 条件下合成的样品标记为  $U_1F_2G_1$ , 标记中简写字母的下标为合成反应中相应组分的摩尔投料比, 其中盐酸的用量不变, 不再标记. 以样品  $U_1F_2G_1$  的合成过程为例, 将 40.0 mL 蒸馏水加入 100 mL 烧杯中, 称取 2.25 g 尿素溶解于蒸馏水中, 依次加入 6.00 mL 甲醛、4.60 mL 乙二醛和 0.200 mL 浓盐酸后搅拌并记录反应开始的时间. 室温静置, 待混合溶液变成云白色状态时记录合成反应的诱导期, 继续反应 3 h 后, 抽滤沉淀产物, 用少量去离子水和乙醇分别洗涤沉淀产物 3 次得到脲醛树脂微球. 将沉淀于室温下干燥 5 h, 置于烘箱中  $70\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 5 h 后计量并保存得到的微球样品. 不同条件下合成样品的简写和摩尔投料比如表 1 所示, 除特别说明外, 操作过程和样品  $U_1F_2G_1$  合成时的步骤一致.

Table 1 Molar ratios of reactants used in the syntheses of microspheres

Factor	Sample	Reactants (U: F: G: A)
Addition of glyoxal	$U_1F_2G_0$	1.00: 2.00: 0.00: 0.00480
	$U_1F_2G_1$	1.00: 2.00: 1.00: 0.00480
Total amounts of aldehyde group	$U_1F_2G_1$	1.00: 2.00: 1.00: 0.00480
	$U_1F_{2.25}G_{1.125}$	1.00: 2.25: 1.125: 0.00480
	$U_1F_{2.5}G_{1.25}$	1.00: 2.50: 1.25: 0.00480
Kind of aldehyde group	$U_1F_3G_{0.75}$	1.00: 3.00: 0.750: 0.00480
	$U_1F_{2.7}G_{0.9}$	1.00: 2.70: 0.90: 0.00480
	$U_1F_{2.25}G_{1.125}$	1.00: 2.25: 1.13: 0.00480

#### 1.2.2 二氧化硅杂化微球的制备

将 60 mL 正硅酸乙酯、1.00 mL 盐酸和 100 mL 去离子水在三口瓶中混合, 水浴加热至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  后恒温电磁搅拌 2 h 得到水解产物. 水解液过滤后冷却至室温, 取 40.0 mL 溶液, 加入尿素 2.25 g 搅拌溶解, 再加入 6.00 mL 甲醛和 4.60 mL 乙二醛搅拌均匀, 使用聚乙烯薄膜密封静置反应, 当溶液变成乳白色后, 继续反应 2 h. 用布氏漏斗过滤并用少量水和乙醇分别洗涤所得白色沉淀. 将沉淀产物于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下常压干燥 5 h, 然后空气中程序升温至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  除去脲醛树脂, 得到氧化硅微球. 程

序升温过程由常温起 4 h 升温到  $200\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 8 h, 再经 5 h 升温至  $250\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 8 h, 经过 4 h 升温至  $350\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 2 h, 最后 4 h 升温至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 6 h 后降到室温备用.

#### 1.2.3 产物微球的表征

红外光谱在 Thermo Nicolet NEXUS 型傅立叶变换红外光谱仪上测试, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32, 以  $Pb(SCN)_2$  作内标物,  $2050\text{ cm}^{-1}$  附近有一个强吸收峰, 考察产物振动光谱随实验条件的变化规律, 所有样品先与 1 倍质量的干燥  $Pb(SCN)_2$  粉末混合研磨后再 KBr 压片测试. 样品的

结晶性在 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪上测试. 样品的形貌和分散性特征使用 S-4800 型高分辨场发射扫描电子显微镜分析. 透射电镜照片由 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜分析获得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙二醛存在条件下脲醛树脂微球的合成

未添加乙二醛 ( $U_1F_2G_0$ ) 和添加乙二醛 ( $U_1F_2G_1$ ) 条件下合成的脲醛树脂微球的扫描电子显微镜照片如图 1(a<sub>1</sub>)<sup>[16]</sup> 和 1(a<sub>2</sub>) 所示. 反应中尿素、甲醛和盐酸的摩尔比都是 1.00:2.00:

0.0048, 在添加乙二醛的反应中乙二醛和尿素的摩尔数相同. 所有样品表达式中的 U、F、G 和 A 分别代表尿素、甲醛、乙二醛和盐酸, 其中下标和相应反应物组分的摩尔比一致 (参见表 1). 可以看出未添加乙二醛条件下合成的脲醛树脂微球大小不均匀, 添加乙二醛以后脲醛树脂微球的形貌、均匀程度和分散性明显改善. 2 个样品微球的粒径分布如图 1(b<sub>1</sub>) 和 1(b<sub>2</sub>) 所示, 样品  $U_1F_2G_0$  中脲醛树脂微球的粒径分散在 1.0 ~ 14 μm 范围, 添加乙二醛后脲醛树脂微球 (如图 1(b<sub>2</sub>)) 的粒径分布集中在 6.5 ~ 9.0 μm 之间.

