

大粒径单分散三聚氰胺-甲醛树脂微球的制备研究

林超兰 易荣华 段纪青 王 甜 王明凯 周爱军*

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430205)

摘 要 以三聚氰胺和甲醛为聚合单体, 甲醇和水为分散介质, 甲酸为引发剂, 采用分散聚合法制备了单分散性的大粒径三聚氰胺-甲醛树脂(MF)微球。通过改变反应中的醇水比例、单体摩尔比、甲酸稀释液的用量和反应温度, 得到了粒径在 $3\sim 9\mu\text{m}$ 的微球。采用扫描电镜、红外光谱、热重分析等测试方法进行表征, 结果显示, 当三聚氰胺用量为 0.5g, 反应温度为 85°C 时, 制备的 MF 微球的结构与单分散性最佳, 球体表面光滑, 分散最均匀。

关键词 三聚氰胺甲醛树脂微球, 甲醇, 单分散

Preparation of monodispersed MF resin microsphere with large particle size

Lin Chaolan Yi Ronghua Duan Jiqing Wang Tian Wang Mingkai Zhou Aijun

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205)

Abstract The monodispersed melamine formaldehyde (MF) microspheres with large particle size were synthesized by melamine and formaldehyde when formic acid was added in solution. MF microspheres with diameter ranging from 3 to $9\mu\text{m}$ were obtained by changing the ratio of alcohol to water, the molar ratio of monomer, the amount of dilute formic acid and the reaction temperature. It was characterized by scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and other testing methods. The results showed that when the dosage of melamine was 0.5g, the reaction temperature was 85°C , the sphere surface of MF microspheres was smooth and very uniform.

Key words melamine-formaldehyde resin microsphere, methyl alcohol, monodispersion

近年来, 聚合物微球因其良好的吸附性能、力学性能、表面活性和可回收性备受关注, 被广泛应用于催化^[1-4]、吸附^[5]、生物工程和信息技术^[6-7]等领域, 并形成专门的研究体系^[8-9]。

三聚氰胺-甲醛树脂(MF)微球又被称为密胺树脂微球, 是一种新型高分子材料, 其原料简单易得, 成本较低, 比表面积大, 结构规整有序。分散聚合法是制备聚合物微球较常用的方法, 例如, 刘亚军等^[10]制备出以聚乙烯醇为分散剂, 粒径在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的 MF 微球; Cheong 等^[11]以十二醇硫酸钠做分散剂, 研究了在不同 pH、反应温度和表面活性剂浓度下的微球粒子; 杨益祥等^[12]采用乙醇和水的混合溶液作为溶剂, 在无表面活性剂的条件下, 制备出粒径在 $0.5\sim 5.2\mu\text{m}$ 的 MF 微球。微球的性能取决于其粒径的大小和均一性, 因此开发一种分散稳定、高收率、粒径、结构及性能均一的 MF 微球的合成方法具有重要的理论和现实意义^[13-19]。

通过采用水和无水甲醇组成的混合溶液作为溶剂, 以三聚氰胺和甲醛为单体, 调节醇水比例、甲酸稀释液用量、单体浓度和反应温度, 在不添加分散剂的情况下制备出粒径在 $3\sim 9\mu\text{m}$ 的 MF 微球, 最后采用多种表征技术对其进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醛, 武汉市洪山中南化工试剂有限公司; 无水甲醇, 国药集团化学试剂有限公司; 甲酸, 西陇化工股份有限公司; 无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司。

采用美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测试样品的红外吸收光谱; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(SEM)表征微球的形貌; 采用美国 Waters 公司的热重分析仪, 在 N_2 气体中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

基金项目: 湖北省自然科学基金(2014CFB785)

