

## 酚醛树脂分子量及分布场解吸质谱表征方法研究\*

王 娟 赵 彤\*\*

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 酚醛树脂分子量及分布的表征方法有很多,如蒸气压渗透法(VPO)、气相色谱、高压液相色谱和凝胶渗透色谱等,但由于酚醛树脂存在众多异构体,这些方法均有一定限制性.场解吸质谱(FD-MS)方法的特点是只给出样品固有组分的分子峰,不产生碎片离子峰,用于酚醛树脂的表征,可以直接得出树脂所有固有组分的分子离子峰值,及树脂不同缩合度组分的相对含量,非常适用于组份繁多的酚醛树脂的分子量及分布表征研究.以苯酚、甲酚及甲醛等原料分别制备了 Resole 型苯酚-甲醛树脂、Novolac 型苯酚-甲醛树脂、Novolac 型甲酚树脂及混酚-甲醛树脂,利用 FD-MS 对制备的几种不同类型酚醛树脂的分子量及分布进行了研究.结果表明,通过 FD-MS 谱图分析还可以得到树脂缩聚程度、原料种类、树脂特性等信息,对于鉴别及剖析各种类型酚醛树脂方便有效.

**关键词** 场解吸质谱(FD-MS), 酚醛树脂, 甲酚树脂, 分子量及分布

酚醛树脂是分子量大小不等及众多异构体的混合物,长期的合成研究我们发现,不同的合成工艺条件(如温度、pH 值、催化剂、酚醛比等),制备出的树脂其性能有很大差异;甚至同样的合成工艺,由于合成控制不当,制备出的树脂性能也有差异,单用物理指标不能反映树脂的内在本质,往往同一检测指标的树脂使用性能差别很大,而造成树脂性能差异的根源就是树脂分子量及分布的差异.

蒸气压渗透法(VPO)<sup>[1]</sup>、特性黏数<sup>[2]</sup>、气相色谱(GC)和高压液相色谱(HPLC)<sup>[3,4]</sup>等也能用于酚醛树脂分子量的测定,但受到方法自身的限制,在表征众多异构体存在的分子量时就显得无能为力.

凝胶渗透色谱(gel-permeation chromatography, GPC)按照分子尺寸的大小分离各种分子,可用于测定酚醛树脂分子量和分子量分布,也被用来研究反应参数对分子量分布的影响<sup>[5]</sup>,但是,GPC 需要已知分子量大小的高分子作为标准物,通常不同分子量大小的聚苯乙烯被用作标样.由于酚醛树脂的分子结构与聚苯乙烯有很大的不同,因此无法获得比较准确的酚醛树脂的分子量数据<sup>[6]</sup>.

质谱(MS)可以直接用于测定酚醛树脂的组成,在诸多质谱方法中,场解吸质谱(field

desorption mass spectrometry, FD-MS)在测定试样时不产生碎片峰,只给出样品固有组分的分子离子峰,对于组份繁多的酚醛树脂的分子量的表征具有特殊意义<sup>[7,8]</sup>.

本研究利用 FD-MS 对 Resole 型苯酚-甲醛树脂、Novolac 型苯酚-甲醛树脂、Novolac 型甲酚树脂及混酚-甲醛树脂分别进行了表征及对比研究,发现 FD-MS 方法直接得出了各种酚醛树脂固有组分的分子离子峰值,及树脂不同缩合度组分的含量,没有碎片离子,非常适用于组份繁多的酚醛树脂的分子量及分布表征研究.通过 FD-MS 谱图分析还可以得到树脂缩聚程度、原料种类、树脂特性等信息,对于鉴别及剖析各种类型酚醛树脂方便有效,FD-MS 方法对于组份繁多的酚醛树脂的结构研究具有重要意义.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所用苯酚、甲酚、甲醛等原料均为市购分析纯试剂.

### 1.2 树脂制备

本研究所用树脂均为自制.