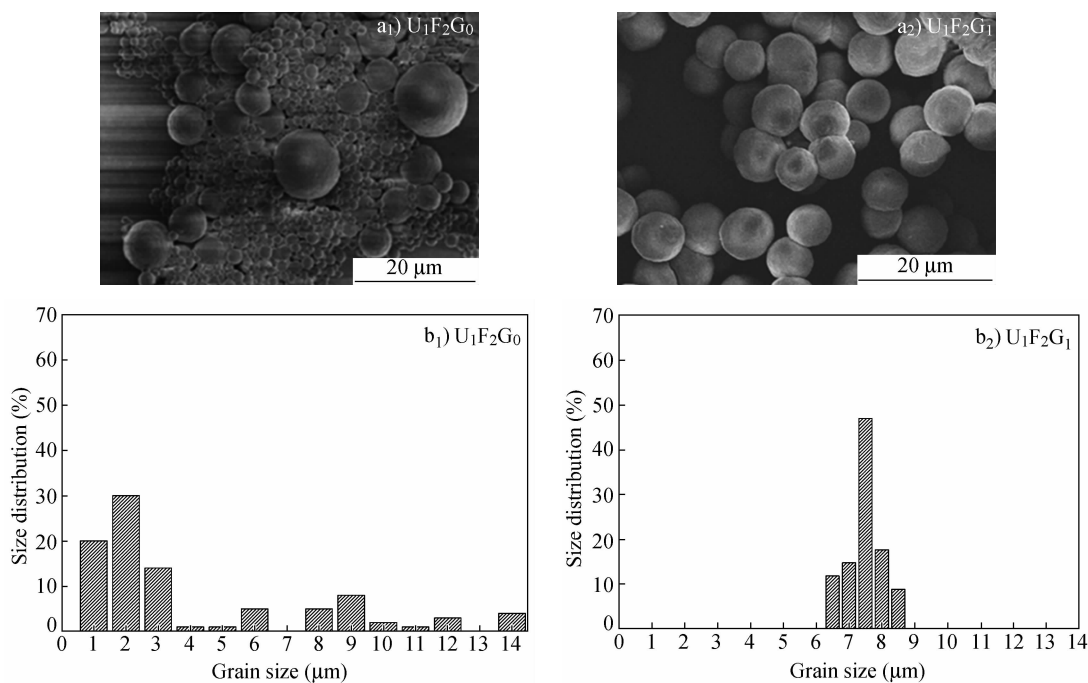


Fig. 1 Effect of glyoxal on the resin microsphere morphology and particle size distribution

(a<sub>1</sub>) and (a<sub>2</sub>): SEM micrographs for  $U_1F_2G_0$  and  $U_1F_2G_1$ ; (b<sub>1</sub>) and (b<sub>2</sub>): Particle size distribution for  $U_1F_2G_0$  and  $U_1F_2G_1$

**Table 2** Effect of glyoxal on the induction time and the precipitation amount (25 °C)

Sample	Reactants (U:F:G:A)	Induction* (min)	Amount (g)
$U_1F_2G_0$	1.00:2.00:0.00:0.00480	3.07	2.29
$U_1F_2G_1$	1.00:2.00:1.00:0.00480	4.20	1.69

\* The induction period is a period from the reaction beginning to the white state appearing. The white state is obvious.

表 2 是室温条件下测定的  $U_1F_2G_0$  和  $U_1F_2G_1$  微球样品合成反应的诱导期, 分别为 3.07 和 4.20 min, 添加乙二醛后合成反应的诱导期增加了约 36%. 前期工作我们发现室温条件下乙二醛和尿素之间的直接聚合反应 ( $U_1G_1:n$  (尿素) 和

$n$  (乙二醛) = 1.00:1.00) 并不明显, 静止放置 24 h 才会生成痕量结晶产物, 当反应温度升高到 60 °C 时乙二醛和尿素之间才可发生相对明显的聚合反应, 但生成的产物为针状结晶. 由以上的实验结果我们推测, 几乎惰性的乙二醛的存在改变了脲醛树脂的成核反应过程, 延缓了初级粒子形成阶段尿素和甲醛聚合反应的速度.

多次尝试不同反应物比例进行试验, 发现甲醛乙二醛醛基总量, 甲醛与乙二醛醛基类型对制备微球的形貌与结晶性有很大影响. 并且当  $U:(F+G) \geq 4$  时, 微球的形貌较好. 而醛基类型会影响微球粒径. 合成微球时乙二醛的添加量, 甲醛乙二醛的摩尔比存在最佳值.

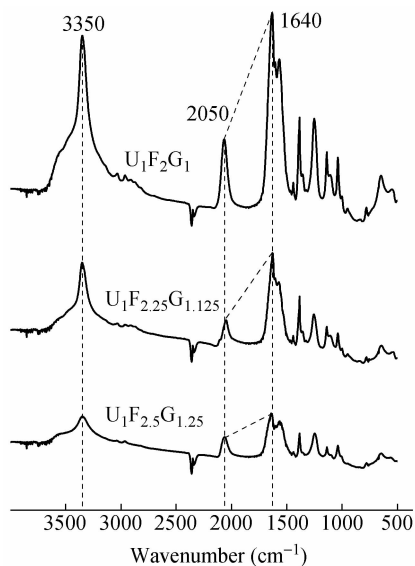
## 2.2 甲醛乙二醛醛基总量对脲醛树脂微球合成过程的影响

表 3 为  $U_1F_2G_1$ ,  $U_1F_{2.25}G_{1.125}$  和  $U_1F_{2.5}G_{1.25}$  微球样品合成反应的诱导期以及完全反应后所得产品的质量. 可以看出, 醛基总用量越大, 反应的诱导期越短, 所得产品的质量也越小. 先前的工作<sup>[14]</sup> 发现在纯脲醛树脂聚合反应中, 当尿素和甲醛的摩尔比小于 1 时, 随甲醛用量增加, 所得脲醛树脂产品的质量逐渐减少, 同时所得产物明显倾向于一种三维交联结构.

