

• 研究论文 •

表面活性剂存在条件下脲醛树脂微球的合成反应过程

郝志显* 程艺艺 王乐乐 王晓岗 朱志荣 甘礼华
徐子颀 陈龙武
(同济大学化学系 上海 200092)

摘要 考察了酸性和不同表面活性剂存在条件下脲醛树脂微球的合成反应过程。中性 Tween80 和阳离子 CTAB 表面活性剂中生成的微球粒径分布窄, 而阴离子表面活性剂中所得产物明显团聚, 当预聚脲醛树脂粒子生成后加入中性和阳离子表面活性剂使产物微球的分散性和球形完整性明显改善。表面活性剂存在条件下产物的结晶性增强, 初始反应的速率减慢, 但中性和阳离子表面活性剂中初级粒子生成的诱导期延长、拉曼吸收增强、所得微球带正电荷; 而阴离子条件下生成产物的相应特征正好相反。以上结果可以用表面活性剂的两亲性和电性对脲醛树脂微球的成核和生长过程的影响来解释。

关键词 脲醛树脂微球; 吐温; 十六烷基三甲基溴化铵; 十二烷基苯磺酸钠

Synthesis of Urea-Formaldehyde Resin Microspheres under Surfactant Conditions

Hao, Zhixian* Cheng, Yiyi Wang, Lele Wang, Xiaogang Zhu, Zhirong
Gan, Lihua Xu, Zijie Chen, Longwu
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract The synthesis of urea-formaldehyde resin microspheres has been conducted with different surfactants under the acidic conditions. Narrow size distributions of resin microspheres are obtained in the presence of neutral surfactant Tween80 and cationic CTAB, while in that of anionic surfactant the resin product displays severe aggregation. After the prepolymer particles develop under conditions of neutral or cationic surfactant, the dispersity and spherical integrity of the microspheres improve significantly. Crystallinity of the microsphere products increases and the initial reaction rate slows in the presence of surfactant. In the case of neutral or cationic surfactant, the induction period of the prepolymer particles extends, the Raman absorption enhances, and the charge of the particles is positive, however, in the case of anion surfactant, the results are opposite to that described above. These results could be explained by the influence of surfactant amphiphilic and electrical properties on the nucleation and growth process of urea-formaldehyde resin microspheres.

Keywords urea-formaldehyde resin microsphere; Tween; SDBS; CTAB

有机聚合物微球在电磁材料合成^[1~3]、色谱分析^[4~6]、环境污染处理^[7,8]以及生物医药^[9,10]等领域有着

十分广泛的应用, 这类材料包括环氧树脂、聚丙烯酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、酚醛树脂、脲醛树脂等, 其中脲

* E-mail: haozhixian@tongji.edu.cn; Tel.: 021-65982656-8426.

Received July 25, 2011; revised September 9, 2011; accepted September 26, 2011.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai Municipality (No. 09ZR1434100).

上海市自然科学基金(No. 09ZR1434100)资助项目.

醛树脂的合成很有特点. 尿素和甲醛在酸或碱的催化作用下都可以生成聚合树脂, 经过碱性和酸性多步反应^[11~13]合成的粘合剂具有强度高、固化快、价格低等优点, 在木材加工行业广泛应用; 酸性条件下^[14]的反应生成有机聚合物沉淀, 最早用于无机氧化物微球的合成^[15~17], 具体方法是在氧化物溶胶中进行尿素和甲醛的聚合反应生成有机无机杂化沉淀, 空气中焙烧树脂后得到金属氧化物微球, 这种应用早先由 Carr 等^[15,16]发现, 又叫聚合诱导凝胶法(PICA). 借助尿素甲醛的这种“聚合诱导”特征人们先后合成了用于色谱分析的氧化硅^[18]、氧化锆^[19]、氧化钛^[20]等多种填料, 然而有关酸性条件下纯脲醛树脂微球的合成和应用却很少报道.

最近的一份研究工作^[21]使用脲醛树脂微球高温分解来合成碳微球, 其中脲醛树脂微球前体的制备使用甲酸作催化剂, 尿素甲醛的物质的量比为 1:1.6. 另一份专利^[22]使用氧化铁凝胶中尿素甲醛的聚合反应合成杂化微球, 再将氧化铁用盐酸溶液溶解生成脲醛树脂微球, 这种微球最终被改性成液相色谱柱填料.

尿素甲醛酸性条件下的沉淀反应是一种典型的半结晶聚合过程^[14,23], 借助脲醛树脂的聚合反应可以方便地调控氧化硅凝胶的孔结构^[24,25]; 这种“聚合诱导”过程本质上是线性脲醛树脂的模板化作用^[23], 而酸性水溶液中也同样可发生纯尿素甲醛的沉淀聚合反应. 聚合反应比较复杂, 产物的分子结构、结晶结构、振动光谱特征等都随反应条件的变化而变化^[14]; 其形貌包括层状碎片、粘连结构、球形结构、甚至特定条件下生成的杂化微球还可能焙烧为空壳结构^[23,25], 实验中很难得到良好分散、球形完整、粒径分布均匀的纯脲醛树脂微球.