#### 1.2.1 Resole 型苯酚-甲醛树脂(以氢氧化钠催化酚醛树脂为例)制备方法

苯酚:甲醛溶液:氢氧化钠摩尔比为1:2:0:

\* 2011-04-01 收稿,2011-05-24 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: tzhao@iccas.ac.cn  
doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11081

0.05. 将计量的苯酚和甲醛水溶液投入三口烧瓶, 控制体系温度  $35 \sim 40^\circ\text{C}$ , 加入计量的氢氧化钠, 加热缓慢升温至  $80 \sim 90^\circ\text{C}$ , 搅拌反应至终点, 停止加热, 进一步在  $0.094 \text{ MPa}$  以上真空度  $55 \sim 85^\circ\text{C}$  下减压脱水, 得到 Resole 型苯酚-甲醛树脂, 产物为黄棕色透明黏稠液体。

### 1.2.2 Novolac 型苯酚-甲醛树脂(以草酸催化酚醛树脂为例)制备方法

苯酚: 甲醛溶液: 草酸摩尔比为  $1:0.80:$

0.005. 将计量的苯酚和甲醛水溶液投入三口烧瓶, 控制体系温度  $55 \sim 70^\circ\text{C}$ , 加入计量的草酸, 加热缓慢升温至  $90 \sim 100^\circ\text{C}$ , 搅拌反应至终点, 停止加热, 进一步在  $0.094 \text{ MPa}$  以上真空度  $80 \sim 140^\circ\text{C}$  下减压脱水, 得到 Novolac 型苯酚-甲醛树脂, 产物室温下为无色至淡黄色透明固体。

### 1.2.3 Novolac 型甲酚树脂(以草酸催化甲酚树脂为例)制备方法

甲酚: 甲醛溶液: 草酸摩尔比为  $1:0.80:$

0.005. 制备工艺与 Novolac 型苯酚-甲醛树脂制备方法相同, 原料甲酚替代苯酚, 产物室温下为淡黄色透明固体。

### 1.2.4 Novolac 型混酚-甲醛树脂(以草酸催化混酚-甲醛为例)制备方法

苯酚: 甲酚: 甲醛溶液: 草酸摩尔比为  $0.35:$

$0.65:0.80:0.005$ . 制备工艺与 Novolac 型苯酚-甲醛树脂制备方法相同, 产物室温下为黄色透明固体。

## 1.3 测试与表征

场解吸质谱 (FD-MS) 仪, 采用德国 Thermo

Fisher DFS 高分辨双聚焦磁质谱仪, 配德国 Linden CMS 场解吸源, 发射丝加热速率  $10 \sim 30 \text{ mA/min}$ , 离子化电压  $5 \sim 8 \text{ kV}$ , 加速电压  $5 \text{ kV}$ . 样品浓度  $10 \sim 15 \text{ mg/mL}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 酚醛树脂的 FD-MS 表征

FD-MS 是将液体或固体试样滴加在特制的 FD 发射丝上, 发射丝通电加热使其上的试样分子解吸下来并在加热丝附近的高压静电场(电场梯度为  $107 \sim 108 \text{ V/cm}$ ) 的作用下被电离形成分子离子. 其特点是解吸过程所需能量远低于气化所需能量, 样品 C—C 键一般不断裂, 不产生碎片峰, 只给出样品固有组分的分子峰, 很直观地显示样品的组分及其比例。

图 1 是 Novolac 型苯酚-甲醛树脂的 FD-MS 谱图, 由于树脂配方中甲醛用量低于苯酚, 其结构特征是酚环之间通过亚甲基桥相互连接的, 重复单元为亚甲基苯酚, 分子中不含有活泼的羟甲基, 需外加固化剂进行固化, 因此属于热塑性树脂. 表 1 列出了 Novolac 型苯酚-甲醛树脂理论上 1 到 10 个酚环包含的不同缩合度的组分(或不同酚环数组分)及其分子量. 酚环数为 1 的组分就是苯酚, 即通常所说树脂的游离酚, 分子量为 94; 酚环数为 2 的组分就是二羟基二苯基甲烷, 分子量为 200; 酚环数为 3 的组分分子量为 306, 酚环数为 4 ( $n=2$ ) 的组分的分子量为 412, 依次向下类推……, 酚环数每增加一个, 分子量增加 106.

