

苯酚-多聚甲醛热固性酚醛树脂合成反应过程研究*

王 娟 高建伟 金 闻 林 静 赵 彤**

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂合成反应过程中采取每 30 min 取样,并迅速冷却减缓树脂进一步反应,对样品同时采用凝胶渗透色谱(GPC)和场解吸质谱(FD-MS)对样品分子量及分布变化进行跟踪测试.其中凝胶渗透色谱用于定量分析 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂反应过程中不同分子量组份含量变化规律,场解吸质谱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,可以明确反应过程中各组份确切分子量及结构,研究表明,随着反应进行树脂游离酚从开始的 70% 下降到 7% 左右,反应前期减少迅速,后期趋于平稳;2-HMP 在开始时就达到最高,随着反应进行一直是减少趋势,4-HMP 初期有个明显增加的过程,在反应进行约 120 min 时达到最大,然后迅速减少;二羟甲基苯酚(2,4-DHMP 和 2,6-DHMP)随着反应进行均出现先增加后减少的趋势,它们最大含量都出现在反应 210 ~ 240 min 时;2,4,6-THMP 含量随反应进行同样先增加后减少,2,4,6-THMP 最大含量出现在反应 180 min 左右;二酚核及三酚核产物缩聚产物逐步增加,前期主要是加成反应,增加速度缓慢,后期升温后缩聚反应加快,二酚核及三酚核产物含量迅速增加.

关键词 酚醛树脂,多聚甲醛,场解吸质谱(FD-MS),凝胶渗透色谱(GPC),反应过程

酚醛树脂是由酚类和醛类化合物以一定配比,并在酸或碱性条件下加热制备而成的预聚物,酚醛树脂合成过程简单,但其反应历程复杂,并随着不同的合成工艺条件(如温度、pH 值、催化剂、酚醛比等)而变化.酚醛树脂产物为多分散性,工艺控制不当,制备出的酚醛树脂其结构,即分子量及分布存在差异,使最终树脂性能产生差异.长期以来对于酚醛树脂分子量及分布表征一直是大家研究的重点,蒸气压渗透法(VPO)^[1]、特性黏数^[2]、气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)^[3,4]、凝胶渗透色谱(GPC)^[5~7]和质谱(MS)^[8~11]等均能用于酚醛树脂分子量的测定.

为了研究酚醛树脂反应过程结构形成及变化规律,本研究采用凝胶渗透色谱(GPC)和场解吸质谱(FD-MS)同时对 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂反应过程分子量及分布变化进行跟踪测试.凝胶渗透色谱用于定量分析 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂反应过程中不同分子量组份含量变化规律;场解吸质谱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,可以明确反应过程中不同分子量组份确切分子量及结构.

结果表明,采用以上方法跟踪 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂反应过程,可以清晰地描述出树脂整个反应历程中结构的变化情况,对于组份繁多的酚醛树脂的合成研究具有重要意义.

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.

Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂制备方法如下:苯酚:多聚甲醛:催化剂摩尔比为 1:1.8:0.03.将计量的苯酚和催化剂投入三口烧瓶,控制体系温度 40 ~ 50 °C,开始分 10 ~ 14 批加入计量的多聚甲醛,加料过程控制体系温度 60 ~ 70 °C,加料完毕后升温至 70 ~ 80 °C 反应 3 ~ 4 h,停止加热,产物为黄棕色透明黏稠液体.

1.3 测试与表征

凝胶渗透色谱(GPC)采用美国 Waters 公司 1515 凝胶色谱仪,2414 示差折光检测器,配

* 2013-02-01 收稿,2013-04-15 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:tzhao@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13065

Waters 公司 STYRAGEL 色谱柱,流动相为四氢呋喃,标准物为窄分布的系列聚苯乙烯标样。

场解吸质谱(FD-MS)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 10~30 mA/min,离子化电压 5~8 kV,加速电压 5 kV。样品浓度 10~15 mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 苯酚-多聚甲醛酚醛树脂反应过程取样方案

实验中多聚甲醛共分 14 批加入,从加入第一批多聚甲醛后开始每 30 min 取一次样,每加入 3 批多聚甲醛间会有 1 次取样,在第 4 次取样时,多聚甲醛加料完毕。具体方案如表 1 所示。

