

## 十二烷基苯磺酸钠改性的尿素和甲醛聚合杂化法合成氧化硅微球

郝志显\* 王乐乐 程艺艺 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:** 本文在存在十二烷基苯磺酸钠时利用正硅酸乙酯水解液中尿素和甲醛的结晶性聚合反应合成得到了氧化硅微球。首次考察了尿素和甲醛的物质的量比、尿素和甲醛的总用量、正硅酸乙酯 (TEOS) 用量、酸用量、以及十二烷基苯磺酸钠用量对所得氧化硅微球结构和形貌特征的影响。适当选择这些用量范围可以得到结构稳定、分散均匀的氧化硅微球。在微球生长中尿素的量不足时, 其突出的结晶性聚合与氧化硅杂化反应进程相互影响, 导致了氧化硅微球核壳结构的形成。酸用量增加使氧化硅微球的孔径分布从复杂的双峰转变成均匀的单峰。表面活性剂的使用使氧化硅微球的孔分布从 0~80 nm 范围内的连续分布转化成单一分布。这些结果对正硅酸乙酯水解液直接合成氧化硅微球方法的推广和应用具有重要指导意义。

**关键词:** 脲醛树脂微球; 十二烷基苯磺酸钠; 氧化硅微球; 杂化

**中图分类号:** O613      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4861(2012)07-1389-08

## Syntheses of Silica Microspheres by SDBS-Modified Urea-Formaldehyde Polymer Hybridization

HAO Zhi-Xian\* WANG Le-Le CHENG Yi-Yi WANG Xiao-Gang ZHU Zhi-Rong  
GAN Li-Hua XU Zi-Jie CHEN Long-Wu  
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Silica microspheres have been synthesized by crystalline polymerization reaction of urea and formaldehyde in tetraethoxysilane hydrolyzate in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate. Influence of the molar ratio of urea to formaldehyde, amounts of urea and formaldehyde, tetraethoxysilane (TEOS), acid, as well as sodium dodecyl benzene sulfonate on the structure and feature of silica microspheres is first investigated in this study. The suitable parameters above can lead to the silica microspheres with structural stability and uniform dispersion. The nuclear shell structure of silica microspheres could form in the reaction condition of insufficient amount of urea and formaldehyde, under the circumstances of outstanding crystalline polymerization of urea and formaldehyde following by prominent silica hybridization. With the increase of acidity in the reaction system, the twin peaks of silica microsphere pore size distribution turn into a uniform single peak. The use of surfactant made the pore size distribution of the silica microspheres from a continuous range of 0 to 80 nm into a single peak. These results are of importance for the extending and application of directly synthesizing silica microspheres in tetraethoxysilane hydrolyzate.

**Key words:** urea resin microspheres; sodium dodecyl benzene sulfonate; silica microspheres; hybridization

收稿日期: 2011-09-22。收修改稿日期: 2012-01-06。

上海市自然科学基金 (No.09ZR1434100) 资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: haozhixian@tongji.edu.cn; Tel.: 021-65982656-8426

## 0 引言

酸性条件下利用无机氧化物溶胶中尿素和甲醛的聚合反应可以合成无机氧化物杂化微球, 煅烧杂化产物后生成无机氧化物微球<sup>[1-3]</sup>。这种氧化物微球具有较大的比表面和孔体积, 粒径在微米尺寸范围, 广泛的用作高效液相色谱分析的载体填料。迄今为止, 报道了很多氧化物微球的合成和应用, 例如氧化硅<sup>[4-6]</sup>、氧化钛<sup>[7]</sup>、氧化铁<sup>[8-10]</sup>、氧化锌<sup>[11]</sup>、氧化铈<sup>[12-13]</sup>和氧化钽<sup>[14]</sup>等, 而利用这一反应合成的典型微球包括氧化硅<sup>[15]</sup>、氧化钛<sup>[16-17]</sup>和氧化锆<sup>[18-21]</sup>等。其中氧化硅微球表面具有丰富的硅羟基, 具备了键合与化学改性的基础<sup>[22]</sup>。据统计液相色谱中微米级氧化硅微球填料占到所有填料的 80%, 而各种类型的氧化硅化学键合固定相占高效液相色谱填料的 78%<sup>[23]</sup>, 因此研究酸性条件下氧化硅微球的合成<sup>[24]</sup>, 尤其是硅溶胶中脲醛树脂聚合诱导的氧化硅微球的合成具有重要意义。

酸性条件下尿素和甲醛的聚合反应相当复杂<sup>[25-26]</sup>。由于存在线性结构的结晶性聚合反应<sup>[26]</sup>, 同时存在脲醛树脂和氧化硅纳米粒子之间的氢键型杂化反应过程<sup>[27-28]</sup>, 实验中控制合成均匀分散以及结构稳定的氧化硅微米粒子并不容易<sup>[15, 25-28]</sup>。尿素和甲醛的比例、有机物的用量、溶胶中氧化硅的含量等各种因素都可能影响最终氧化硅微球的分散性、球形度及孔结构特征<sup>[25]</sup>; 此外合成过程中不同厂家使用的商业硅溶胶性能和组成差别很大, 也是导致这一反应重现性差的主要原因。