Table 1 Molecular weight of the phenol-formaldehyde novolac resin

Number of phenol units	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molecular weight	94	200	306	412	518	624	730	836	942	1048

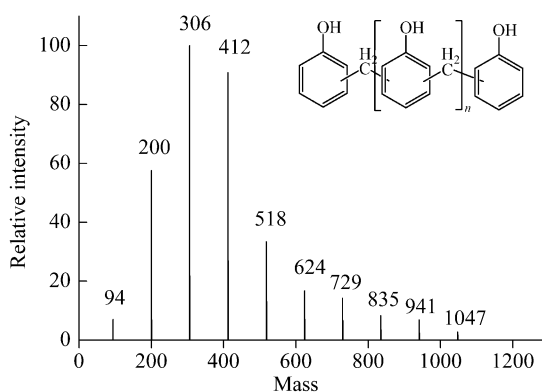


Fig. 1 FD-MS of the phenol-formaldehyde novolac resin

图 2 是 Novolac 型甲酚树脂的 FD-MS 谱图, 甲酚树脂采用甲酚代替苯酚, 其结构特征是酚环之间仍通过亚甲基桥相互连接的, 但每个酚环上均有甲基取代基, 重复单元为亚甲基甲酚. 甲酚属两官能度, 故树脂也属热塑性树脂. 表 2 列出了甲酚树脂理论上 1 到 10 个甲酚环包含的大小不同缩合度的组分(或不同甲酚环数组分)及其分子量. 甲酚树脂酚环数 1 的组分就是甲酚, 分子量为 108; 甲酚环数为 2 的组分就是二羟基二苯基甲烷, 分子量为 228; 甲酚环数为 3 的组分分子量为 348, 甲酚环数为 4 的组分的分子量为 468, 依次向下类推……, 甲酚环数每增加 1 个, 分子量增加 120.

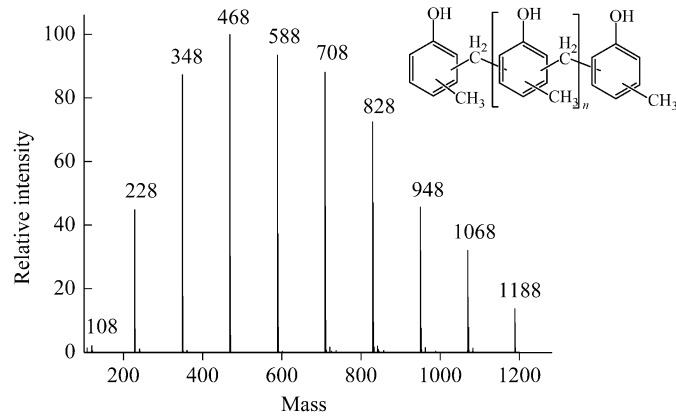


Fig. 2 FD-MS of the cresol-formaldehyde novolac resin

Table 2 Molecular weight of the cresol-formaldehyde novolac resin

Number of phenol units	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molecular weight	108	228	348	468	588	708	828	948	1068	1188

图 3 是 Resole 型苯酚-甲醛树脂的 FD-MS 谱图,与 Novolac 树脂不同,Resole 型树脂甲醛用量高于苯酚,因此结构中含有羟甲基活性基团,加热羟甲基间发生缩聚而固化,属热固性树脂;表 3 列出了 Resole 型树脂理论上 1 到 10 个酚环包含的大小不同缩合度的组分及其分子量.如表 3 所示,Resole 型树脂每一酚环都有不同羟甲基取代,其 FD-MS 峰形较其它两种更加复杂.酚核数为 1 的组分除了分子量 94 的单体苯酚外,还有一羟甲基

取代苯酚 ( Oc1ccccc1CO 和 Oc1ccc(O)cc1 ), 分子量为 124, 二羟甲基取代苯酚 ( Oc1ccc(O)cc1CO 和 Oc1cc(O)ccc1CO )

( Oc1ccc(O)cc1CO ), 分子量为 154, 三羟甲基取代苯酚 ( Oc1ccc(O)cc1CO ), 分子量为 184; 酚

环数为 2 的组分有一羟甲基取代二羟基二苯基甲烷, 分子量为 230, 二羟甲基取代二羟基二苯基甲烷分子量为 260, 三羟甲基取代二羟基二苯基甲烷分子量为 290 和四羟甲基取代二羟基二苯基甲烷分子量为 320; 三酚环组分同样有不同数量羟甲基取代物, 分子量分别为 336、366、396、……四酚环组分的分子量为 442、472、502……酚环数增加 1 个, 羟甲基化取代产物种类就增加 1 种, 酚环数每增加 1 个, 分子量增加 106, 每多 1 个羟甲基取代, 分子量增加 30.