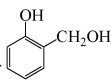
Table 1 Sampling plan

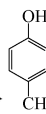
Reaction time (min)	Operation
0	Add phenol and catalyst
30	Add No. 1 batch paraformaldehyde
40	Add No. 2 batch paraformaldehyde
50	Add No. 3 batch paraformaldehyde
60 Sampling①	Add No. 4 batch paraformaldehyde
70	Add No. 5 batch paraformaldehyde
80	Add No. 6 batch paraformaldehyde
90 Sampling②	Add No. 7 batch paraformaldehyde
100	Add No. 8 batch paraformaldehyde
110	Add No. 9 batch paraformaldehyde
120 Sampling③	Add No. 10 batch paraformaldehyde
125	Add No. 11 batch paraformaldehyde
135	Add No. 12 batch paraformaldehyde
140	Add No. 13 batch paraformaldehyde
145	Add No. 14 batch paraformaldehyde
150 Sampling④	The feeding end, heating-up
180 Sampling⑤	—
210 Sampling⑥	—
240 Sampling⑦	—
270 Sampling⑧	—
300 Sampling⑨	—
330 Sampling⑩	Stop heating

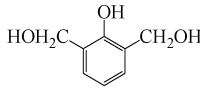
2.2 Resole 型酚醛树脂结构

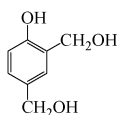
Resole 型树脂甲醛用量高于苯酚,因此结构中含有羟甲基活性基团,加热时羟甲基间发生缩聚而固化,属热固性树脂。Resole 型树脂理论上 1 到 10 个酚环包含众多不同缩合度的组分及其分子量^[12]。

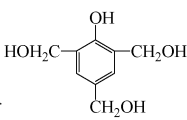
由于本研究合成工艺缩聚程度较低,其主要组份如图 1 所示。图 1(A)列出了酚核数为 1 的组分,除了有分子量 94 的单体苯酚(编号 1)外,还有 2 种分子量为 124 的一羟甲基取代苯酚,分别

是邻羟甲基取代苯酚(2-HMP, 编号 2)

和对羟甲基取代苯酚(4-HMP, 编号 3), 2 种分子量为 154 的二羟甲基取代苯酚,分别是

(2, 6-DHMP, 编号 4) 和

(2,4-DHMP, 编号 5), 还有三羟甲基取

代苯酚(2,4,6-THMP, 编号 6), 分

子量为 184;图 1(B)列出了酚核数为 2 的组分,主要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。

2.3 反应过程 GPC 和 FD-MS 谱图分析

图 2 是 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂合成过程前 4 次样品的 GPC 和 FD-MS 谱图。第 1 次取样样品,FD-MS 谱图就出现了分子量为 124 和 154 的峰,由图 1(a)可知它们分别表示的是一羟甲基和二羟甲基苯酚产物,由于邻位取代与对位取代分子大小不同,邻位取代分子较小,所以相应的在 GPC 谱图中出现了除编号 1 苯酚外的其它 4 个峰,按编号 2,3,4 和 5 依次为 2-HMP,4-HMP,2,6-DHMP 和 2,4-DHMP。说明此时加成反应已发生;第 2 次取样与第一次相近,但由于反应时间的增长及多聚甲醛的增加,GPC 谱图中二羟甲基取代苯酚产物增多,并出现了少量图 1(a)中编号为 6 的 2,4,6-THMP 产物,在 FD-MS 谱图中同样可以看到少量 184 峰值的 2,4,6-THMP 产物;第 3、第 4 次取样样品 GPC 谱图中未反应的苯酚(编号 1)含量仍为最高,2,6-DHMP 和 2,4-DHMP 和 2,4,6-THMP 的产物含量明显增加,FD-MS 谱图中 124 在减少,154 和 184 在增加,表明随着反应的进行及多聚甲醛用量的增加,加成反应继续进行,一羟甲基取代苯酚产物继续减少,二羟甲基和三羟甲基取代苯酚产物增多。