本文使用正硅酸乙酯水解的方法直接合成硅溶胶, 在先前 3 种表面活性剂改性研究<sup>[29-30]</sup>的基础上选择阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠改性的方法制备氧化硅微球。首次考察了合成过程中各种反应条件如尿素和甲醛比例、正硅酸乙酯用量、酸用量和十二烷基苯磺酸钠用量等对氧化硅形貌和结构特征的影响。通过调节合成过程中不同变化因素控制氧化硅微球的粒径、平均孔径、孔结构以及致密性, 得到了分散和球形完整性好、孔分布集中的氧化硅微球。这些结果对微米级多孔氧化硅微球的推广合成和应用都具有指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与试剂

正硅酸乙酯(TEOS, AR, 不低于 98.5%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 无水乙醇(AR, 不低于

99.7%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 尿素(AR, 不低于 99.0%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 甲醛溶液(AR, 37.0%~40.0%, 以 38.0% 计量, 中国医药集团上海化学试剂公司); 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, AR, 不低于 88%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 盐酸(AR, 36.0%~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 制备方法

将 34.4 mL 正硅酸乙酯(T)、1.00 mL 盐酸(A)和 100 mL 去离子水在烧瓶中混合, 水浴加热至 70 °C 后恒温电磁搅拌 2.0 h 得到水解产物, 水解产物过滤后冷却至室温备用。准确量取 39 mL 水解产物, 缓慢加入 5.00% 的十二烷基苯磺酸钠水溶液(S) 1.50 mL, 混合均匀后在搅拌条件加入新配制的尿素(U)和甲醛(F)溶液(其中包含甲醛 3.78 mL,  $n_U:n_F=1.0:1.6$ ), 密封反应 10 min 左右溶液变成云白色, 继续反应 20 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。再将沉淀在 60 °C 恒温条件下用 30 mL 正硅酸乙酯的乙醇溶液浸泡 3.0 h, 其中  $V_T:V_{EtOH}=1.0:3.0$ ; 最后用 30 mL 无水乙醇浸泡替换残余的正硅酸乙酯。上述制备中各化合物的物质的量比为  $n_U:n_F:n_T:n_A:n_S=1.0:1.6:2.0:0.189:0.00014$ 。实验中将加入尿素和甲醛溶液开始到溶液变为云白色状态为止的时间定义为诱导期; 其中的初始沉淀为云白色状态后 10 min 内体系中生成的杂化产物。

将上述过程得到的杂化微球于 60 °C 下干燥 5.0 h, 再在空气中程序升温至 600 °C 除去其中的有机物。焙烧过程参考氧化硅杂化微球的热分析结果<sup>[29]</sup>在程序升温条件下进行。首先以 1 °C·min<sup>-1</sup> 的速率从室温升温到 200 °C, 恒温 1 h, 再以 0.5 °C·min<sup>-1</sup> 的速率从 200 °C 升温至 310 °C, 恒温 1 h, 最后以 1 °C·min<sup>-1</sup> 的速率从 310 °C 升温至 600 °C, 恒温 4 h 后降到室温保存分析。

实验中的变化因素包括尿素和甲醛物质的量比、尿素和甲醛总量、正硅酸乙酯用量、酸用量以及十二烷基苯磺酸钠用量。当某一因素变化时, 其余组分用量与以上合成过程一致。不同变化因素下各组分的物质的量比及所得氧化硅样品的简写如下表 1 所示, 标记中保留了尿素、甲醛和可变因素的简写, 其中下标为该组分合成中的用量物质的量比, 标记前加“Hy”表示杂化样品。

表 1 不同因素变化后各化合物的物质的量比以及简写

Table 1 Molar ratio of each material and its symbol under the different reaction conditions

| Variable                            | $n_U:n_F:n_T:n_A:n_S$     | Symbol                   |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| molar ratio of urea to formaldehyde | 1.0:2.0:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_2$                 |
|                                     | 1.0:1.6:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{1.6}$             |
|                                     | 1.0:1.0:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_1$                 |
| amounts of urea and formaldehyde    | 2.0:3.2:2.0:0.189:0.00014 | $U_2F_{3.2}$             |
|                                     | 1.0:1.6:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{1.6}$             |
|                                     | 0.5:0.8:2.0:0.189:0.00014 | $U_{0.5}F_{0.8}$         |
| amounts of TEOS                     | 1.0:1.6:4.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{1.6}/T_4$         |
|                                     | 1.0:1.6:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{1.6}/T_2$         |
|                                     | 1.0:1.6:1.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{1.6}/T_1$         |
| amounts of acid                     | 1.0:1.6:2.0:0.473:0.00014 | $U_1F_{1.6}/A_{0.473}$   |
|                                     | 1.0:1.6:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{1.6}/A_{0.189}$   |
|                                     | 1.0:1.6:2.0:0.063:0.00014 | $U_1F_{1.6}/A_{0.063}$   |
| amounts of SDBS                     | 1.0:2.0:2.0:0.189:0.00072 | $U_1F_{2.0}/S_{0.00072}$ |
|                                     | 1.0:2.0:2.0:0.189:0.00028 | $U_1F_{2.0}/S_{0.00028}$ |
|                                     | 1.0:2.0:2.0:0.189:0.00014 | $U_1F_{2.0}/S_{0.00014}$ |
|                                     | 1.0:2.0:2.0:0.189:0.00000 | $U_1F_{2.0}/S_{0.00000}$ |

### 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  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32, 以  $Pb(SCN)_2$  作内标物( $2\ 065\text{ cm}^{-1}$  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。