**Table 3** Effect of the aldehyde amount on the induction time and the precipitation amount (25 °C)

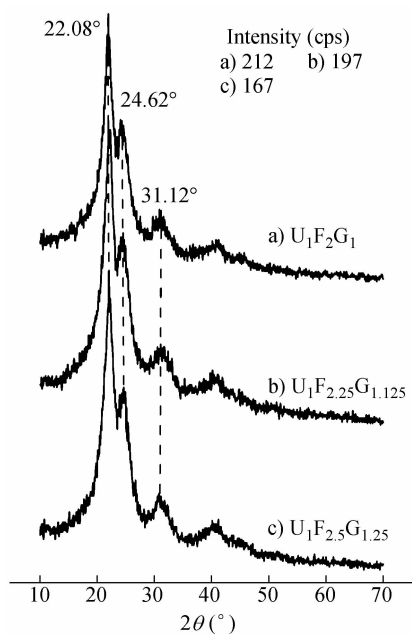
Sample	Reactants (U:F:G:A)	Induction (min)	Amount (g)
$U_1F_2G_1$	1.00:2.00:1.00:0.00480	4.20	1.69
$U_1F_{2.25}G_{1.125}$	1.00:2.25:1.13:0.00480	4.15	1.55
$U_1F_{2.5}G_{1.25}$	1.00:2.50:1.25:0.00480	3.83	1.46

图 2 为乙二醛存在时 3 种醛基总用量条件下所得微球样品的红外光谱. 图中所用内标为 PbSCN, 含量 50%, 其吸收峰出现在  $2050\text{ cm}^{-1}$ , 图中脲醛树脂的 N—H 键和 C=O 键伸缩振动吸收出现在  $3350\text{ cm}^{-1}$  和  $1640\text{ cm}^{-1}$ , 参考内标的吸收强度可见醛基总用量较高条件得到的产物 ( $U_1F_{2.5}G_{1.25}$ ) N—H 键和 C=O 键的吸收程度明显减弱. 图 3 是 3 种样品的 XRD 图, 由 XRD 图同样可以看出随着总醛基量的增加, 微球的结晶性减弱. 这些特征和纯尿素甲醛聚合反应的结果一致, 说明乙二醛的存在没有改变脲醛树脂聚合反



**Fig. 2** Effect of the aldehyde amount on the infrared absorption of the obtained microspheres

应的本质: 醛基总用量的增加提高了聚合物分子的三维交联程度, 降低了聚合产物的结晶性特征; 但乙二醛的存在明显影响到产物微球的成核以及初级粒子诱导生成阶段的反应特征.



**Fig. 3** Effect of the aldehyde amount on the XRD of the obtained microspheres

## 2.3 甲醛乙二醛醛基类型对脲醛树脂微球合成过程的影响

从结构看, 乙二醛分子中醛基的个数是甲醛的两倍, 但聚合反应中两种醛基所起的作用明显不同. 醛基类型对聚合反应诱导期和产物质量的影响如表 4 所示. 其中甲醛用量低即乙二醛用量高样品  $U_1F_{2.25}G_{1.125}$  合成反应的诱导期明显增加, 从样品  $U_1F_3G_{0.75}$  中的 3.33 增加到 4.15 min, 而产物微球的质量稍有增加. 图 4 是 3 个样品的红外光谱, 其中 N—H 键的吸收 ( $3350\text{ cm}^{-1}$ ), C=O 键的吸收 ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) 以及  $1400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  范围内的 Brill 谱带<sup>[18]</sup> 吸收强度均随甲醛比例的增大或乙二醛比例的减小而减弱. 图 5 是 3 个样品的 XRD 图, 3 个样品的衍射强度随样品中甲醛与乙二醛摩尔比的增大而减弱. 与红外光谱图显示

**Table 4** Effect of the aldehyde type on the induction time and the precipitation amount (25 °C)

Sample	Reactants (U:F:G:A)	Induction (min)	Amount (g)
$U_1F_3G_{0.75}$	1.00:3.00:0.750:0.00480	3.33	1.48
$U_1F_{2.7}G_{0.9}$	1.00:2.70:0.900:0.00480	3.78	1.51
$U_1F_{2.25}G_{1.125}$	1.00:2.25:1.13:0.00480	4.15	1.55

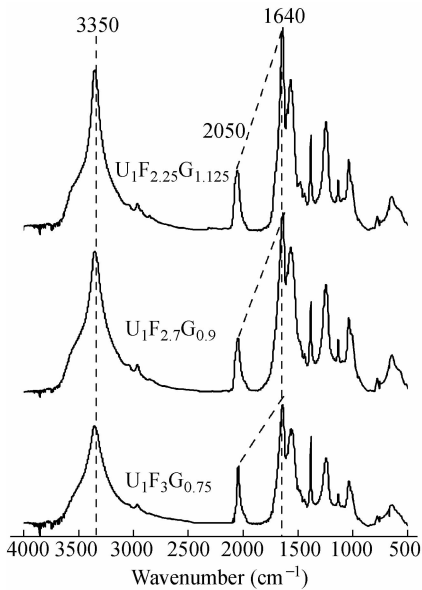


Fig. 4 Effect of the aldehyde type on the infrared absorption of the obtained microsphere samples

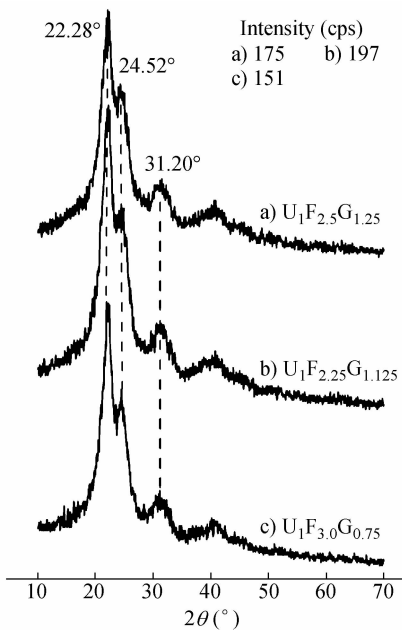


Fig. 5 Effect of the aldehyde type on XRD of the obtained microsphere samples

的结果一致. 这些结果和纯脲醛树脂聚合反应中尿素甲醛摩尔比变化时得到的规律相似<sup>[14]</sup>, 但乙二醛的存在明显改善了脲醛树脂微球的分散性和均匀程度.