用三种不同类型表面活性剂的乳化作用制备脲醛树脂微球, 首次考察了中性表面活性剂吐温-80 (Tween80)、阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、以及阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)对脲醛树脂微球制备过程的影响, 通过定量分析以及反应诱导期等的测定推断表面活性剂在微球形成过程中所起的作用, 为脲醛树脂微球的进一步研究和应用提供依据和指导.

1 实验部分

1.1 药品和试剂

尿素(分析纯, $\geq 99.0\%$, 中国医药集团上海化学试剂公司); 甲醛溶液(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); 无水乙醇(分析纯, $\geq 99.7\%$, 中国医药集团上海化学试剂公司); 吐温 80 (Tween80, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公

司); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯, $\geq 99.0\%$, 中国医药集团上海化学试剂公司); 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, 分析纯, $\geq 88\%$, 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). 所有药品和试剂均未经进一步处理直接使用.

1.2 制备

将 1 mL 的 1.00% 的 Tween80, 2.00% 的 CTAB 和 2.00% 的 SDBS 水溶液分别加入含 40 mL 蒸馏水的 100 mL 的烧杯中, 分别加入 2.25 g 尿素溶解后, 再各加入 6 mL 甲醛后搅拌均匀, 最后加入 0.2 mL 的盐酸. 静置到溶液反应生成云白色的状态时继续反应 10 min 抽滤分离, 使用少量去离子水和乙醇分别洗涤三次得到脲醛树脂沉淀. 分离后的脲醛树脂微球于室温下干燥 5 h, 然后再在烘箱中 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h 得到最终样品. 考虑到水溶液中 Tween80 的临界胶束浓度较低, 其用量为其它表面活性剂用量的一半.

另一组样品的合成只改变了表面活性剂的添加次序, 其时间控制在溶液变为云白色状态时加入. 纯脲醛树脂的合成包含三个不同尿素甲醛的物质的量比分别是 1:1、1:2 和 1:3, 对应甲醛的用量分别为 3 mL、6 mL 和 9 mL, 除了反应中不添加表面活性剂之外, 其余原料的用量和反应条件一致.

反应诱导期的考察从加入盐酸催化剂开始到溶液出现云白色状态为止, 记录过程所用的时间. 为考察表面活性剂对晶核初始生长速度的影响, 在另一组实验中当溶液变为云白色时添加表面活性剂后继续反应 2 min 分离所得脲醛树脂沉淀, 干燥并称量所得产物的质量; 沉淀总量将样品反应 24 h 后分离处理得到.

1.3 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 cm^{-1} , 扫描次数 32, 以 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 作内标物(2070 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 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 粉末混合研磨后再 KBr 压片. 样品的晶体结构用 Bruker D8 Focus 型衍射仪测定, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 作为放射源, 电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. 拉曼吸收用 Invia 型显微共聚焦拉曼光谱仪测试. 用 NOVA2200e 全自动物理吸附仪对材料的表面积和孔结构进行分析, BET 测定前在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 脱气 3.0 h 除去样品表面吸附的杂质. 样品的形貌特征使用 S-4800 型高分辨场发射扫描电子显微镜分析. 为了得到样品衍射强度的近似可比性, 除了合成条件平行外, XRD 分析中的样品为纯样品, 且样品均不经过研磨直接压片分析. 为考察脲醛树脂微球的电性, 在显微镜的载玻片上配置平行电

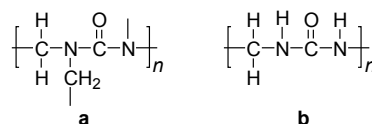
极, 电压为 30 V, 再将脲醛树脂微球溶液置于电极之间, 观测微球的移动方向, 判断粒子的电性。

2 实验结果

2.1 纯尿素甲醛的聚合反应

图 1a~1c 分别为尿素甲醛物质的量比 1:1、1:2 和 1:3 条件下合成的脲醛树脂微球的扫描电子显微镜照片, 这些样品合成时均未添加表面活性剂。可以看出: 尿素甲醛物质的量比 1:1 条件下生成的产物除了包含少量球形完整的粒子(如图 1a 中圆形标记所示)以外, 其它粒子主要形貌为层状网络团聚结构, 同时沉淀粒子间存在着明显的粘连; 尿素甲醛物质的量比 1:3 条件下生成的沉淀产物粒径分布均匀, 但沉淀粒子容易碎裂(如图 1c 中圆形标记所示), 微球粒子之间也存在着一定程度的粘连; 当尿素和甲醛的物质的量比为 1:2 时生成的沉淀产物分散性好、球形完整, 但微球的粒径分布并不均匀。

先前的工作^[4]发现: 尿素和甲醛的沉淀反应过程中, 纯脲醛树脂中一般存在两种极端的结构, 如下式所示:



其中 **a** 为三维交联结构, **b** 为线性结构。实际上脲醛树脂结构并不是单一的交联结构或线性结构, 而是两种结构的过渡, 且尿素甲醛聚合反应中当尿素的用量一定, 从尿素甲醛物质的量比 1:1 开始增加甲醛的用量, 生成脲醛树脂沉淀的量逐渐减少; 而当甲醛的用量一定, 从尿素甲醛物质的量比 1:1 开始增加尿素用量, 产物的量不变。其中尿素过量时, 定量生成接近线性结构的层状半结晶脲醛树脂; 但甲醛过量时得到不同程度共价交联的三维结构产物。