热重与差热分析在 TA Instrument SDTQ 600 型热分析仪上进行, 加热速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 氮气流速  $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用 Micromeritics Tristar 3000 表面和孔径分析仪对材料的表面积和孔结构进行分析。

BET 测定前先在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  脱气 3.0 h 除去样品表面吸附的杂质。样品的形貌使用 Philips XL-30 场发射扫描电镜( $20\text{ kV}$ )和 JSM-6360LV 扫描电子显微镜分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 尿素和甲醛的物质的量比对氧化硅微球杂化特征的影响

图 1 为合成反应中改变尿素和甲醛用量时所得氧化硅微球的扫描电子显微镜照片。反应中尿素和甲醛的物质的量比分别为  $1.0:1.0(U_1F_1)$ 、 $1.0:1.6(U_1F_{1.6})$  和  $1.0:2.0(U_1F_{2.0})$ , 杂化产物经  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  焙烧 4 h 后得到最终氧化硅微球样品。

可以看出当尿素和甲醛的物质的量比为  $1.0:1.0$  时氧化硅微球( $U_1F_1$ )的分散性和球形完整性差、粒径分布不均匀、部分微球之间存在明显的团聚; 尿素和甲醛的物质的量比为  $1.0:2.0$  时所得氧化硅微球( $U_1F_{2.0}$ )的分散性和均匀性好, 粒径较小; 而当尿素和甲醛的物质的量比为  $1.0:1.6$  时所得微球( $U_1F_{1.6}$ )的分

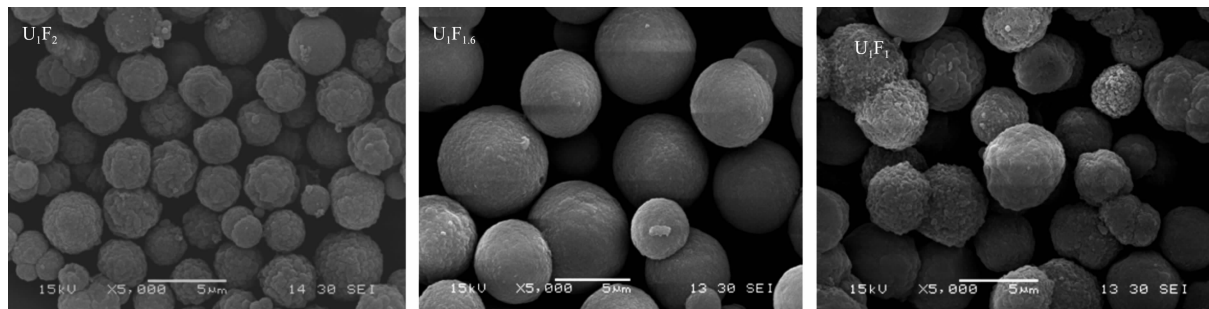


图 1 尿素和甲醛的物质的量比对氧化硅微球形貌的影响

Fig.1 FE-SEM images of silica microspheres obtained with the different molar ratio of urea to formaldehyde

散性、均匀性和球形完整性均较好。可见适中的尿素和甲醛物质的量比条件下可以得到良好形貌的氧化硅微球。

先前的工作中<sup>[25-28]</sup>我们曾经报道在纯脲醛树脂沉淀反应中尿素和甲醛的物质的量比是一个重要的变化因素。随甲醛用量的增加,脲醛树脂的沉淀量减少,交联程度增加。图 2 为不同尿素和甲醛用量条件下杂化产物的红外光谱(这里在标识前使用符号“Hy”将未焙烧的杂化产物和焙烧后的氧化硅加以区别,下文中的其余表达类似)。随着甲醛用量的增加,  $3\,350\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{N-H}})$  和  $1\,640\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$  等位置的特征振动吸收峰依次减弱,这表明杂化产物中线性结构分子的比例减少、交联程度增加、产物的结晶性下降<sup>[25-26]</sup>,这种现象和纯脲醛树脂沉淀反应中的相应分析结果一致。

为平衡沉淀产物中脲醛树脂交联程度、生成杂化产物的量、焙烧后最终氧化硅微球的分散性和粒径分布等影响因素的关系,实验选择尿素和甲醛物质的量比 1.0:1.6( $\text{U}_1\text{F}_{1.6}$ )为基础考察氧化硅微球合成中的杂化反应特征。

## 2.2 尿素和甲醛总用量变化条件下氧化硅微球的杂化特征

实验中尿素和甲醛的物质的量比都和样品  $\text{U}_1\text{F}_{1.6}$  中的比例一致,样品  $\text{U}_2\text{F}_{3.2}$  合成时尿素和甲醛的总用量为  $\text{U}_1\text{F}_{1.6}$  中的 2 倍,样品  $\text{U}_{0.5}\text{F}_{0.8}$  中的用量减少为  $\text{U}_1\text{F}_{1.6}$  中用量的一半;其它组分用量相同。

图 3 为尿素和甲醛总用量变化条件下合成的氧化硅微球的扫描电子显微镜照片。可以看出尿素和甲醛用量增加 1 倍时所得氧化硅样品( $\text{U}_2\text{F}_{3.2}$ )的粒径