#### 2.4 醛基总量及醛基类型比对微球形貌的影响

图 6 中 (a<sub>1</sub>) ~ (a<sub>3</sub>), (a<sub>4</sub>) ~ (a<sub>6</sub>), (a<sub>7</sub>) ~ (a<sub>9</sub>) 分别为尿素与总醛基比例 1:4, 1:4.5, 1:5 的 SEM 图, (b<sub>1</sub>) ~ (b<sub>9</sub>) 为相应的粒径分布图. 从图中可以看出, 在尿素与总醛基比例大于 1:4 的情

况下, 所制备微球的分散性以及形貌均很好. 其粒径分布分别为 8.0 ~ 10.0 μm, 6.5 ~ 9.5 μm, 5.0 ~ 7.0 μm, 6.5 ~ 9.5 μm, 7.0 ~ 10 μm, 4.5 ~ 7.5 μm, 6.0 ~ 7.0 μm, 4.0 ~ 5.0 μm 和 4.5 ~ 5.0 μm. 在尿素与总醛基比例一定的条件下, 随着甲醛量的减少, 乙二醛量的增加, 微球粒径逐渐减小. 因此, 可以通过调整乙二醛的添加量, 来制备不同粒径大小的脲醛树脂微球. 就微球的均匀性看, 样品 b<sub>9</sub> 的均匀性最好, 粒径大都集中在 5 μm. 总醛基用量越多, 所得微球粒径越均匀.

#### 2.5 乙二醛和脲醛树脂的成核生长反应

以上实验证明乙二醛的存在没有明显影响脲醛树脂微球的分子结构, 没有改变这种结构随尿素甲醛投料比变化的规律, 但乙二醛的存在改变了聚合反应的速度, 尤其是初始阶段的反应特征, 改善了产物微球的分散性和球形完整性.

为进一步考察聚合反应过程中乙二醛的作用, 在脲醛树脂诱导期形成云白色状态的时刻加入乙二醛, 所得产物微球的形貌特征如图 7 所示. 图 7(a<sub>1</sub>) 和 7(a<sub>2</sub>) 分别为尿素甲醛聚合反应诱导期前和诱导期后添加乙二醛时形成产物微球的扫描电镜照片, 其中尿素、甲醛和乙二醛的摩尔比分别为 1.00:2.00:1.00. 可以看出后添加乙二醛时生成的样品(图 7(a<sub>2</sub>))尽管球形完整、分散性好, 但和先添加乙二醛的样品(图 7(a<sub>1</sub>))相比微球粒子的大小极不均匀, 先添加乙二醛生成产物微球的粒径集中在 ~5.5 μm, 而后添加乙二醛的粒径分散在 1.0 ~ 12 μm 之间, 和不添加乙二醛的脲醛树脂微球的反应结果没有明显差别(对照图 1(a<sub>1</sub>) 和 1(b<sub>1</sub>)), 纯尿素甲醛聚合产物微球粒径更大程度集中在 1.0 ~ 14 μm). 可见乙二醛对产物微球形貌和粒径分布的改善主要体现在尿素甲醛的初始聚合过程或成核反应阶段. 图 2 中添加了乙二醛前后反应的诱导期从未添加时的 3.07 延长到 4.20 min, 延长了约 40%, 表 4 中随着乙二醛用量的增加产物微球的诱导期从 3.33 增加到 4.15 min, 这里高浓度乙二醛存在条件下形成脲醛树脂微球的分散性和均匀性更好. 我们认为, 乙二醛最主要的作用在于可以控制脲醛树脂微球的成核反应进程, 延缓初始阶段产物微球的生长速度, 或者起了缓冲聚合反应速度尤其是初始阶段聚合反应速度的作用.