兼顾脲醛树脂的层状半结晶结构、交联特征以及沉淀产物的球形完整性, 选择反应物尿素和甲醛的物质的量比 1:2 作为改性聚合反应原料的物质的量配比, 这一反应物配比所得脲醛树脂沉淀具有良好的球形形貌、但粒径分布宽, 大约在 1~14 μm 之间, 如图 2 所示。

2.2 表面活性剂条件下尿素甲醛的聚合反应

图 3 为中性 Tween80、阳离子 CTAB 和阴离子 SDBS

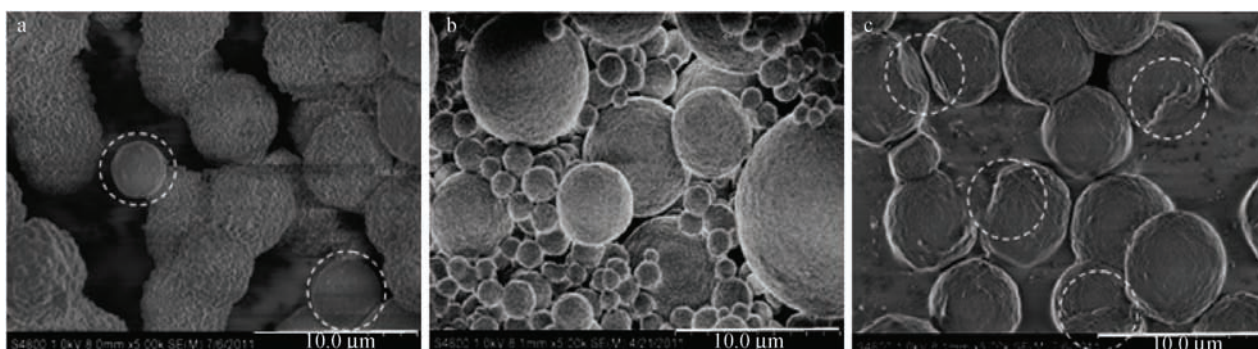


图 1 不同尿素甲醛物质的量比条件下合成的脲醛树脂微球的 SEM 形貌特征

Figure 1 SEM images of the resin microspheres obtained with different urea-formaldehyde molar ratios

UF molar ratios: a 1:1; b 1:2; c 1:3

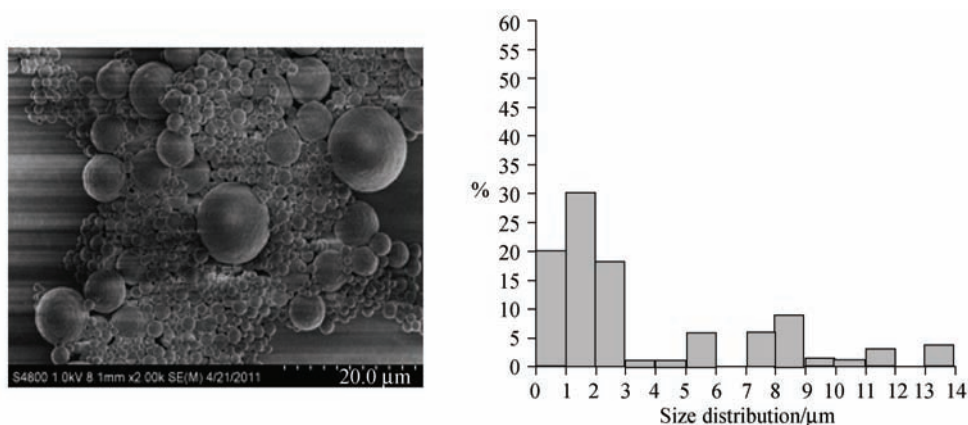


图 2 尿素甲醛物质的量比 1:2 条件下合成微球的粒径分布特征

Figure 2 Size distribution characteristics of the resin microspheres obtained with urea-formaldehyde molar ratio 1:2

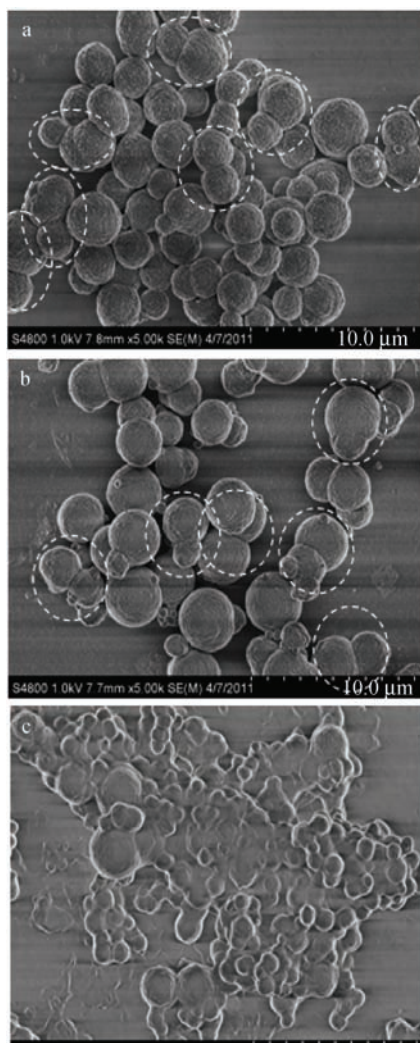


图3 不同表面活性剂溶液中合成的脲醛树脂微球的 SEM 形貌特征

Figure 3 SEM images of the urea-formaldehyde resin microspheres obtained with different surfactants

Surfactant: (a) Tween80; (b) CTAB; (c) SDBS

三种表面活性剂溶液中尿素甲醛聚合反应后生成的脲醛树脂微球的扫描电子显微镜照片. 实验首先将表面活性剂溶解在水溶液中, 再将尿素和甲醛加入反应.