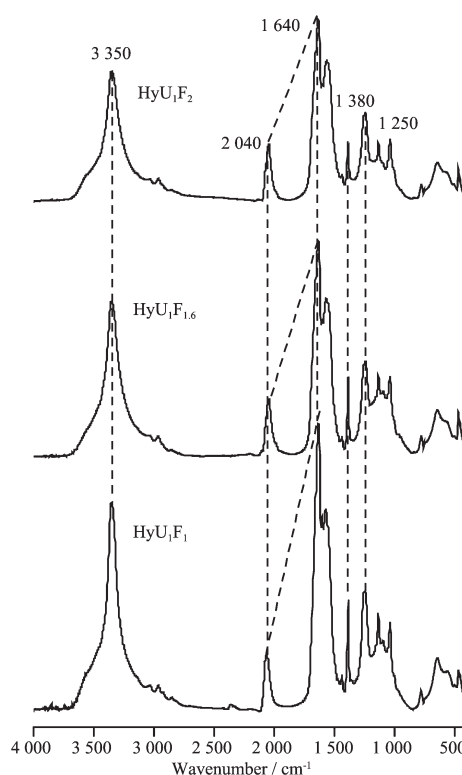


图 2 尿素和甲醛的物质的量比对杂化微球红外吸收的影响

Fig.2 IR spectra of hybrid materials obtained with the different molar ratio of urea to formaldehyde

大小不均匀、有明显团聚、少量粒子还出现了开裂;当尿素和甲醛用量减少一半后得到的样品( $\text{U}_{0.5}\text{F}_{0.8}$ )严重团聚,从图中观察到的收缩现象和球壳碎片推断部分杂化微球在焙烧之前为有机无机核壳结构,说明焙烧之前杂化微球的核和球壳在氧化硅含量上存在明显的差别。

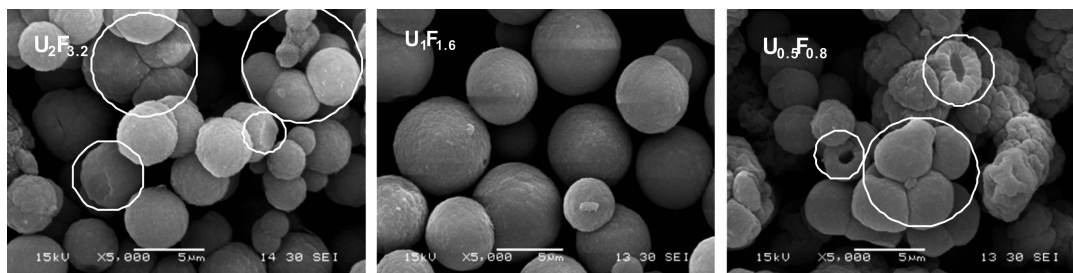


图 3 不同尿素和甲醛用量条件下合成的氧化硅微球的形貌特征

Fig.3 FE-SEM images of silica microspheres obtained with the different amounts of urea and formaldehyde

图 4 为不同尿素和甲醛总用量变化条件下杂化微球的红外光谱。可以看出随着合成反应中尿素和甲醛总用量的增加红外光谱中的特征吸收峰  $3\,350\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{N-H}})$  和  $1\,640\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$  等的强度逐渐减弱,这证明随尿素和甲醛总用量的增加脲醛树脂的结晶性

逐渐下降<sup>[25-26]</sup>,这与纯脲醛树脂沉淀反应的特征一致。

表 2 为不同尿素和甲醛总用量条件下杂化产物合成中的诱导期、初始沉淀量以及初始沉淀中无机氧化硅的百分含量。从反应开始到体系变为云白色

表 2 不同尿素和甲醛总用量条件下杂化微球的诱导期和初始沉淀分析

Table 2 Nucleation induction periods and initial precipitation analysis of hybrid materials obtained with the different amounts of urea and formaldehyde

| Samples                                                | HyU <sub>2</sub> F <sub>3.2</sub> | HyU <sub>1</sub> F <sub>1.6</sub> | HyU <sub>0.5</sub> F <sub>0.8</sub> |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| nucleation induction periods / min (29 °C)             | 3.85                              | 6.42                              | 17.2                                |
| initial precipitation quality / g                      | 1.98                              | 0.653                             | 0.111                               |
| oxidation silicon content of initial precipitation / % | 4.01                              | 4.25                              | 2.80                                |

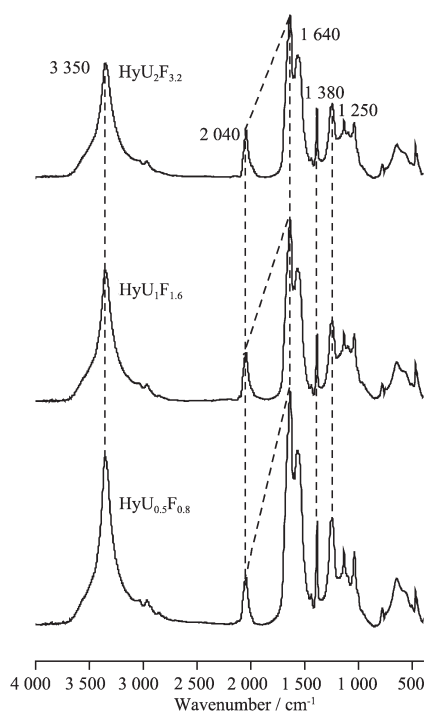


图 4 不同尿素和甲醛总用量条件下得到的氧化硅杂化微球的红外光谱

Fig.4 IR spectra of hybrid materials obtained with the different amounts of urea and formaldehyde