总体分析前 4 次取样,因为多聚甲醛还在加

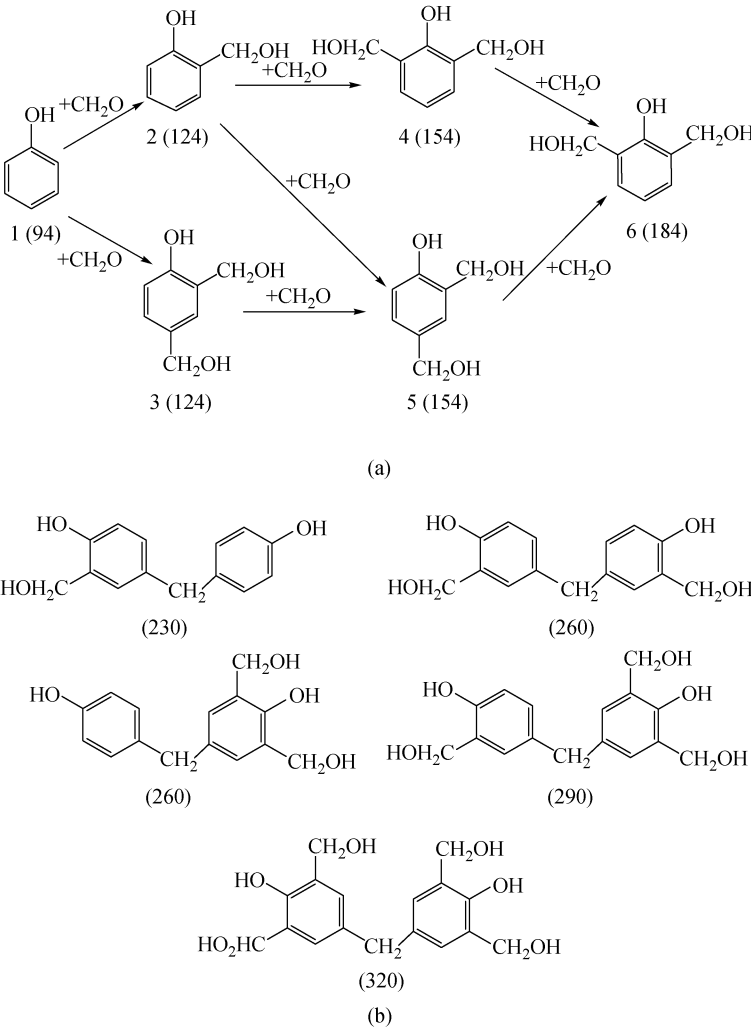


Fig. 1 The structures of the resole phenol-formaldehyde resin

入,反应温度较低,谱图中出现的组份主要为苯酚与甲醛的加成产物,缩聚反应几乎没有进行.在此过程中 GPC 谱图中编号 1 的苯酚峰很高,表明物料中还含有大量未反应的单体苯酚,这与实际相符,但在 FD-MS 谱图中分子量 94 的苯酚的峰很小,分析原因与物料组份的极性有关,极性强的组份在 FD-MS 分析中灵敏度比极性弱的组份高.

图 3 是 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂合成过程第 5 至 10 次取样样品的 GPC 和 FD-MS 谱图.第 5 次取样开始物料已升温到 80 ℃,缩聚反应发生,GPC 谱图可以观察到苯酚、一羟甲产物含量在明显减少,大量二酚核产物和少量三酚核产物含量在迅速增加,但产物的具体结构在 GPC 谱图中很难分离,这就需要依据 FD-MS 谱图来认定;FD-MS 谱图主要的变化是图 1(b)中两酚核产物逐渐增多,如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.后期还有少量三酚核产物出现,分子量分别为 336、366、396 等.

2.4 反应过程 GPC 定量分析

GPC 谱图在酚醛树脂定量分析方面具有参考价值,我们对 Resole 型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂合成过程 GPC 曲线各峰面积进行积分,积分结果列于表 2 中.随着反应进行,体系中各组份含量均在发生变化,反应这种变化揭示了树脂的反应机理,同时树脂的数均分子量和重均分子量逐渐增加, M_n 由 242 增加至 422, M_w 由 250 增加至 482,分子量分布变宽, M_w/M_n 由 1.03 增大至 1.14.