作者简介: 林超兰(1995-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为聚合物微球及介孔材料。

联系人: 周爱军(1965-), 男, 教授, 主要从事功能高分子的研究。

从室温升高至 950℃,测定样品的热重分析(TG)曲线。

1.2 MF 微球的制备

在 50mL 三口烧瓶中加入 25mL 去离子水、3mL 甲醇,超声混合 15min,磁力搅拌下在 85℃水浴中加热 1h;再称取 0.5g 三聚氰胺于三口烧瓶中分散均匀,10min 后加入 1mL 甲醛,预聚反应 0.5h,然后加入 0.25mL 甲酸稀释液;20min 后溶液变浑浊,继续反应 2h,得到乳白色浊液;然后将所得产物用无水乙醇和去离子水洗涤 4 次,置于烘箱中在 60℃下烘干,得到白色粉末状单分散 MF 微球。通过改变醇水比例、甲酸稀释液的用量、单体摩尔比和聚合温度等因素,制备出粒径不同的单分散 MF 微球。

2 结果与讨论

2.1 醇水比例对微球的影响研究

保持三聚氰胺用量为 0.5g,甲醛用量为 1mL,甲酸稀释液用量为 0.25mL,反应温度为 85℃,反应时间为 2h,调节甲醇与水的体积比分别为 0:28、3:25、6:22,制备 MF 微球,然后对其进行 SEM 表征,结果如图 1 所示。由图可见,随着甲醇用量的增加,微球粒径变大,分散度减小,产率变少。这是因为,随着甲醇的增加,反应介质对初级核的溶解性增强,导致初级核数量减少,使得单体浓度增加,反应速度加快,微球粒径增加;但甲醇用量过多,同时会出现微球的溶解和生长,导致二次成核,使微球粒径分布变宽。所以,以下实验取甲醇与水的体积比为 3:25。

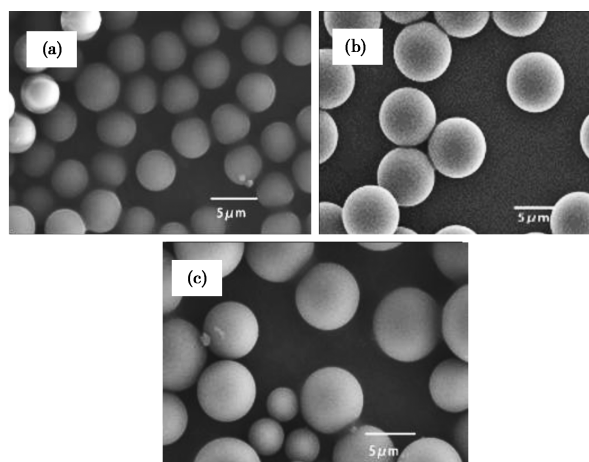


图1 不同醇水比例制备的 MF 微球的 SEM 图

[(a)0:28;(b)3:25;(c)6:22]

2.2 单体用量的影响研究

改变三聚氰胺的用量依次为 0.4g、0.5g、0.6g,

其他反应条件同 2.1,制备 MF 微球,然后对其进行 SEM 表征,结果如图 2 所示。由图可见,当三聚氰胺用量为 0.4g 时,溶液中自由基浓度偏小,导致聚合产生的微球粒径偏小;随着三聚氰胺用量的增加,自由基浓度随着单体用量的增加而增大,聚合速率加快,聚合物快速成核,微球的粒径逐渐增加,产量逐渐增长。但过多的单体会导致预聚物成核速率过快,微球成长过快,形成的微球粒径分布变宽。

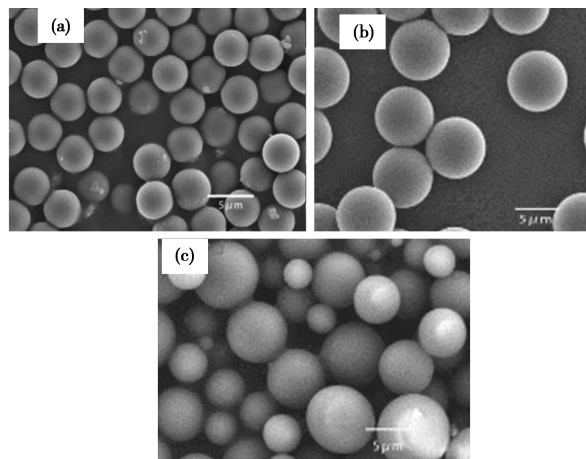


图2 不同单体用量制备的 MF 微球 SEM 图

[(a)0.4g;(b)0.5g;(c)0.6g]