状态为止所用的时间为诱导期;将云白色状态开始 10 min 内生成的产物作为初始沉淀;分离计量初始沉淀的质量后 600 °C 焙烧,再根据所剩无机物的量计算氧化硅的百分含量。这里近似的将反应中云白色状态形成前的诱导期理解成杂化微球的成核过程,之后的时间为生长期。

相对于样品 HyU<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub>, HyU<sub>2</sub>F<sub>3.2</sub> 沉淀反应的诱导期从 6.42 min 减少到 3.85 min;初始沉淀的质量从 0.653 g 增加到 1.98 g,增加了 2 倍;氧化硅的百分含量从 4.25% 减少到 4.01%,略有下降。这里样品 HyU<sub>2</sub>F<sub>3.2</sub> 合成过程中尿素和甲醛的用量增加了 1 倍,初始沉淀的量明显增多以至于杂化组分氧化硅的百分含量略有下降。在 HyU<sub>0.5</sub>F<sub>0.8</sub> 合成中尿素和甲醛的

总用量只有 HyU<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub> 用量的一半,成核过程的诱导期从 6.42 min 增加到 17.2 min;初始沉淀量从 0.653 g 减少到 0.111 g,只有 HyU<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub> 初始沉淀量的六分之一;初始沉淀样品中氧化硅组分的百分含量为 2.80%,仅为 HyU<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub> 初始样品中氧化硅含量的三分之二。

我们认为这种现象是由于脲醛树脂聚合反应过程中更明显的结晶性(参见图 4 的分析结果)引起的;当尿素和甲醛的浓度太低时,反应的速度减慢,线性分子具有足够的时间进行结晶性聚合反应,这种结晶性聚合抑制了氧化硅的杂化反应进程,从而使初始沉淀中氧化硅的百分含量下降。

先前的工作中我们报道了反应 5.0 h 后杂化产物中氧化硅的百分含量接近 10%<sup>[29]</sup>,远远大于初始沉淀中氧化硅的百分含量~4%,说明在单一微球的生长过程中脲醛树脂的聚合反应伴随的氧化硅组分的杂化比例并不恒定:初始阶段尿素和甲醛的结晶性聚合速度快,而后期氧化硅的杂化比例高。反应初始阶段较快的尿素和甲醛的聚合速度加上突出的线性脲醛树脂的结晶性反应,结合微球形成后期较高比例的氧化硅组分的杂化反应进程,导致了杂化微球的核壳结构(参见图 3 中 HyU<sub>0.5</sub>F<sub>0.8</sub> 形貌分析)。由此可见与脲醛树脂结晶程度和氧化硅杂化反应进程相匹配的尿素和甲醛的总用量是合成氧化硅微球的重要参考因素。

### 2.3 不同正硅酸乙酯用量条件下氧化硅微球的结构特征

不同正硅酸乙酯用量条件下所得氧化硅微球的液氮吸附分析如图 5 所示。样品制备时以 U<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub>T<sub>2</sub> 合成中正硅酸乙酯的用量为参考,将正硅酸乙酯的用量增加一倍用于合成 U<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub>T<sub>4</sub>,将这一用量减少一半用于合成 U<sub>1</sub>F<sub>1.6</sub>T<sub>1</sub>。

可以看出增加和减少正硅酸乙酯后氧化硅微球的液氮吸附量增加,孔体积和孔径明显变大,分别从 0.64 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> 和 4.92 nm 增加到最大值时的

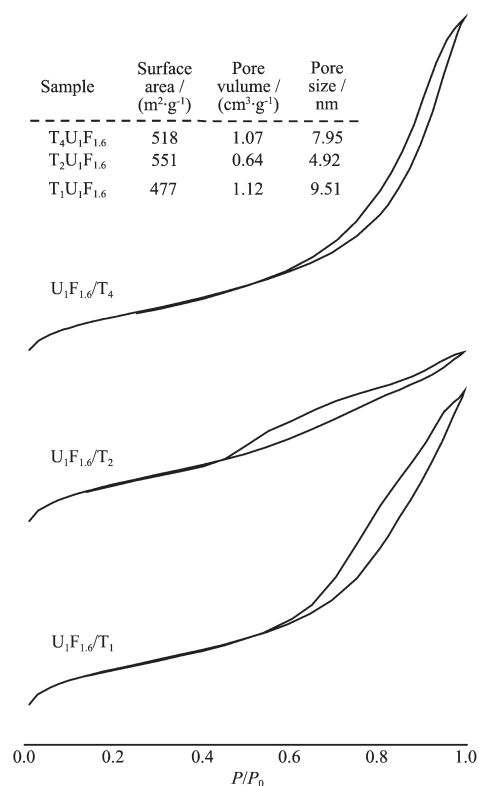


图 5 不同正硅酸乙酯用量条件下所得氧化硅微球的液氮吸附分析

Fig.5 Liquid nitrogen isotherms of silica microspheres obtained with the different amounts of TEOS

1.12 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> 和 9.51 nm; 但所得氧化硅微球的比表面积变化不大, 从 U<sub>1.6</sub>F<sub>1.6</sub>T<sub>2</sub> 中的 551 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 分别减少到 518 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 477 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。这些结果证明杂化微球合成时明显存在着一个最佳的正硅酸乙酯用量范围, 这里尿素、甲醛和正硅酸乙酯的物质的量比为 1.0:1.6:2.0 时生成的氧化硅微球具有相对致密稳定的孔结构特征。