酸性条件下乙二醛化脲醛树脂微球的控制性成核生长过程示意图如图 8 所示. 尿素和甲醛之

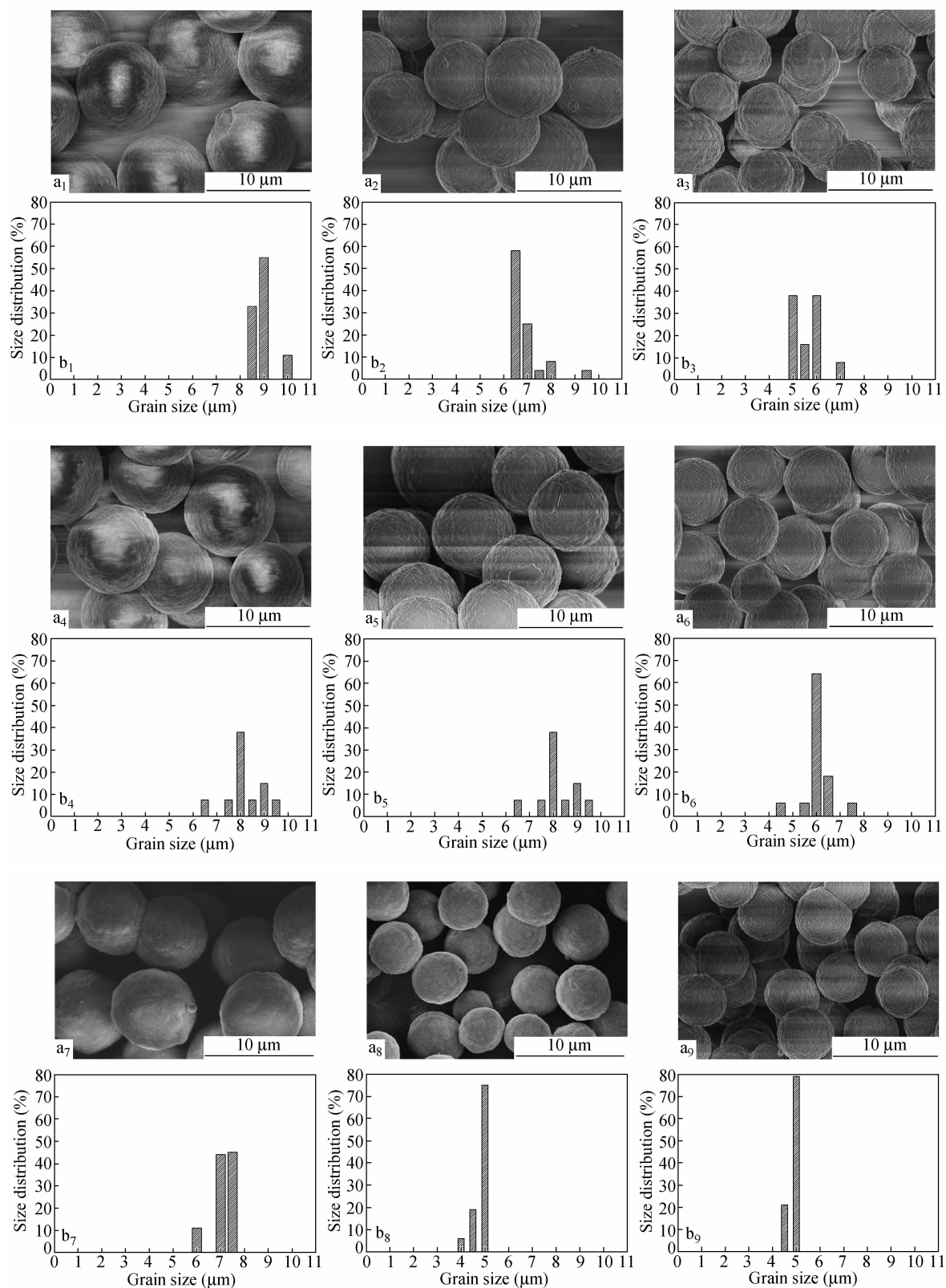


Fig. 6 SEM micrographs and diameter distributions of each microspheres sample

(a<sub>1</sub> ~ a<sub>9</sub>) and (b<sub>1</sub> ~ b<sub>9</sub>) are the SEM micrographs and diameter distributions of  $U_1F_{2.6}G_{0.67}$ ,  $U_1F_{2.4}G_{0.8}$ ,  $U_1F_2G_1$ ,  $U_1F_3G_{0.75}$ ,  $U_1F_{2.7}G_{0.9}$ ,  $U_1F_{2.25}G_{1.125}$ ,  $U_1F_{3.33}G_{0.83}$  and  $U_1F_3G_1$ ,  $U_1F_{2.5}G_{1.25}$ , respectively.

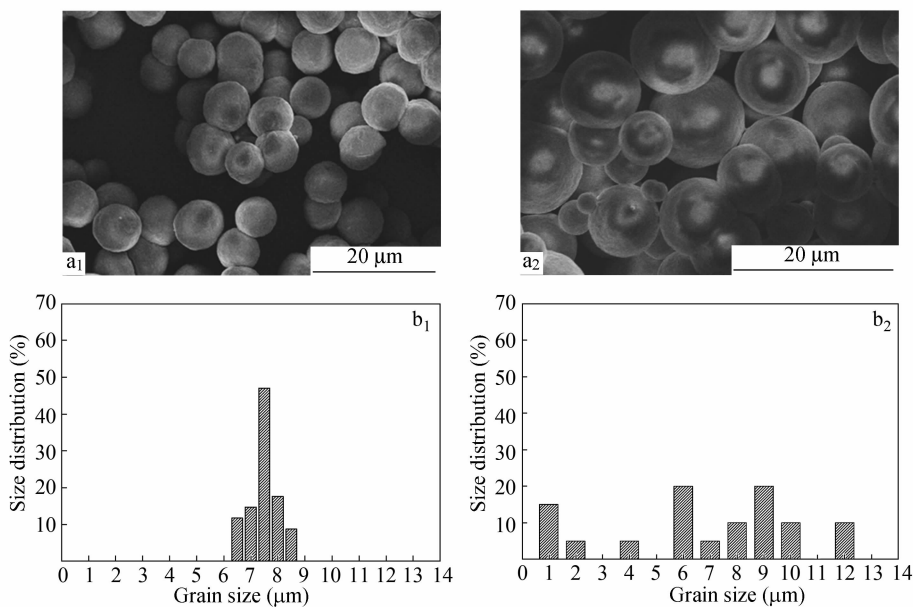


Fig. 7 The SEM micrographs and diameter distributions of microsphere samples: (a<sub>1</sub>) and (b<sub>1</sub>) adding glyoxal before the induction time; (a<sub>2</sub>) and (b<sub>2</sub>) adding glyoxal after the induction time