2.3 甲酸稀释液对微球的影响研究

改变甲酸稀释液的用量依次为 1mL、0.75mL、0.50mL、0.25mL、0.125mL,其他条件同 2.1,制备 MF 微球,然后对其进行 SEM 表征,结果如图 3 所

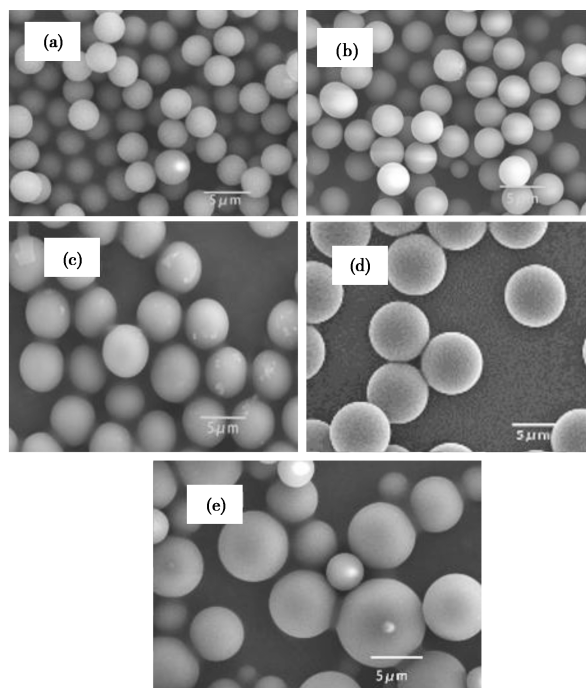


图3 不同甲酸稀释液用量下制备的 MF 微球的 SEM 图

[(a)1mL;(b)0.75mL;(c)0.50mL;(d)0.25mL;(e)0.125mL]

示。由图可见,随着甲酸用量的减少,微球的粒径逐渐增大;当加入 0.25mL 甲酸稀释液时[图 3(d)],微球的粒径较大,球形度最佳,表面光滑,且粒径比较均一,在 $6\mu\text{m}$ 左右;再减小甲酸用量[图 3(e)],微球粒径虽然增大,但是分散性减小。这是因为,反应体系的酸碱度对聚合反应速度和微球的生长有很大影响,加入甲酸稀释液后,开始形成稳定的自由基,聚合反应开始;随着甲酸稀释液用量的增加,引发剂加入过多,导致聚合反应加快,微球快速成核,浑浊时间变短,形成的微球粒径减小,产品收率增加。

2.4 反应温度对微球的影响研究

通过改变反应温度依次为 80°C 、 85°C 、 90°C ,其他条件同 2.1,制备 MF 微球,然后对其进行 SEM 表征,结果如图 4 所示。由图可见,当反应温度为 85°C 时[图 4(b)]产生的微球效果最佳。这是因为温度过低时,聚合反应体系速度偏慢,微球粒径较小;随着温度的增加,活化的自由基单体浓度增加,聚合速度加快,在介质中快速成核;但当温度过高时,反应体系中缩聚反应极快,聚合交联度不易控制,无法形成稳定的 MF 微球。

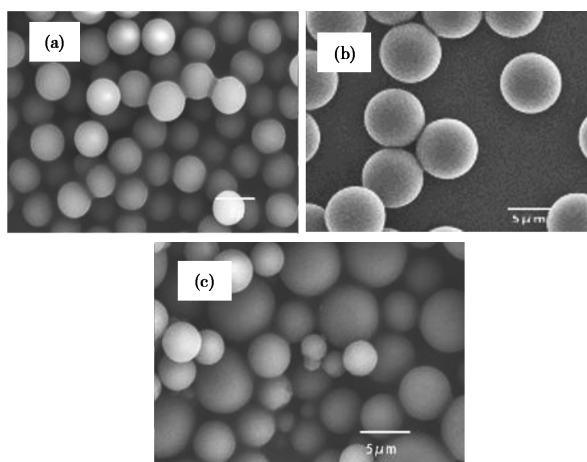


图 4 不同反应温度下制备的 MF 微球的 SEM 图
[(a) 80°C ; (b) 85°C ; (c) 90°C]