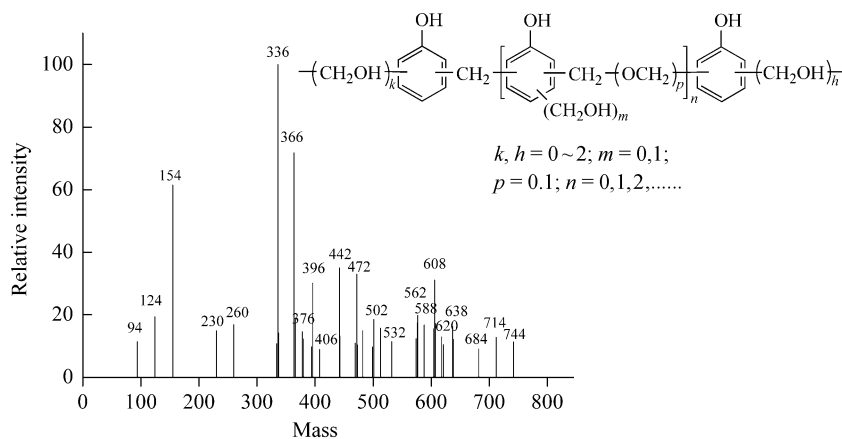


Fig. 3 FD-MS of the phenol-formaldehyde resole resin

图 3 Resole 型苯酚-甲醛树脂的 FD-MS 谱图中有个别峰与表 3 中所列的不符,如 376, 406, 588 和 620 等,其原因有两点,一是羟基氢不稳定,从三酚环组分开始,酚环数增多,羟甲基取代

也增多,在加热解吸时几个羟甲基均有可能脱去氢,使分子质量与理论产生偏差;二是从三酚环组分开始,羟甲基取代也增多,羟甲基间会缩合成醚,脱去  $H_2O$  使分子质量与理论产生偏差。

Table 3 Molecular weight of the phenol-formaldehyde resole resin

Number of phenol units	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	124	230	336	442	548	654	760	866	973	1079
2	154	260	366	472	578	684	790	897	1003	1109
3	184	290	396	502	608	714	820	927	1033	1139
4		320	426	532	638	744	850	957	1063	1169
5			456	562	668	774	880	987	1093	1199
Number of hydroxymethyl	6			592	698	804	911	1017	1123	1229
	7				728	834	941	1047	1153	1259
	8					64	971	1077	1183	1289
	9						1001	1107	1213	1319
	10							1137	1243	1349
	11								1273	1379
	12									1409

另外需指出的是,在 Resole 型苯酚-甲醛树脂中由于羟甲基苯酚的大量存在,会发生羟甲基苯

酚间缩聚而形成  $\begin{matrix} H_2 & H_2 \\ | & | \\ -C-O-C- \end{matrix}$  醚结构,但由于其分子量与羟甲基是一样的,在 FD-MS 谱图中无法

区分.而且  $\begin{matrix} H_2 & H_2 \\ | & | \\ -C-O-C- \end{matrix}$  醚结构的形成需要在较高温度下(100℃及以上),低温下几乎不发生,所以在 Resole 型苯酚-甲醛树脂结构中

$\begin{matrix} H_2 & H_2 \\ | & | \\ -C-O-C- \end{matrix}$  醚含量极少。

FD-MS 谱图得到的 3 种酚醛树脂的组分与理论上的组成完全一致,此外,在本文所述的合成条件下,从 3 种树脂各组份分子峰的相对丰度来比较,与 Novolac 型甲酚树脂相比,Resole 型苯酚-甲醛树脂树脂和 Novolac 型苯酚-甲醛树脂平均分子量低,Resole 型树脂组份是二、三酚环组份为主,七酚环以上组份基本没有;Novolac 型树脂组份是以三、四酚环为主;甲酚树脂缩聚程度较高,高分子量组份所占比例多,以四、五、六酚环为主,甚至更高酚环组份也占了相当比例,因此平均分子量大,分布宽。