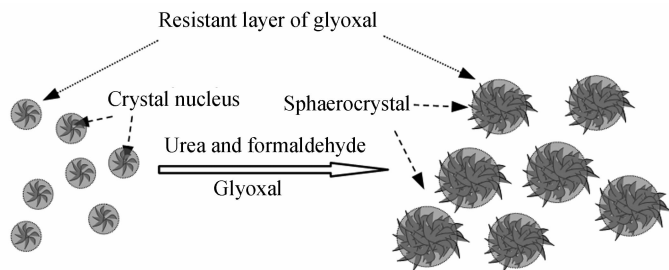


Fig. 8 Controlled nucleation and growth process of resin microspheres using glyoxal

间的结晶性聚合形成球晶,这种成核和生长受脲醛树脂线性分子之间氢键的导向作用<sup>[14]</sup>,具有一定的结晶性各向异性特征,类似现象也出现在聚酰胺类树脂中<sup>[19-22]</sup>.当存在乙二醛时,由于和甲醛的分子结构相似,乙二醛分子部分覆盖在晶核和球晶的表面,然而反应性能和甲醛不同,室温条件下乙二醛分子几乎不和尿素发生反应(24 h内只有痕量反应),这种晶核和球晶表面或表面活性位被乙二醛分子盖同微球之间的生长差异得到了控制,微球的粒径分布均匀一致.

## 2.6 乙二醛存在时氧化硅和脲醛树脂的杂化反应特征

图9为脲醛树脂-氧化硅杂化材料的红外光谱图,图中 $3300\text{ cm}^{-1}$ , $1652\text{ cm}^{-1}$ 分别是N—H键和C=O键伸缩振动吸收峰,这归因于材料中的—CONH—.  $1100\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为Si—O—Si键不对称伸缩振动红外吸收峰.酸性条件下无机

氧化物溶胶中进行的尿素甲醛聚合反应最初被用于合成有机无机杂化微球,焙烧后得到无机氧化物微球<sup>[1,2,4]</sup>,用于合成氧化硅<sup>[23]</sup>、氧化锆<sup>[24]</sup>和氧化钛<sup>[25]</sup>等无机氧化物微球,这些微球广泛用于高效液相色谱分析.氧化硅溶胶中的聚合诱导反应<sup>[16]</sup>和添加乙二醛条件下合成的氧化硅杂化微

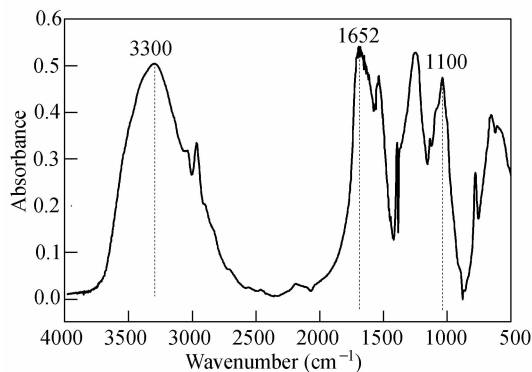


Fig. 9 FTIR of UF-silica microsphere hybrids

球的扫描电镜照片如图 10(a<sub>1</sub>) ~ (a<sub>2</sub>) 所示,合成中使用的溶胶是正硅酸乙酯的酸性水解液.可以看出 2 种条件下合成的杂化微球粒径大约在 3 ~ 6 μm,而焙烧后所得氧化硅微球的粒径差别很大,不添加乙二醛的杂化微球焙烧前后的形貌没有明显变化(对照图 10(a<sub>1</sub>)和(b<sub>1</sub>)分别为杂化微球和氧化硅),而添加乙二醛后所得的微球大小均匀,焙烧后的粒径约 1 μm(如图 10(b<sub>2</sub>)所示),大小仅为原杂化微球的 20%(对照图 10(a<sub>2</sub>)和

(b<sub>2</sub>)分别为乙二醛存在条件下合成的杂化微球和氧化硅微球).添加乙二醛后聚合诱导反应的另一特点是这种微球表面为更明显的絮状结构,在我们的实验中这一尿素甲醛比例条件下所得氧化硅微球焙烧前后其表面通常不发生明显变化,而在稍高的甲醛比例条件下(如尿素甲醛摩尔比为 1:3)还可能得到氧化硅和脲醛树脂的壳核结构<sup>[26,27]</sup>.

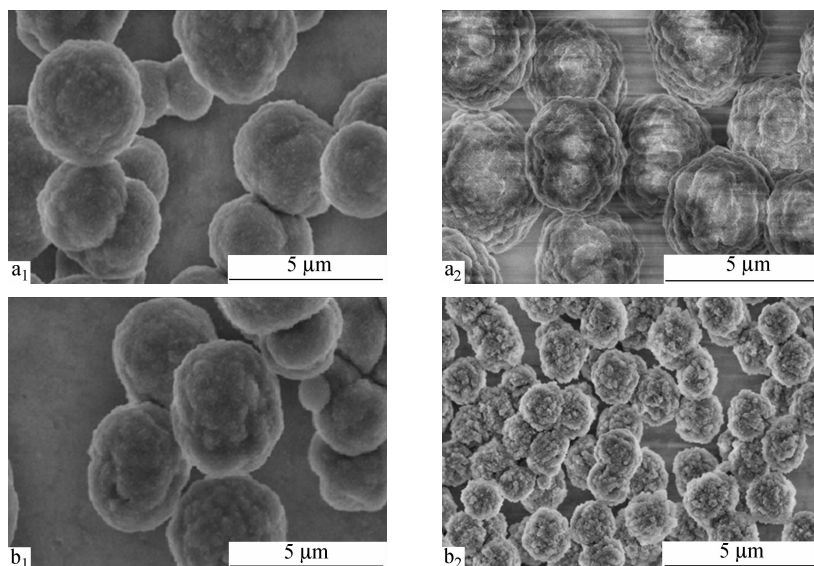


Fig. 10 SEM micrographs for silica hybrid precursors (a<sub>1</sub>) and silica microspheres (b<sub>1</sub>) without adding glyoxal; and for silica hybrid precursors (a<sub>2</sub>) and silica microspheres (b<sub>2</sub>) with adding glyoxal