这种方法和未加表面活性剂条件下所得产物的特征(如图2所示)明显不同: SDBS 溶液中所得微球产生了明显的粘连和团聚; Tween80 和 CTAB 中所得产物粒径分布均匀, 集中在 $1\sim4\ \mu\text{m}$, 但产物中同时也包含少量二聚微球粒子(如图3a, 3b中的圆圈标记所示), 可见表面活性剂在脲醛树脂的聚合反应过程中所起的作用十分突出.

尿素甲醛的沉淀反应可以理解为晶核的生成和生长两个过程. 图3中所得微球的分布特征有了很大程度的改善, 但还存在部分粘连现象, 出现少量二聚粒子. 显然其中的聚合反应是在表面活性剂胶束存在条件下

同时完成了层状半结晶的成核和生长过程. 为了减少表面活性剂对脲醛树脂成核过程的影响, 我们选择在脲醛树脂晶核形成之后加入表面活性剂的方法控制脲醛树脂微球的生长过程, 以获得球形规整、粒子分散和粒径分布集中的脲醛树脂微球.

实验首先在酸性介质中进行尿素和甲醛的成核诱导反应, 当溶液由澄清突然变为云白色时立即加入表面活性剂, 这一状态的变化十分清楚并且容易重现, 所得沉淀产物的形貌和粒径分布如图4所示. SDBS 改性条件下的产物为多孔网络结构(如图4c所示), 和先加表面活性剂条件下所得产物的特征相比球形粒子间的粘连稍有缓和(对照图3c), 其粒径分布集中在 $1\sim9\ \mu\text{m}$ 之间, Tween80 和 CTAB 条件下生成微球的粒径分布分别集中在 $1\sim5\ \mu\text{m}$ 和 $1\sim4\ \mu\text{m}$ 之间, 如图4a, 4b所示, 这种分布和先加表面活性剂条件下生成的产物的特征基本一致, 但后加表面活性剂所得微球的分散性、球形度以及微球粒子之间的聚合粘连现象均有明显改善(对照图4a, 4b与图2和图3a, 3b). 通过 BET 的测试证实这些微球结构为多孔结构, 例如 SDBS 改性微球的比表面积为 $51\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.211\ \text{cm}^3/\text{g}$, 孔径为 $11.307\ \text{nm}$.

2.3 表面活性剂条件下生成脲醛树脂微球的结构特征

不同表面活性剂存在条件下所得脲醛树脂微球的 XRD 分析如图5所示, 所有产物均在 2θ 为 22.2° 、 24.6° 和 31.1° 位置出现了 X 射线衍射峰. 这里通过比较衍射峰的强度来讨论微球样品的相对结晶程度. 由图可以看出加入表面活性剂后所得脲醛树脂微球的衍射峰均有所增强. 其中带有电性的表面活性剂尤其是负电性 SDBS 条件下, 这种效应更突出, 表明表面活性剂的存在改变了脲醛树脂沉淀的半结晶结构特征.

图6为不同浓度表面活性剂条件下所得脲醛树脂微球的红外光谱. 其中的特征吸收出现在 $3349.80\ \text{cm}^{-1}$ (N—H 键伸缩振动), $1635\ \text{cm}^{-1}$ (C=O 键伸缩振动)和 $1560\ \text{cm}^{-1}$ (N—H 键弯曲振动)^[14]; $1400\sim1000\ \text{cm}^{-1}$ 光谱范围出现了 Brill 吸收谱带^[26,27], 这一范围的吸收特征也常用于考察聚酰胺材料的结晶性, 这里 $2071\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现的是 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 内标物的吸收峰. 和纯尿素甲醛聚合产物相比, 所有较高表面活性剂浓度(5%)条件下合成的脲醛树脂的特征吸收明显增强(参见图中 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 内标物吸收和 C=O 吸收峰间斜率的变化), 在中性 Tween80, 尤其是阳离子 CTAB 条件下存在着一个红外特征吸收的极小值, 而 1%阴离子 SDBS 浓度条件下所得产物的吸收最强, 之后的红外吸收略有下降. 显然, 表面活性剂的存在明显的影响脲醛树脂微球的生长过程, 其用量存在一个适宜的作用范围.