## 2.2 混酚-甲醛树脂的 FD-MS 表征

混酚-甲醛树脂,其原材料酚除了最常用的苯酚外,还加入另一种或两种酚类化合物,常用的有甲酚、二甲苯酚、间苯二酚及双酚 A 等.如前所述,普通的酚醛树脂由于众多异构体的存在,结构已相当复杂,混酚-甲醛树脂单体种类增加,制备

出的树脂结构会更加复杂,用一般的表征方法很难明确其结构组成。

FD-MS 由于在测定试样时不产生碎片峰,只给出样品固有组分的分子离子峰,对于表征结构更为复杂的混酚-甲醛树脂具有特殊优势.图 4 是一个混酚-甲醛树脂的 FD-MS 谱图,与前述的 3 种不同类型酚醛树脂 FD-MS 谱图相比,混酚-甲醛树脂的 FD-MS 谱图也更为复杂。

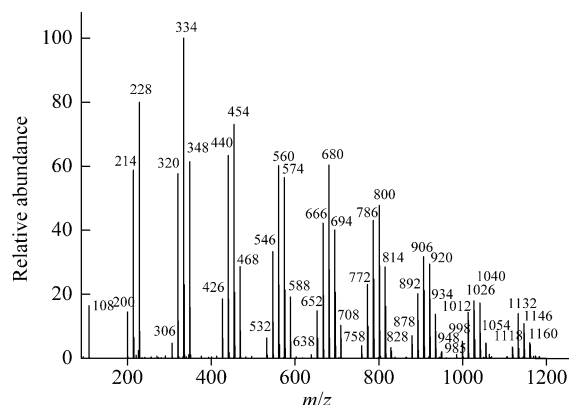


Fig. 4 FD-MS of the phenol-cresol-formaldehyde novolac resin

从图 4 FD-MS 谱图所测到的分子量及分布可以判定,这个混酚-甲醛树脂有 2 种酚单体,分别是苯酚与甲酚,分析其结构中酚与甲醛的连接有如图 5 中所示的 3 种组成方式:一种结构组成如图 5 中(1)所示,为酚环之间通过亚甲基桥相互连接,这种结构是苯酚与甲醛反应生成的 Novolac 树脂结构;第二种方式如图 5 中(2)所示,