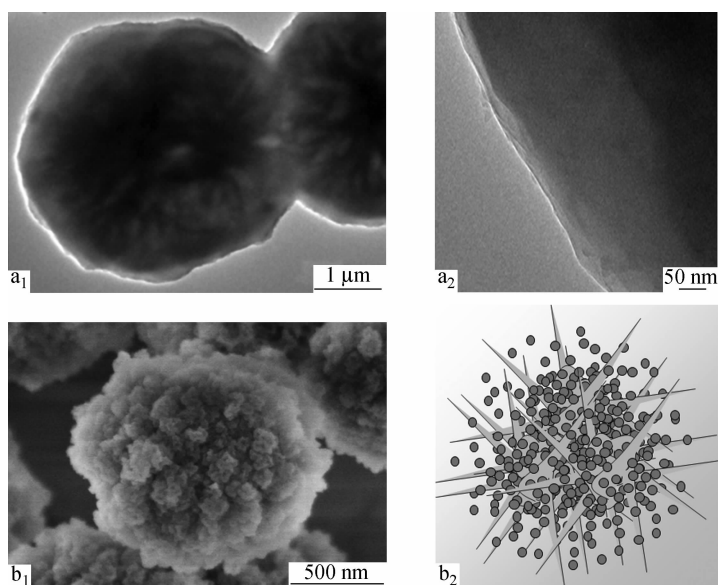


Fig. 11 (a<sub>1</sub>) and (a<sub>2</sub>) TEM micrographs of precursor hybrids obtained using glyoxal, (b<sub>1</sub>) SEM micrograph of the silica microspheres and (b<sub>2</sub>) for the structure model of precursor hybrids



乙二醛存在条件下合成的脲醛树脂杂化微球的透射电镜照片和杂化微球模型如图 11 所示. 图 11 ( $a_1 \sim a_2$ ) 是杂化微球的透射电镜照片, 可以看出所得脲醛树脂杂化微球为典型的球晶结构 (如图 11 ( $a_1$ )), 这种杂化球晶焙烧后的形貌如图 11 ( $b_1$ ) 所示, 为絮状表面结构. 絮状表面氧化硅的粒径和杂化微球的粒径相比明显变小, 部分原因是微球本身的收缩引起的, 但我们倾向认为另一个可能的原因是乙二醛对尿素甲醛的控制性聚合促进了这一现象的发生.

这里将无机氧化硅纳米粒子的杂化沉积和有机物的结晶聚合分别理解似乎更加合理: 由于乙二醛存在条件下尿素甲醛的聚合反应速度减慢, 而同样酸性条件下氧化硅纳米粒子的杂化沉积速度变化不大, 尤其在初始阶段有机物的聚合诱导期明显延长, 使初级杂化粒子中氧化硅的含量相对升高, 两种反应速度的差异形成了氧化硅从球心依次向外逐渐减小的浓度梯度, 最终焙烧后得到更小粒径的絮状表面氧化硅微球. 无机纳米粒子的杂化速度和脲醛树脂聚合速度的差异不仅导致了实验中的更小的氧化硅微球, 常常也能形成

氧化硅壳和有机物核的结构<sup>[16, 27]</sup>.

### 3 结论

乙二醛存在条件下合成的脲醛树脂微球具有分散性好、球形完整、粒径分布窄等突出优点; 乙二醛添加量的变化可以方便的调整脲醛树脂微球的粒径大小 ( $4 \sim 8 \mu\text{m}$ ); 合成微球时最佳投料比为尿素与总醛基摩尔比为  $1:5$ , 甲醛与乙二醛摩尔比为  $2:1$ , 微球粒径为  $5 \mu\text{m}$ ; 乙二醛的存在限制了树脂粒子的成核和生长过程, 而聚合反应诱导期的抑制是脲醛树脂微球形貌和均匀性改善的主要原因; 在氧化硅杂化微球的合成过程中使用乙二醛时最终得到的氧化硅微球大小均匀, 粒径约  $1 \mu\text{m}$ , 仅为杂化母体微球粒径的  $20\%$ , 无机氧化物的杂化和脲醛树脂生长速度的差异可能是这种小粒径氧化硅粒子形成的主要原因. 这些结果对脲醛树脂微球的制备和应用, 如色谱分析、生物酶固定化、环境水处理等具有良好的指导意义.

致谢 论文得到上海市微米化学科技有限公司的支持.