按表 2 中积分数据分别对各组份含量随反应进行的变化作图,可以清晰分析出反应过程树脂结构变化情况.如图 4 所示,随着反应进行,游离苯酚减少,从起初的接近 70% 减少到 7% 左右,反

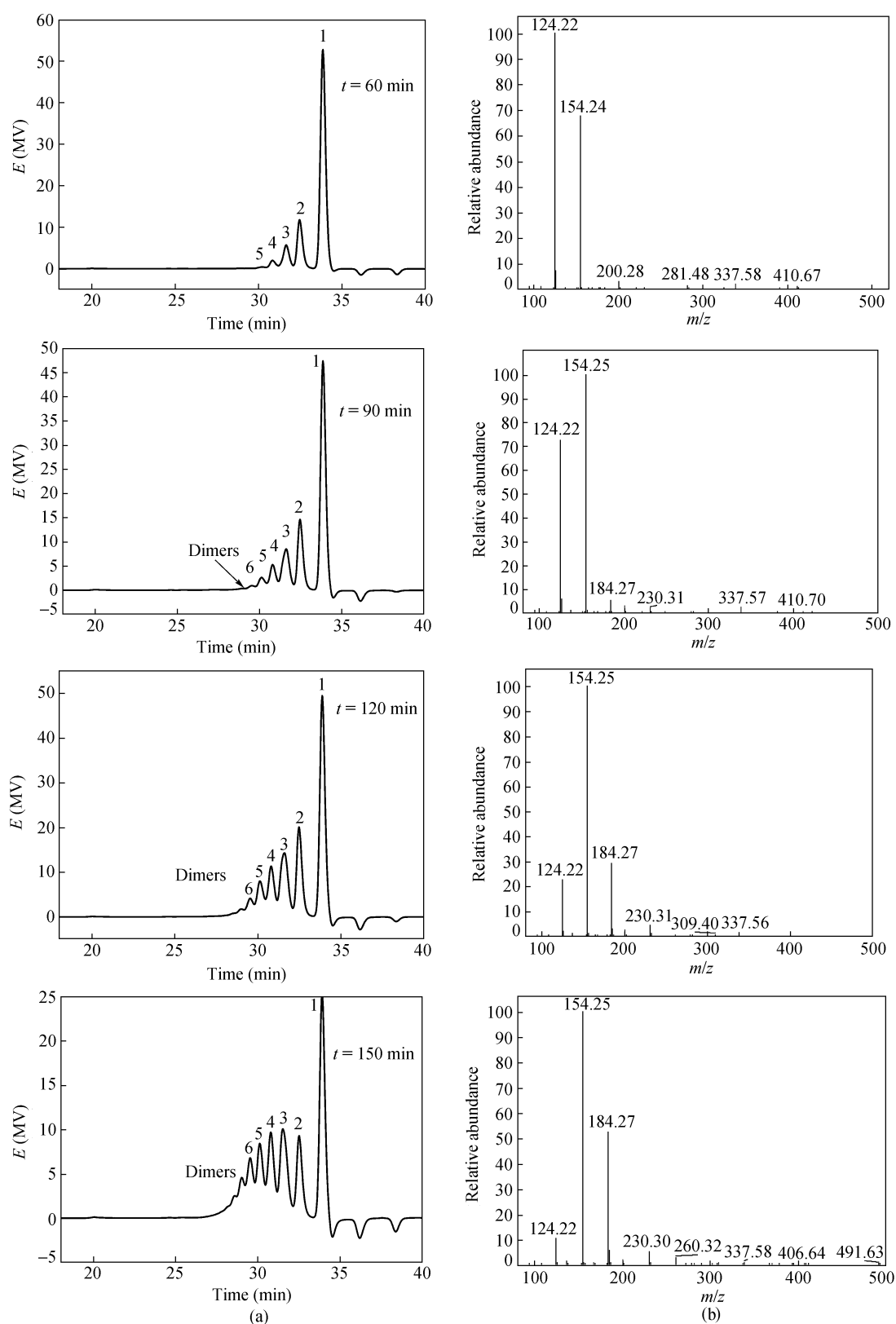


Fig. 2 GPC (a) and FD-MS (b) chromatograms, at $t = 60, 90, 120$ and 150 min

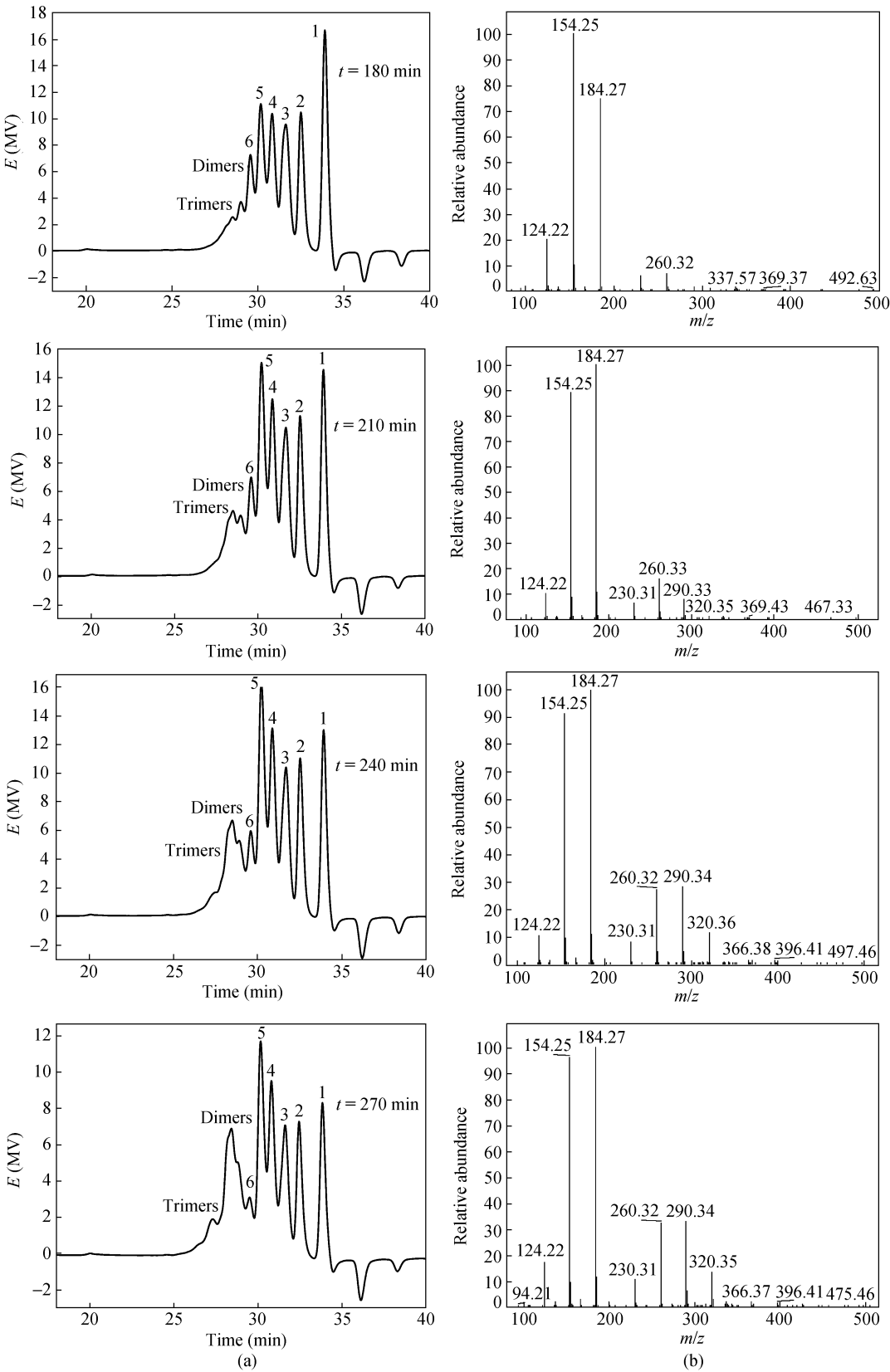
应前期加成反应剧烈,苯酚减少迅速,后期趋于平稳;二酚核及三酚核产物缩聚产物逐步增加,前期主要是加成反应,增加速度缓慢,后期升温后缩聚

反应加快,二酚核及三酚核产物含量也增加迅速,最后达到 60% 左右。

如图 5 所示,分子量为 124 的 2 种一羟甲基

苯酚 (2-HMP 和 4-HMP), 其中 2-HMP 含量在开始时就达到最高, 随着反应进行一直是减少趋势, 4-HMP 初期有个明显增加的过程, 在第 3 次取样时, 也就是反应进行约 120 min 时达到最大, 然后

迅速减少. 说明在反应开始苯酚与甲醛邻位加成反应强于对位, 之后随着甲醛继续加入, 甲醛与 2 种一羟甲基苯酚继续加成, 形成二羟甲基苯酚及三羟甲基苯酚而消耗减少. 图 4 中 2 条曲线在第 4