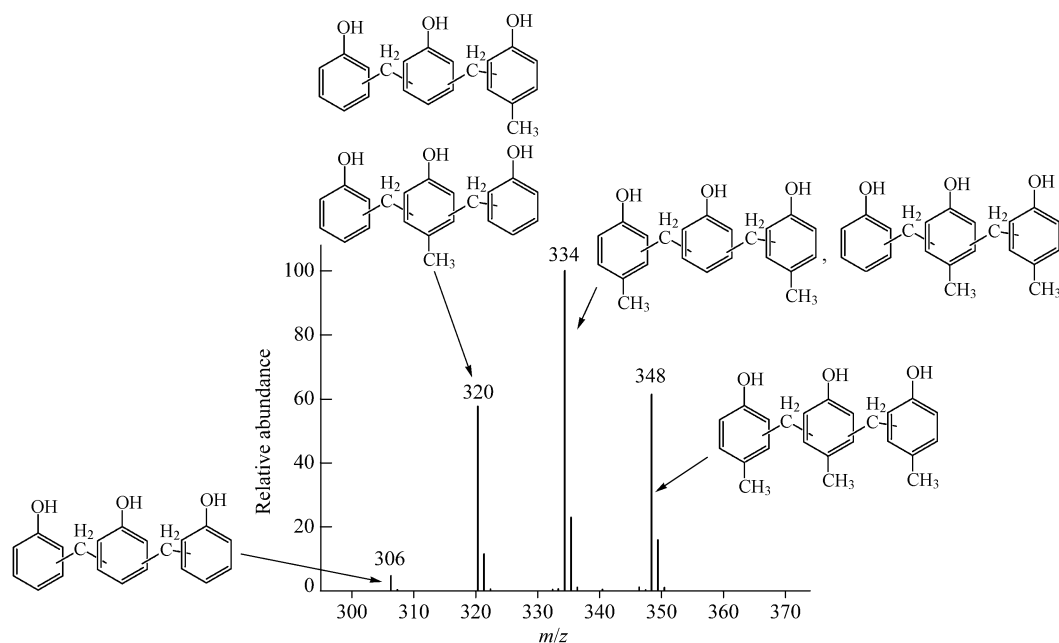
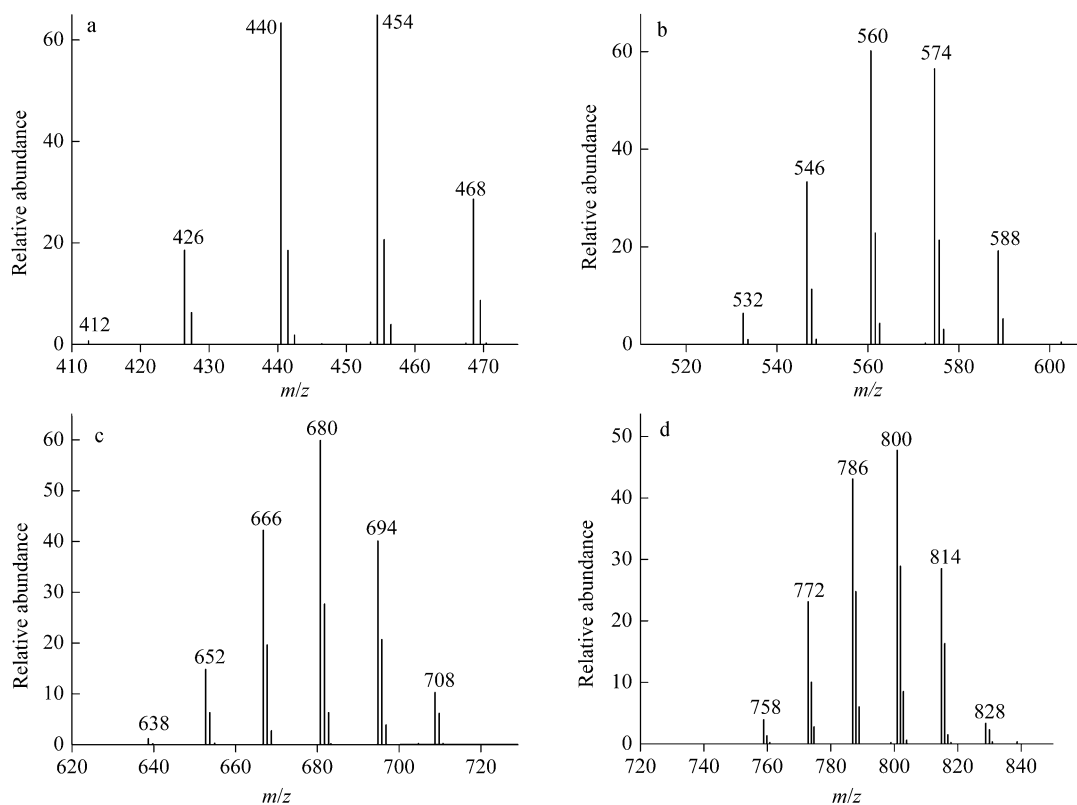


Fig. 7 FD-MS of three units the phenol-cresol-formaldehyde novolac resin

酚和甲酚两种原料酚,同样酚环结构中甲酚和苯酚的数量及连接方式会有差异而形成异构体,随着酚环数增加,异构体形式增多,结构更趋复杂,但是,如表4所示,理论上分子量变化规律是一定的,每多一个酚环多一种分子量组成,各种结构之