2.5 TG 分析

图 5 为 MF 微球的 TG 曲线图,如图所示,在 100°C 附近有一个吸收峰,这是溶剂的挥发引起的失重,微球的失重率大约为 3%;在 430°C 附近有 1 个强烈的吸热峰,为微球脱水或化学键断裂起的,使 CO_3^{2-} 迅速分解为小分子气体,此时微球的失重率大约为 41%;当温度升到 $640\sim 720^\circ\text{C}$ 时,微球的分解速度减慢,逐渐形成稳定的炭层;在 970°C 时微球的失重达到 90%。由此可知,微球 420°C 之前具有很好的热稳定性,超过 420°C 则迅速分解,最后的残

炭量较少。

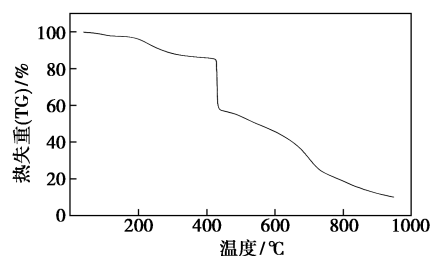


图 5 MF 微球的 TG 曲线图

2.6 FT-IR 分析

图 6 为 MF 微球的 FT-IR 谱图,从图中可以看出,在 3680cm^{-1} 处的峰为 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰,在 2997cm^{-1} 处的峰为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 1527 、 1094 、 1040 和 8813cm^{-1} 处分别对应于 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的弯曲振动吸收峰,这些特征峰表明了 MF 微球成功制备。

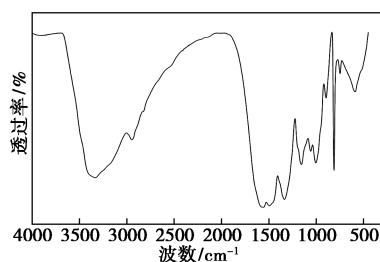


图 6 MF 微球的 FT-IR 谱图

3 结论

采用甲醇的水溶液作为分散介质,甲酸为引发剂,反应得到单分散、粒径在 $3\sim 9\mu\text{m}$ 的 MF 微球。甲醇水溶液的比例、反应温度、单体摩尔比和甲酸稀释液的用量对微球的粒径有很大的影响。其中,温度越高,微球粒径越大;甲酸稀释液用量越高,微球粒径越小。最后实现了微球粒径在 $3\sim 9\mu\text{m}$ 的调控,符合预期的实验猜想。

参考文献

- [1] Liu J, Hao J, Hu C, et al. Palladium nanoparticles anchored on amine-functionalized silica nanotubes as a highly effective catalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(5): 2696-2703.
- [2] He S, Bi Y, Zhang Y, et al. One-pot synthesis and characterization of acid-catalyzed melamine formaldehyde/ SiO_2 aerogel via sol-gel technology[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 74(1): 175-180.
- [3] Jiang X, Li C, Song L, et al. The synthesis and characterization