不同表面活性剂条件下所得产物的拉曼散射光谱

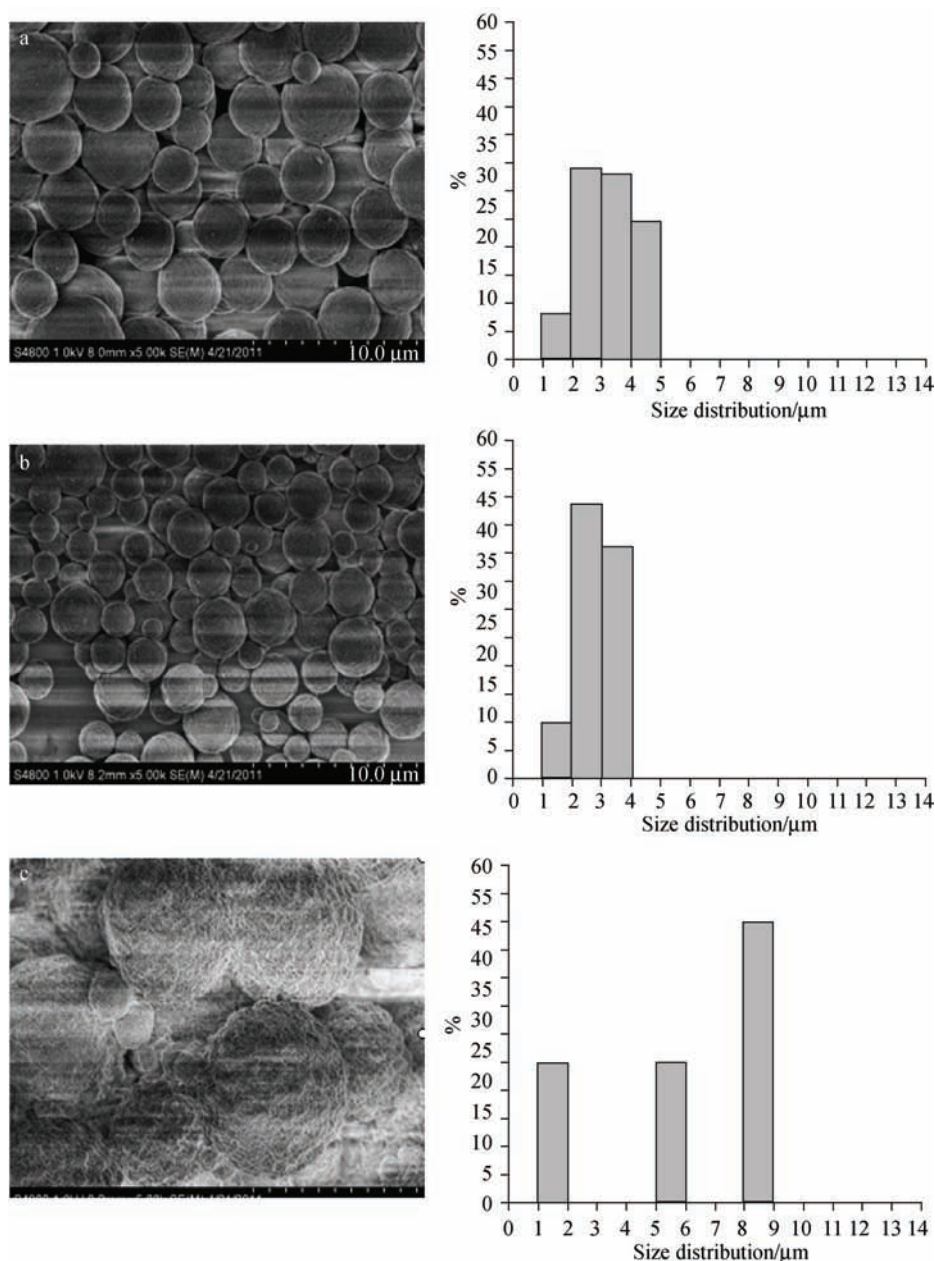


图4 脲醛树脂微球初级粒子经表面活性剂处理后得到微球的粒径分布特征

Figure 4 Size distribution characteristics of the resin microspheres obtained after prepolymer particles treated with surfactants
Treated with: (a) Tween80; (b) CTAB; (c) SDBS

如图7所示. 其中 3342, 2962 和 1631 cm^{-1} 处分别出现了 N—H, C—H 和 C=O 双键的伸缩振动吸收^[14,23], 这里 SDBS 的拉曼散射吸收减弱, CTAB 尤其是 Tween80 条件下的特征散射吸收明显增强. 这说明阴离子表面活性剂条件下脲醛树脂微球的生长特征和中性以及阳离子表面活性剂的情况完全不同.

2.4 表面活性剂条件下脲醛树脂微球的沉淀过程分析

表1是不同表面活性剂溶液中生成脲醛树脂沉淀的诱导期(从酸催化剂加入到溶液变为云白色的时间). 纯尿素甲醛聚合反应生成沉淀的诱导期约 3 min, 当在

Tween80 和 CTAB 溶液中进行脲醛树脂的聚合反应时反应的诱导期增加了 41%和 20%, 而 SDBS 溶液中进行的沉淀反应诱导期缩短了 15%. 可见阳离子尤其是中性表面活性剂明显延缓了脲醛树脂的成核反应, 而阴离子表面活性剂促进了晶核的生成过程.