间差一个或几个甲基。

以上分析表明,通过一张酚醛树脂的FD-MS谱图,可以直观得到树脂固有各组份的分子量大小,有助于分析树脂的种类、特性、所用原料的信息及判断树脂缩聚程度等。



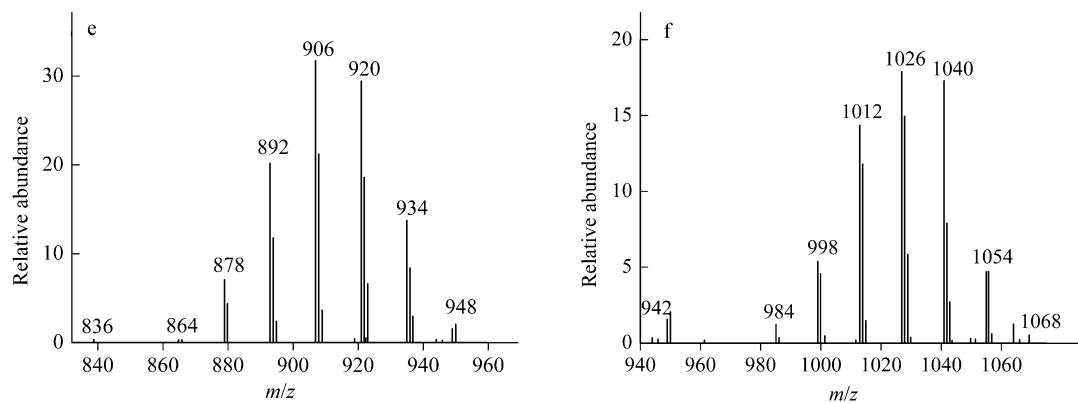


Fig. 8 FD-MS of four to nine units the phenol-cresol-formaldehyde novolac resin:

(a) four units, (b) five units, (c) six units, (d) seven units, (e) eight units and (f) nine units

### 3 结论

场解吸质谱 (field desorption mass spectrometry, FD-MS) 不产生碎片峰, 只给出样品固有组分的分子离子峰, 将该方法用于分析及研究各种类型酚醛树脂, 可以直观得出酚醛树脂固

有组分的分子离子峰值, 有助于分析树脂的种类、特性、所用原料的信息及判断树脂缩聚程度等, 对于鉴别及剖析各种类型酚醛树脂方便有效, 该方法对于组份繁多的酚醛树脂的结构研究具有重要意义.

### REFERENCES

- 1 Kim M G, Nieh W L, Sellers Jr T, Wilson W W, Mays J W. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 973 ~ 979
- 2 Tonbianson F L, Schwarz F E. *Macromolecules*, 1972, 5: 321 ~ 325
- 3 Mechin B, Hanton D, Le Goff J, Tanneur J P. *Eur Polym J*, 1984, 20: 333 ~ 341
- 4 Mechin B, Hanton D, Le Goff J, Tanneur J P. *Eur Polym J*, 1986, 22: 115 ~ 124
- 5 Duval M, Block B, Kohn S. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16: 1585 ~ 1602
- 6 Dargaville T R, Guerzoni F N, Looney M G, Shipp D A, Solomon D H, Zhang X J. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 1399 ~ 1407
- 7 Prokai L, Simonsick W J. *Macromolecules*, 1992, 25: 6532 ~ 6539
- 8 Jurgen H G, Norbert N, Linden H B, Ulrike B, Frank J R, Michael E T, Rolf T. *Anal Bioanal Chem* 2006, 386: 52 ~ 58

**FIELD DESORPTION MASS SPECTROMETRY  
CHARACTERIZATION FOR RELATIVE MOLECULAR  
MASS AND DISTRIBUTION OF PHENOLIC RESIN**

WANG Juan, ZHAO Tong

*(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)*

**Abstract** The characterization of relative molecular mass and distribution of phenolic resins by modern analytical techniques is detailed. Common VPO, GC, HPLC and GPC methods are referenced. But these methods are restrictive in analysing the phenolic resins with more isomers. Field desorption (FD) is a term used to describe the formation of ions in the gas phase from a material deposited on a solid surface (known as an 'emitter') in the presence of a high electrical field. The field desorption mass spectrometry (FD-MS) of the phenolic resins can give the molecular ion peak and the content of the every phenol unit without fragment ion peaks. A series of phenolic resins was made with various raw materials. The phenol-formaldehyde resole resin, the phenol-formaldehyde novolac resin, the cresol-formaldehyde novolac resin and the phenol-cresol-formaldehyde novolac resin were determined by FD-MS. The sample concentration is 10 mg/mL, the heating current is 10 ~ 30 mA/min, the ionization voltage is 5 ~ 8 kV. The FD-MS shows us the molecular ion peak and the content of the every phenol unit without any fragment ion peaks. By FD-MS analysing we can also get the informations about the degree of polymerization, raw materials, characteristics and so on. So the FD-MS method is convenient and impactful for differentiating of the various phenolic resins, suitable for the characterization of relative molecular mass and distribution of the phenolic resin.

**Keywords** Field desorption mass spectrometry (FD-MS), Phenolic resin, Cresol novolac resin, Relative molecular mass and distribution