## 2.4 体系酸性对氧化硅微球形貌和结构特征的影响

改变体系酸用量时所得氧化硅微球的液氮吸附分析如图 6 所示。随着体系酸性的增加, 氧化硅样品的液氮吸附量略有下降, 孔结构从复杂的层状孔转

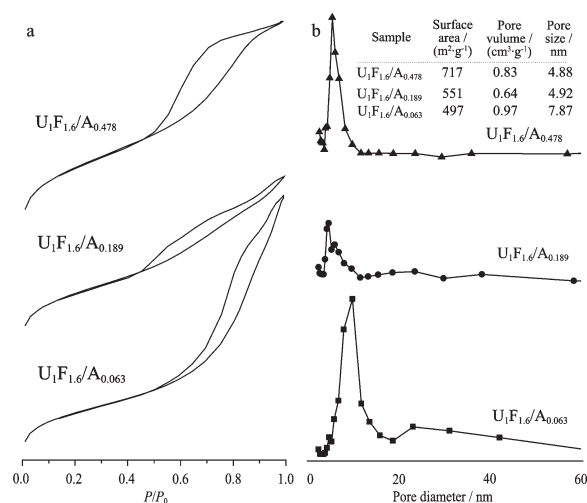


图 6 不同酸用量条件下所得氧化硅微球的液氮吸附分析

Fig.6 Liquid nitrogen isotherms of silica microspheres obtained with the different amounts of acid

换成近似墨水瓶孔(U<sub>1.6</sub>F<sub>1.6</sub>A<sub>0.478</sub>)<sup>[30-31]</sup>, 如图 6a 所示。图 6b 为不同酸用量条件下所得氧化硅微球的孔径分布, 可以看出最低酸用量条件下得到的氧化硅样品 U<sub>1.6</sub>F<sub>1.6</sub>A<sub>0.063</sub> 孔径分布成双峰, 具有明显复杂的结构特征; 随着酸用量的增加, 孔分布几乎成了更小更集中的单峰, 如图 6b 中 U<sub>1.6</sub>F<sub>1.6</sub>A<sub>0.188</sub> 和 U<sub>1.6</sub>F<sub>1.6</sub>A<sub>0.478</sub> 所示。从图 6b 附表中的总结可以看出随酸用量的增加氧化硅微球的孔体积变化并不明显, 从 0.97 减小到 0.83 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>; 但比表面积从 497 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 增加到 717 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径从 7.87 nm 减小到 4.88 nm, 变化幅度较大。这种酸用量增加条件下氧化硅微球的比表面明显增加和平均孔径显著减小的现象说明: 强酸性反应条件有利于脲醛树脂和氧化硅组分之间稳定致密的杂化反应过程。

## 2.5 十二烷基苯磺酸钠用量对氧化硅微球结构的影响

图 7 为一组不同表面活性剂用量条件下得到的氧化硅微球的扫描电子显微镜照片。表面活性剂用

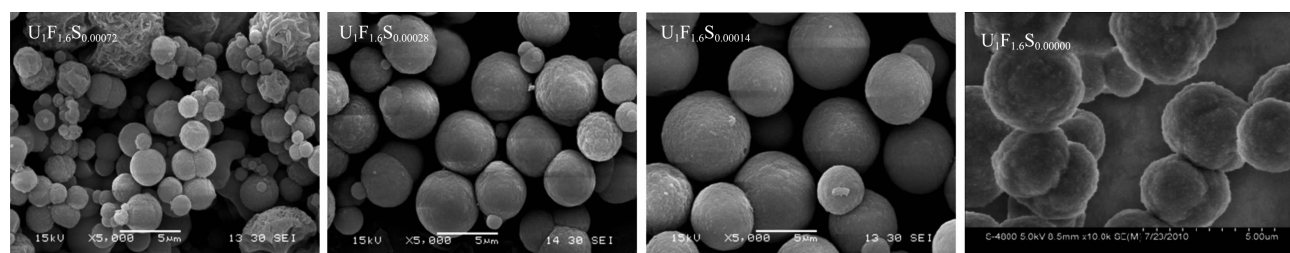


图 7 不同十二烷基苯磺酸钠用量条件下所得氧化硅微球的形貌特征

Fig.7 FE-SEM images of silica microspheres obtained with the different amounts of SDBS

量最大条件下得到的样品  $U_1F_{1.6}S_{0.00072}$  粒径最小,且分布不均匀,粒子之间明显团聚;不用表面活性剂条件下合成的样品  $U_1F_{1.6}S_{0.00000}$  粒子的球形度差,部分粒子相互交联;表面活性剂用量适中时合成的样品  $U_1F_{1.6}S_{0.00028}$  和  $U_1F_{1.6}S_{0.00014}$  粒径分布集中在  $2\sim7\ \mu\text{m}$  之间,显然具有更好的分散性和球形完整性。

图8为不同十二烷基苯磺酸钠用量条件下所得氧化硅杂化微球的红外光谱。显然不使用表面活性剂( $HyU_1F_{1.6}/S_{0.00000}$ )和使用过量的表面活性剂( $HyU_1F_{1.6}/S_{0.00072}$ )条件下生成的杂化微球特征吸收较弱,而适量表面活性剂存在条件下合成的杂化微球具有更突出的特征吸收,对照图8中的特征吸收峰  $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ )和  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ )等的强度变化。可见适量表面活性剂的存在明显促进了脲醛树脂的结晶性杂化反