表2为表面活性剂条件下脲醛树脂微球的电性和初始生成速度的变化, 反应首先使用纯尿素甲醛聚合, 当溶液变为云白色时加入表面活性剂, 以此考察表面活性剂对脲醛树脂微球生长过程的影响. 结果证明不加表面活性剂的脲醛树脂微球为正电性, 添加中性和阳离子表

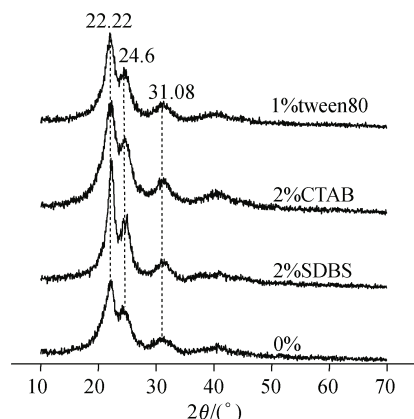


图5 不同表面活性剂存在条件下得到的脲醛树脂微球的XRD谱图

Figure 5 XRD spectra of the resin microspheres obtained with different surfactants

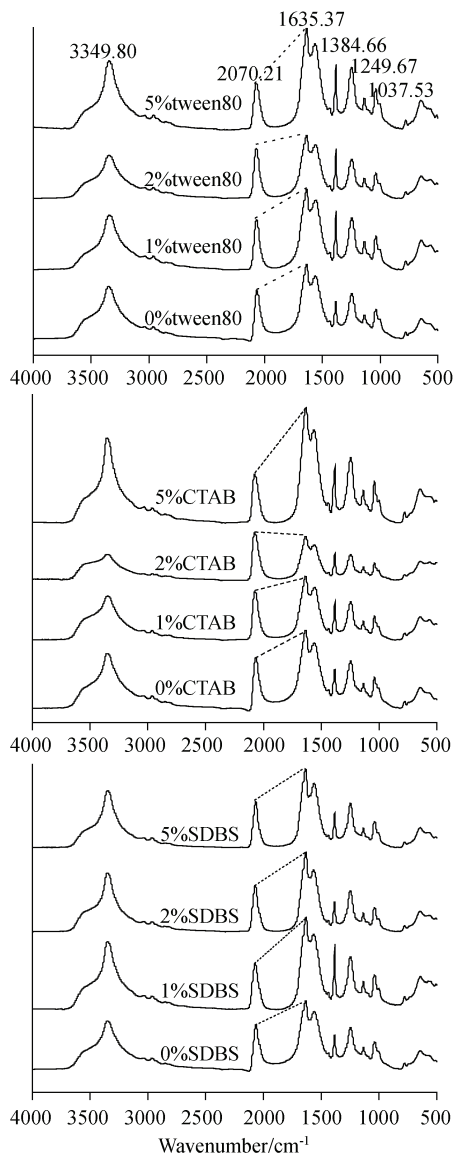


图6 不同浓度表面活性剂改性得到脲醛树脂微球的红外光谱

Figure 6 IR spectra of urea-formaldehyde resin microspheres obtained under different amount of surfactants

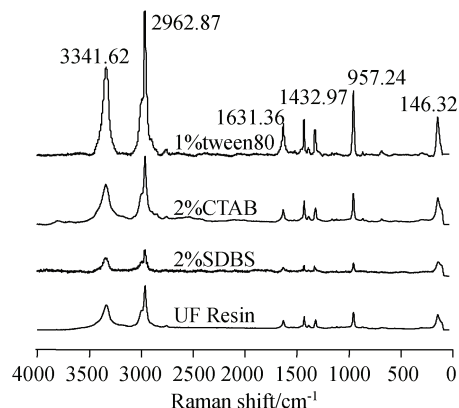


图7 不同表面活性剂改性条件下所得脲醛树脂微球的拉曼光谱

Figure 7 Raman spectra of urea-formaldehyde resin microspheres obtained under different surfactants

表1 28 °C时不同表面活性剂条件下的成核诱导期

Table 1 Nucleation induction periods under different surfactants at 28 °C

样品	反应诱导期/min	诱导期的变化/%
未加表面活性剂	2.93	0.0
Tween80	4.13	41
CTAB	3.51	20
SDBS	2.48	-15

表2 不同表面活性剂条件下尿素甲醛聚合反应速度的变化

Table 2 Changes of the urea-formaldehyde polymerization rate under different surfactants

样品	2 min 沉淀量/g	2 min 反应进度 ^a /%	24 h 沉淀总量/g	电性
未加表面活性剂	0.831	30.4	2.73	+
Tween80	0.580	21.7	2.67	+
CTAB	0.591	21.8	2.71	+
SDBS	0.570	20.7	2.75	-

^a反应进度为沉淀量与沉淀总量的比。

面活性剂后的脲醛树脂微球电性不变, 而加入阴离子表面活性剂后生成的脲醛树脂微球带负电. 可见脲醛树脂微球的电性和阳离子表面活性剂一致, 而阴离子表面活性剂改变了脲醛树脂的电性特征, 这种阴离子表面活性剂对微球电性特征的影响解释了表1中聚合反应诱导期的缩短现象.

从表2的数据看, 24 h后所有条件下聚合反应生成的沉淀量一致; 反应2 min时不同表面活性剂下微球的初始生长速度一致, 占反应产物总量的21.5%, 其沉淀量比未加表面活性剂得到的量减少了30%, 所以表面活性剂延缓了脲醛树脂的初始沉淀过程. 由此可见不同表面活性剂的这种效应具有一定程度的共性, 而对脲醛树脂电性和成核速度的影响却截然不同.