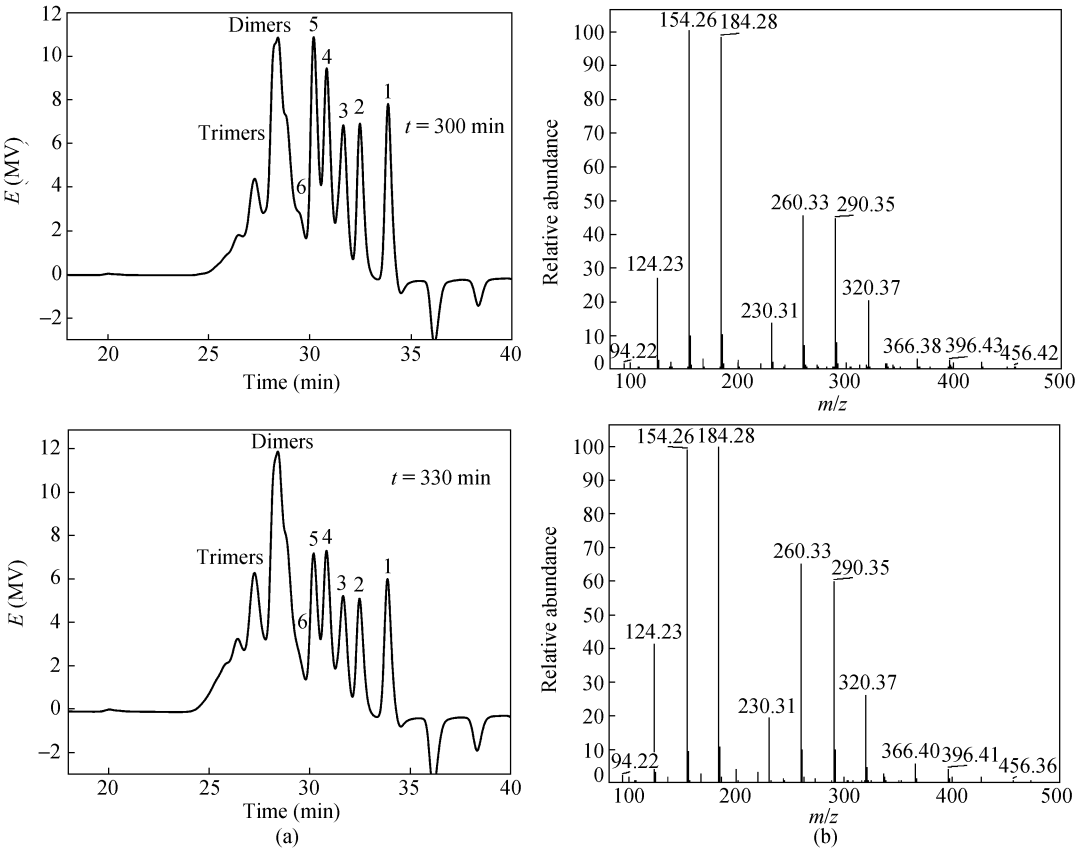


Fig. 3 GPC (a) and FD-MS (b) chromatograms, at $t = 180, 210, 240, 270, 300$ and 330 min

Table 2 GPC integral area ratio of the phenol-paraformaldehyde resole resin

Sampling	Phenol (%)	2-HMP (%)	4-HMP (%)	2,6-DHMP (%)	2,4-DHMP (%)	2,4,6-THMP (%)	Dimers & trimers (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	69.2	17.2	9.4	3.3	1.01	—	—	242	250	1.03
2	48.8	17.6	13.5	7.29	3.98	1.95	6.94	265	279	1.05
3	38.5	17.4	17.0	10.9	7.97	4.18	8.25	284	302	1.06
4	27.1	13.2	16.3	13.1	11.1	8.72	11.0	320	346	1.08
5	18.7	12.9	16.3	14.6	16.6	9.63	11.3	322	347	1.08
6	14.5	12.2	15.3	15.1	18.5	8.17	16.3	330	357	1.08
7	12.3	11.3	14.2	15.0	18.5	6.50	22.3	340	370	1.09
8	10.5	10.2	12.4	14.2	17.3	5.40	30.0	358	393	1.10
9	8.54	8.25	10.0	11.8	13.3	3.40	44.7	387	433	1.12
10	6.95	6.51	7.68	9.64	9.28	—	59.9	422	482	1.14