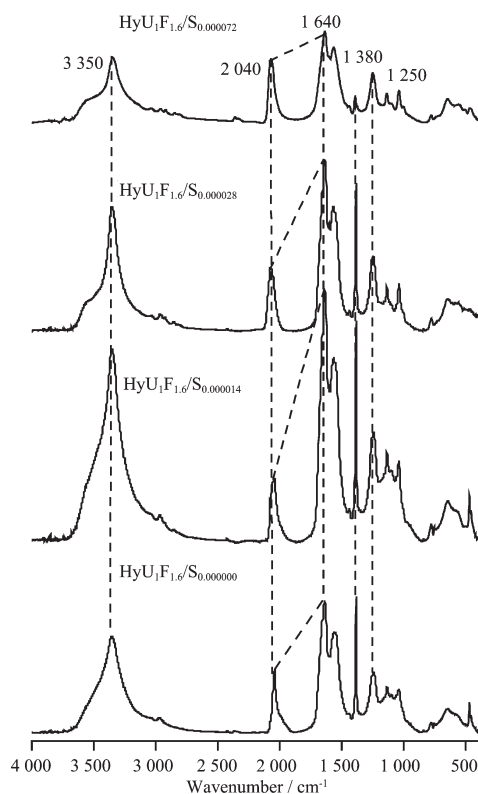


图8 不同十二烷基苯磺酸钠用量条件下所得杂化微球的红外光谱

Fig.8 IR spectra of hybrid materials obtained with the different amounts of SDBS

应进程,有利于氧化硅微球的合成反应。

图9为不同表面活性剂条件下得到的氧化硅微球的液氮吸附分析。从不同样品的吸附脱附等温线可以看出:随表面活性剂用量的增加液氮吸附量明显减少;孔的特征从不使用表面活性剂条件下的大

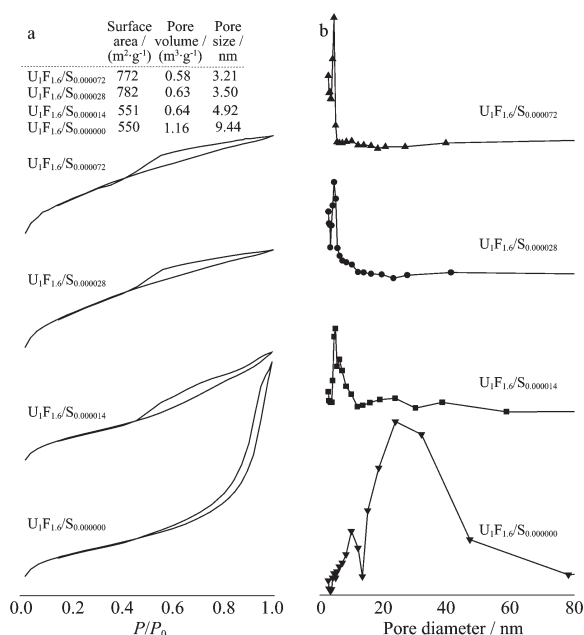


图9 不同十二烷基苯磺酸钠用量条件下所得氧化硅微球的液氮吸附分析

Fig.9 Liquid nitrogen isotherms of silica microspheres obtained with the different amounts of SDBS

孔结构转化成层状孔结构(如图9a所示)。图9b为不同氧化硅样品的孔径分布曲线,不使用表面活性剂时孔的大小连续分散在  $0\sim80\ \text{nm}$  之间,当使用少量表面活性剂后孔的大小急剧收缩(对照图9b中  $U_1F_{1.6}S_{0.00000}$  和  $U_1F_{1.6}S_{0.00014}$ ),进一步增加表面活性剂的用量时孔的分布趋向于更小。从附表中的总结分析看使用表面活性剂前后氧化硅微球的比表面从  $550$  增加到  $\sim 760\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,增加幅度为  $\sim 30\%$ ,孔体积和孔径从  $1.16$  和  $9.44\ \text{nm}$  分别减少到  $\sim 0.6\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $\sim 4\ \text{nm}$ ,减小幅度均达  $\sim 50\%$ 。

可见适当浓度范围内的表面活性剂的存在改善了氧化硅微球的分散性和球形完整性,提高和优化了氧化硅微球的稳定性和孔结构特征。这些结论对借助正硅酸乙酯水解液中尿素和甲醛的聚合反应直接合成氧化硅微球的进一步应用具有十分重要的意义。

### 3 结论

当存在十二烷基苯磺酸钠时,直接利用正硅酸乙酯水解液中尿素和甲醛的聚合反应可以合成脲醛树脂氧化硅杂化微球,这种杂化微球经焙烧后能够得到分散均匀、球形完整的氧化硅微球。