3 讨论

结合表面活性剂的两亲性特征、借助表面活性剂的稳定性胶束结构模型、同时考虑尿素甲醛聚合反应中的成核和生长过程,可以更好地理解表面活性剂改性脲醛树脂微球的合成机理。

图8为表面活性剂溶液中脲醛树脂微球的结构及其成核和生长过程的示意图。

表面活性剂溶解在溶液中当其浓度大于临界胶束浓度时形成的胶束呈现亲水性的球形界面和长链烷基聚集成的亲油性胶核结构(如图8胶束结构),这种表面活性剂浓度的变化对生成脲醛树脂的结构存在明显的影响(参考图6)。

当脲醛树脂成核后反应物尿素和甲醛的亲水性转换成晶核较强的疏水性,形成了水包油型脲醛树脂乳化晶核结构。其中聚合产物的亲油性由聚合物链上亚甲基的规整性排列产生(参见图7中 2963 cm^{-1} 处拉曼吸收随表面活性剂的不同而变化)。由于脲醛树脂晶核被两亲性表面活性剂所覆盖,其晶核的形成和初始生长速度减慢(参见表1),当晶核的电性和表面活性剂一致时晶核的稳定性增加,反应物通过界面亲油层的阻力增加,晶核的生成(或初始生长)速度减慢,这里 Tween80 和 CTAB 条件下脲醛树脂聚合反应的诱导期分别增加了41%和20%。

尽管表面活性剂两亲界面膜的存在使脲醛树脂晶核相对稳定,但由于这种乳化晶核结构存在过高的比表面能,在长时间的诱导期内同样会导致部分微球之间的粘连,因此最终所得产物包含一定程度的二聚粒子(参见图3a, 3b);特别是在阴离子表面活性剂环境中表面活性剂的负电性中和了脲醛树脂晶核的正电性,导致晶核的电性稳定性下降、诱导期缩短(参见表1),生成严重粘连的团聚微球产物(参见图3c)。

当尿素甲醛反应成核并生长成亚微米的初级粒子

时加入表面活性剂,其粒子的生长过程如图9所示。表面活性剂在初级粒子的表面形成了两亲性的界面膜(参见图8微球结构),其中的规整性亲油层的形成使反应物的扩散过程受到限制,乳化初级粒子的生长速度明显减慢(参见表2)。这里三种表面活性剂的亲油链本质类似,它们所形成的亲油层对反应速度的抑制作用相同,相比未加表面活性剂条件下的反应进度从30%下降到21%(参见表2)。可见在电性一致条件下两亲性界面膜良好地保护了脲醛树脂的聚合反应过程。表面活性剂条件下合成微球的X射线衍射强度加强可以理解为反应速度的减小导致的晶体规整性增强所致(对照图5和表2)。由此可见表面活性剂的电性和两亲性特征是影响脲醛树脂微球完整性、分散性以及粒径分布均匀程度的重要参考因素。

4 结论

酸性条件下纯尿素甲醛聚合生成的微球存在着不同程度的粘连、易碎和粒径分布宽等缺点。在中性表面活性剂 Tween80 和阳离子 CTAB 溶液中得到的微球粒径分布集中在 $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间,同时存在部分微球之间的二聚粘连,而阴离子 SDBS 溶液中生成的产物却严重团聚;当聚合反应的初级粒子生成后再加入表面活性剂时,中性和阳离子表面活性剂条件下生成微米粒子的粒径分布、分散性和球形完整性均有明显改善;但阴离子表面活性剂下生成产物的团聚特征改变不大。

不同表面活性剂存在条件下生成脲醛树脂的结晶性增强。所有表面活性剂中微球生成的总量和未加表面活性剂条件下的生成量一致,但初始反应速度比未加表面活性剂时的速度减少30%。红外分析证实表面活性剂浓度的变化明显影响产物的振动吸收。中性和阳离子表面活性剂条件下的产物特征和阴离子条件下的某些结

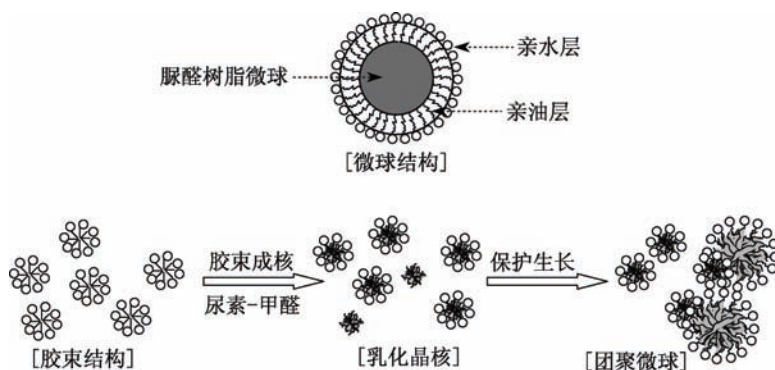


图8 表面活性剂溶液中脲醛树脂微球的结构及其成核和生长过程

Figure 8 Structure, as well as nucleation and growth process of urea-formaldehyde microspheres in surfactant solution

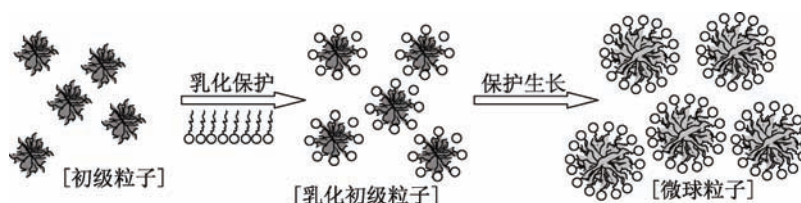


图9 脲醛树脂成核后表面活性剂保护的微球生长过程

Figure 9 Growth process of urea-formaldehyde prepolymer particles protected in surfactant solution