### REFERENCES

- 1 Iler R K, McQueston H J. US patent, B01J13/14, 4010242. 1977-03-01
- 2 Carr P W, Funkenbusch E F, Rigney M P, Coleman P L, Hanggi D A, Schafer W A. US patent, B01J20/06, 5015373. 1991-05-14
- 3 Pesek J J, Matyska M T, Williamsen E J, Evanchic M, Hazari V, Konjuh K, Takhar S, Tranchina R J. *Chromatographia*, 1997, 786: 219 ~ 228
- 4 Carr P W, McCormick A V, Annen M J, Sun L, Brown J R. US patent, B01J20/02, 5540834. 1996-07-30
- 5 Hao Zhixian (郝志显), Wu Pengfei (武鹏飞), Li Zheng (李铮), Luo Hao (罗浩), Zhu Zhirong (朱志荣), Lin Rui (林瑞). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2010, 68: 309 ~ 314
- 6 Birinci E, Gülfen M, Aydın A O. *Hydrometallurgy*, 2009, 95: 15 ~ 21
- 7 Ertan E, Gülfen M J. *Appl Polym Sci*, 2009, 111: 2798 ~ 2805
- 8 Ni C H, Yi C H, Feng Z Y. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 3127 ~ 3132
- 9 Panahi H A, Sharif A A M, Bigonah M, Moniri E J. *Chem Eng*, 2009, 26: 1723 ~ 1728
- 10 Zuo G J, Mamoun M. *React Funct Polym*, 1995, 24: 165 ~ 181
- 11 Ma Jianbiao (马建标), He Binglin (何炳林). *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1993, 9: 250 ~ 260
- 12 Gablin K A. US patent, C02b, 4010108. 1973-03-01
- 13 Hao Zhixian (郝志显), Li Hong (李红), Li Zheng (李铮), Liu Hui (刘辉), Gan Lihua (甘礼华), Xu Zijie (徐子颀), Chen Longwu (陈龙武). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2008, 66: 860 ~ 866
- 14 Hao Zhixian (郝志显), Li Zheng (李铮), Lin Rui (林瑞), Gan Lihua (甘礼华), Xu Zijie (徐子颀), Chen Longwu (陈龙武). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2009, 67: 575 ~ 580
- 15 Hao Zhixian (郝志显), Luo Hao (罗浩), Cheng Yiyi (程艺艺), Wang Xiaogang (王晓岗), Wang Lijun (王利军), Zhu Zhirong (朱志荣), Gan Lihua (甘礼华), Xu Zijie (徐子颀), Chen Longwu (陈龙武). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2011, 21: 2531 ~ 2538
- 16 Hao Zhixian (郝志显), Cheng Yiyi (程艺艺), Wang Lele (王乐乐), Wang Xiaogang (王晓岗), Wang Lijun (王利军), Zhu Zhirong (朱志荣), Gan Lihua (甘礼华), Xu Zijie (徐子颀), Chen Longwu (陈龙武). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2012, 70: 331 ~ 338
- 17 Vinken E, Terry A E, Hoffmann S, Vanhaecht B, Koning C E, Rastogi S. *Macromolecules*, 2006, 39: 2546 ~ 2552
- 18 Jones N A, Atkins E D T, Hill M J, Cooper S J, Franco L. *Macromolecules*, 1997, 30: 3569 ~ 3578
- 19 Kinoshita Y. *Makromol. Chem*, 1959, 33: 21 ~ 23

- 20 Vasanthan N, Murthy N S, Bray R G. *Macromolecules*, 1998, 31: 8433 ~ 8435
- 21 McKiernan R L, Heintz A M, Hsu S L, Atkins E D T, Penelle J, Gido S P. *Macromolecules*, 2002, 35: 6970 ~ 6974
- 22 Guo Rui(郭瑞), Yu Jiaguo(余家国), Zhao Li(赵丽), Zhao Jianxiu(赵健修). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2004, 62: 493 ~ 497
- 23 Jiang Z T, Zuo Y M. *Anal Chem*, 2001, 73: 686 ~ 688
- 24 Li Xinhui(李新会), Liu Guoquan(刘国詮). *Chin Chem Lett(化学通报)*, 1994, (4): 17 ~ 21
- 25 Hao Z X, Guo B, Liu H, Gan L H, Xu Z X, Chen L W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 95: 350 ~ 359
- 26 Guo Bin(郭彬), Liu Hui(刘辉), Hao Zhixian(郝志显), Gan Lihua(甘礼华), Xu Zijie(徐子颀), Chen Longwu(陈龙武). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2006, 64: 756 ~ 760

## UREA FORMALDEHYDE POLYMERIZATION CONTROLLED BY USING GLYOXAL

Zhi-xian Hao, Shu-zhen Wang, Le-le Wang, Yi-yi Cheng, Yu-qing Guo, Xiao-gang Wang, Zhi-rong Zhu, Li-hua Gan, Zi-jie Xu, Long-wu Chen  
(*Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092*)

**Abstract** The urea formaldehyde polymerization controlled by using glyoxal was investigated. The sizes of the resin microspheres were in the range of 1.0 ~ 14  $\mu\text{m}$ , and the size range was 6.5 ~ 9.0  $\mu\text{m}$  in the presence of glyoxal. Sizes and morphology of the resin microspheres could be adjusted or improved with altering the aldehyde amount or glyoxal ratio in the reaction. Addition of glyoxal or increment of its ratio in the reaction significantly extend the induction time of precipitation (more than 25% longer). Infrared and XRD analyses show that the increment of both the aldehydes or the formaldehyde proportion can reduce the crystallization characteristics of polymers. Glyoxal is able to adjust the nucleation of urea formaldehyde resin or the growth of the primary particles, it was considered that the glyoxal covered the polymer surface or the active sites, limiting the diffusion of urea formaldehyde. The average size of silica microspheres prepared under the presence of glyoxal is only 20% of that of their precursor hybrids. A radial silica content gradient in the hybrid microspheres was suggested, which might result from the rate differences between silica hybridization and urea formaldehyde resin polymerization.

**Keywords** Urea formaldehyde resin, Microsphere, Glyoxal, Hybrid, Silica