- of ytterbium-doped TiO₂ hollow spheres with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2017, 7(40):24598-24606.
- [4] Li H, Liu S, Peng F, et al. Observation of thermally induced tuning of lasing emission from melamine-formaldehyde resin microspheres[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(3):030305.
- [5] Ming G, Duan H, Xia M, et al. A novel fabrication of monodisperse melamine-formaldehyde resin microspheres to adsorb lead (II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288:745-757.
- [6] 周晓英, 张光华. 大粒径单分散聚合物微球的制备及其在 LCD 中的应用进展[J]. 塑料, 2008, 37(5):37-40.
- [7] 黄玉安, 秦安川, 杭祖圣, 等. 单分散镀镍/银三聚氰胺甲醛树脂微球制备与表征[J]. 南京大学学报: 自然科学, 2014, 50(1):54-60.
- [8] Wu Y, Yan L, Lei Q, et al. Monodispersed or narrow-dispersed melamine-formaldehyde resin polymer colloidal spheres: preparation, size-control, modification, bioconjugation and particle formation mechanism[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2012, 1(2):204-212.
- [9] Huang R, Li W, Wang J, et al. Effects of oil-soluble etherified melamine-formaldehyde prepolymers on in situ microencapsulation and macroencapsulation of n-dodecanol[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(17):9424-9437.
- [10] 刘亚军, 朱以华, 张素秋, 等. 单分散三聚氰胺甲醛微球的制备[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1):113-118.
- [11] Cheong I W, Shin J S, Kim J H, et al. Preparation of monodisperse melamine-formaldehyde microspheres via dispersed polycondensation[J]. Macromolecular Research, 2004, 12(2):225-232.
- [12] 杨益祥, 邹伟, 唐楷, 等. 一种粒径可控单分散密胺树脂微球的制备方法[J]. 化工新型材料, 2017(4):116-118.
- [13] 马光辉, 苏志国. 高分子微球材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] Karasev V Y, Polishchuk V A, Gorbenko A P, et al. Changes in the surface structure of melamine-formaldehyde particles in complex plasma[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2018, 946(1):012156.
- [15] Jiang X, Li C, Gao Y, et al. Preparation and electrochemical application of porous yttrium-doped NiO microspheres[J]. Nano, 2018, 13(2):1850017.
- [16] Zhou H, Xu S, Su H, et al. Facile preparation and ultra-microporous structure of melamine-resorcinol-formaldehyde polymeric microspheres[J]. Chemical Communications, 2013, 49(36):3763-3765.
- [17] Sun Y, Zeng W, Sun H, et al. Inorganic/polymer-graphene hybrid gel as versatile electrochemical platform for electrochemical capacitor and biosensor[J]. Carbon, 2018, 132:589-597.
- [18] Liu B, Goree J, Nosenko V, et al. Radiation pressure and gas drag forces on a melamine-formaldehyde microsphere in a dusty plasma[J]. Physics of Plasmas, 2003, 10(1):9.
- [19] Mou S Y, Yao L U. Preparation and application of melamine formaldehyde microspheres and microcapsules[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(2):17-20.

收稿日期: 2019-01-02

(上接第 107 页)

- [10] Zhang Y, Blawert C, Tang S, et al. Influence of surface pretreatment on the deposition and corrosion properties of hydrophobic coatings on a magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 112:483-494.
- [11] Zang D, Zhu R, Zhang W, et al. Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2014, 83:86-93.
- [12] Sun W, Wang L, Yang Z, et al. Fabrication of polydimethylsiloxane-derived superhydrophobic surface on aluminium via chemical vapour deposition technique for corrosion protection[J]. Corrosion Science, 2017, 128:176-185.
- [13] Wu L K, Zhang X F, Hu J M. Corrosion protection of mild steel by one-step electrodeposition of superhydrophobic silica film[J]. Corrosion Science, 2014, 85:482-487.
- [14] Zhang X F, Chen R J, Hu J M. Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited silica films by two-step method for corrosion protection of mild steel[J]. Corrosion Science, 2016, 104:336-343.
- [15] Jie H, Xu Q, Wei L, et al. Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2016, 102:251-258.
- [16] Liu W, Xu Q, Han J, et al. A novel combination approach for the preparation of superhydrophobic surface on copper and the consequent corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2016, 110:105-113.
- [17] Lin J K, Jeng K L, Uan J Y. Crystallization of a chemical conversion layer that forms on AZ91D magnesium alloy in carbonic acid[J]. Corrosion Science, 2011, 53:3832-3839.
- [18] 李杰, 郭浩正, 石文天. 镁合金超疏水表面制备技术的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12):15-22.
- [19] 车彦慧, 刘艳花, 强小虎, 等. 硬脂酸醇水溶液浸泡法构建超疏水铝合金表面[J]. 化工新型材料, 2013, 41(6):30-32.

收稿日期: 2019-01-06

修稿日期: 2019-03-08