反应过程中尿素和甲醛的物质的量比、尿素和

甲醛总量以及十二烷基苯磺酸钠的用量都能够影响脲醛树脂的结晶性反应特征,适当调整这些用量可以改善氧化硅微球的结构特征。尿素和甲醛总用量不足时可能产生核壳结构氧化硅微球,这种结构是微球生长过程中明显的结晶性聚合和氧化硅组分的杂化进度变化造成的。增加体系的酸性使氧化硅微球复杂的双峰孔变成~4 nm 大小的均匀中孔结构,有利于脲醛树脂和氧化硅组分之间稳定致密的杂化反应。适量表面活性剂用量下合成的氧化硅样品粒径分布集中在 2~7  $\mu\text{m}$  之间,表面活性剂使用前所得氧化硅微球的比表面增加~30%,孔体积和孔径减小~50%,这种变化改善了氧化硅微球的分散性和球形完整性,提高和优化了氧化硅微球的稳定性和连续孔结构特征。这些结论对利用正硅酸乙酯水解液中尿素和甲醛聚合反应直接合成氧化硅微球的进一步开发和应用具有十分重要的意义。

致谢: 论文得到了上海市微米化学科技有限公司的支持。

## 参考文献:

- [1] Iler R, McQueston H. *US Patent*, 4010242. **1977**
- [2] Carr P, Funkenbusch E, Rigney M, et al. *US Patent*, 5015373. **1991**
- [3] Carr P, McCormick A, Annen M, et al. *US Patent*, 5540834. **1996**
- [4] MA Xue-Hui(马雪慧), WANG Le-Shan(王乐善), ZHAO Yan-Bao (赵彦保). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(6):1091-1096
- [5] GAN Li-Hua(甘礼华), LIU Ming-Xian(刘明贤), PANG Ying-Cong(庞颖聪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(9):1740-1744
- [6] ZHANG Yan(张焱), HAO Yu(郝珂), FENG Yi-Jun(冯一军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(5):935-942
- [7] CHANG Lin(常琳), LIU Jing-Bing(刘晶冰), WANG Jin-Shu (王金淑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5):744-748
- [8] LU Ping (路苹), ZHANG Ji-Lin (张吉林), SUN De-Hui (孙德慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(7):1177-1182
- [9] YI Xi-Bing(伊希斌), SHEN Xiao-Dong(沈晓冬), CUI Sheng (崔升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(11):2097-2100
- [10] XIE Lin-Yan(谢林艳), LI Qun-Yan(李群艳), WANG Zhi-Hong(王志宏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(10):1756-1760
- [11] CHAI Feng-Shi(蔡锋石), WANG Jing(王菁), SUN Yue (孙悦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **27**(6):1116-1120
- [12] LIU Hai-Di(刘海弟), WEI Lian-Qi(魏连启), YUE Ren-Liang(岳仁亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5):749-756
- [13] CHEN Yang(陈杨), LU Jin-Xia(陆锦霞), CHEN Zhi-Gang (陈志刚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(6):1031-1038
- [14] CHEN Ying(陈颖), ZHOU Xing-Fu(周幸福), LIU Lei(刘磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3):454-458
- [15] GUO Rui(郭瑞), YU Jia-Guo(余家国), ZHAO Li(赵丽), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(5):493-497
- [16] Jiang Z T, Zuo Y M. *Anal. Chem.*, **2001**, **73**(3):686-688
- [17] HUAI Qi-Yong(怀其勇), MA Qing-Lin(马庆林), ZUO Yu-Min(左育民). *J. Instrum. Anal. (Fenxi Ceshi Xuebao)*, **2008**, **27**(5):453-457
- [18] YANG Jun-Jiao(杨俊佼), ZUO Yu-Min(左育民). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**, **21**(12):1852-1854
- [19] ZHANG Qing-He(张庆合), FENG Yu-Qi(冯玉琦), DA Shi-Lü(达世禄). *Chin. J. Chromatogr. (Sepu)*, **1999**, **17**(3):284-286
- [20] LI Xin-Hui(李新会), LIU Guo-Quan(刘国詮). *Chin. Chem. Lett. (Huaxue Tongbao)*, **1994**, (4):17-21
- [21] MA Yuan-Yuan(马媛媛), JIA Pei-Nan(贾佩楠), LIU Fen (刘芬), et al. *Sci. Paper Online. (Zhongguo Keji Lunwen Zaixian)*, **2010**, **5**(12):919-923
- [22] Peseck J, Matyska M, Williams E, et al. *Chromatogr.*, **1995**, **41**(5~6):301-310
- [23] YANG Li-Xin(杨立新), WANG Jun-De(王俊德), XIONG Bo-Hui(熊博晖). *Chin. J. Chromatogr. (Sepu)*, **2000**, **18**(4):308-312
- [24] LIANG Dong(梁栋), WANG Yan(王琰), BAI Ya-Dong (白亚东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(6):1031-1038
- [25] HAO Zhi-Xian(郝志显), LI Hong(李红), LI Zheng(李铮), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**, **66**(8):860-866
- [26] HAO Zhi-Xian(郝志显), LI Zheng(李铮), LI Hong(李红), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2009**, **67**(6):575-580
- [27] Hao Z X, Guo B, Liu H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, **95**:350-359
- [28] GUO Bin(郭彬), LIU Hui(刘辉), HAO Zhi-Xian(郝志显), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(8):756-760
- [29] HAO Zhi-Xian(郝志显), LUO Hao(罗浩), CHENG Yi-Yi (程艺艺), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(21):2531-2538
- [30] Ball P, Evans R. *Langmuir*, **1989**, **5**(3):714-723
- [31] Wang X Z, Li W H, Zhu G S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, **71**(1/2/3):87-97