果完全相反: 中性和阳离子条件下生成产物的拉曼散射增强, 但阴离子条件下的吸收减弱; 中性和阳离子表面活性剂溶液中微球合成的诱导期延长, 而阴离子表面活性剂下的诱导期缩短; 中性和阳离子表面活性剂(包括未加表面活性剂)条件下生成微球的表面带正电, 而阴离子表面活性剂条件下的产物带负电。

致谢 论文得到了上海市微米化学科技有限公司的支持。

References

- 1 Ali-zade, R. A. *Colloids Surf. A* **2005**, 255, 111.
- 2 Zhang, K.; Choi, H. J. *Diamond Relat. Mater.* **2011**, 20, 275.
- 3 Yang, C.; Li, H.; Xiong, D.; Cao, Z. *React. Funct. Polym.* **2009**, 69, 137.
- 4 Wang, R.; Zhang, Y.; Ma, G.; Su, Z. *Colloids Surf. B* **2006**, 51, 93.
- 5 Liapis, A. I.; Xu, Y.; Crosser, O. K.; Tongta, A. J. *Chromatogr. A* **1995**, 702, 45.
- 6 Luo, X.; Zhang, L. J. *Chromatogr. A* **2010**, 1217, 5922.
- 7 Yang, Y.; Liu, X.; Guo, M.; Li, S.; Liu, W.; Xu, B. *Colloids Surf. A* **2011**, 377, 379.
- 8 Denizli, A.; Kesenci, K.; Arica, Y.; Piskin, E. *React. Funct. Polym.* **2000**, 44, 235.
- 9 Freiberg, S.; Zhu, X. X. *Int. J. Pharm.* **2004**, 282, 1.
- 10 Li, D.; Zhong, X.; Zeng, Z.; Jiang, J.; Li, L.; Zhao, M.; Yang, X.; Chen, J.; Zhang, B.; Zhao, Q.; Xie, M.; Xiong, H.; Deng, Z.; Zhang, X.; Xu, S.; Gao, Y. *J. Controlled Release* **2009**, 138, 103.
- 11 Dunky, M. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1998**, 18, 95.
- 12 Crowe, G. A. Jr.; Lynch, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3795.
- 13 Crowe, G. A. Jr.; Lynch, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3731.
- 14 Hao, Z.-X.; Li, Z.; Li, H.; Lin, R.; Gan, L.-H.; Xu, Z.-X.; Chen, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 575 (in Chinese). (郝志显, 李铮, 李红, 林瑞, 甘礼华, 徐子颀, 陈龙武, 化学学报, **2009**, 67, 575.)
- 15 Carr, P. W.; Funkenbusch, E. F.; Rigney, M. P.; Coleman, P. L.; Hanggi, D. A.; Schafer, W. A. *US 5015373*, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 112, 23134].
- 16 Carr, P. W.; McCormick, A. V.; Annen, M. J.; Sun, L.; Brown, J. R. *US 5540834*, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 146420].
- 17 Iler, R. K.; McQueston, H. J. *US 4010242*, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, 86, 173714].
- 18 Hao, Z.-X.; Luo, H.; Cheng, Y.-Y.; Wang, X.-G.; Wang, L.-J.; Zhu, Z.-R.; Gan, L.-H.; Xu, Z.-X.; Chen, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2531 (in Chinese). (郝志显, 罗浩, 程艺艺, 王晓刚, 王利军, 朱志荣, 甘礼华, 徐子颀, 陈龙武, 化学学报, **2011**, 69, 2531.)
- 19 Yang, J.-J.; Zuo, Y.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21, 1852 (in Chinese). (杨俊俊, 左育民, 高等学校化学学报, **2000**, 21, 1852.)
- 20 Jiang, Z.-T.; Zuo, Y.-M. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 686.
- 21 Wang, D.; Chen, M.; Wang, C.; Bai, J.; Zheng, J. *Mater. Lett.* **2011**, 65, 1069.
- 22 Cai, Z.-K.; Sun, R.-N.; Sun, X.-F.; Shi, Q.-H. *CN 1268523A*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 134, 296607].
- 23 Hao, Z.-X.; Li, H.; Li, Z.; Liu, H.; Gan, L.-H.; Xu, Z.-X.; Chen, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 860 (in Chinese). (郝志显, 李红, 李铮, 刘辉, 甘礼华, 徐子颀, 陈龙武, 化学学报, **2008**, 66, 860.)
- 24 Hao, Z.; Guo, B.; Liu, H.; Gan, L.; Xu, Z.; Chen, L. *Micro-porous Mesoporous Mater.* **2006**, 95, 350.
- 25 Guo, B.; Liu, H.; Hao, Z.; Gan, L.; Xu, Z.; Chen, L. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 756 (in Chinese). (郭彬, 刘辉, 郝志显, 甘礼华, 徐子颀, 陈龙武, 化学学报, **2006**, 64, 756.)
- 26 Cui, X.; Yan, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 4017.
- 27 Vasanathan, N.; Murthy, N. S.; Bray, R. G. *Macromolecules* **1998**, 31, 8433.