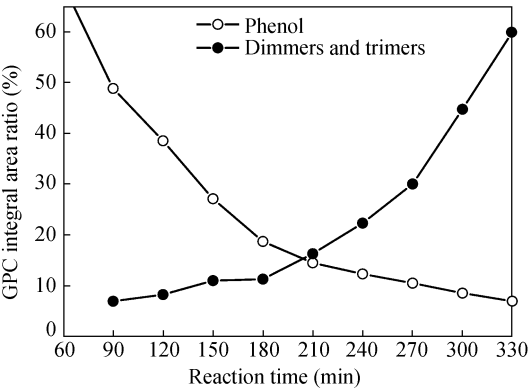


Fig. 4 The curves of phenol, dimmers and trimers with the reaction time

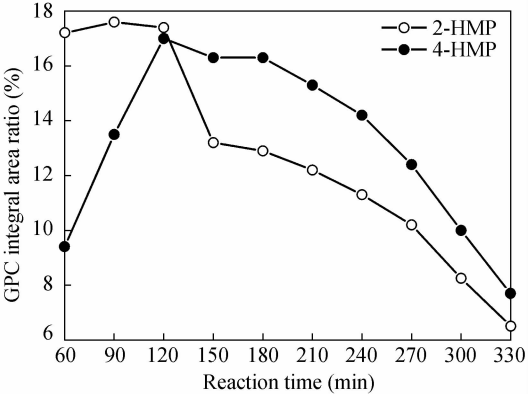


Fig. 5 The curves of 2-HMP and 4-HMP with the reaction time

次取样点均出现明显下降的波动,由于第4次取样多聚甲醛刚刚加料完毕,这种波动与多聚甲醛加料结束时体系中甲醛量发生变化有关.

如图6所示,分子量为154的2种二羟甲基苯酚(2,4-DHMP和2,6-DHMP),随着反应进行均出现先增加后减少的趋势,它们最大含量都出现在第7~8次取样时,也即反应4h左右时,说明前期主要由一羟甲基苯酚继续加成而生成,后期其自身继续与甲醛加成形成三羟甲基苯酚或其自身间缩聚成二聚体而消耗减少.从图6可以看到,达到最大含量时2,4-DHMP比2,6-DHMP含量多,说明在本反应工艺条件下,一羟甲基苯酚与甲醛加成更易形成邻-对位加成产物.分子量为184的2,4,6-THMP含量随反应进行同样先增加后减少,其最大含量出现在第5次取样时,2,4,6-THMP是图1(b)中编号11和12、分子量分别为290和320的三羟甲基取代二羟基二苯基甲烷和四羟甲基取代二羟基二苯基甲烷的主要提供者,

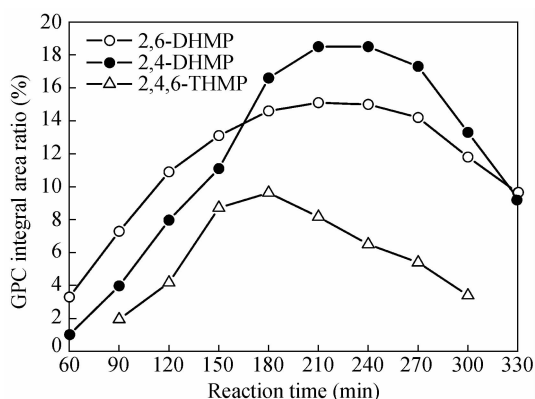


Fig. 6 The curves of 2,6-DHMP, 2,4-DHMP and 2,4,6-THMP with the reaction time

因此在反应后期随缩聚反应的加快迅速消耗减少.

3 结论

利用凝胶渗透色谱各分峰积分面积比,可以明确分析反应过程中各组份含量变化规律,定量准确,对于分析酚醛树脂反应机理作用重大;场解吸质谱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,可以用于认定反应过程中不同分子量组份确切分子量及结构.将GPC和FD-MS相结合对Resole型苯酚-多聚甲醛酚醛树脂反应过程进行研究,研究结果表明,随着反应进行游离苯酚从70%左右减少到7%左右;2-HMP一直呈减少趋势;4-HMP初期有个明显增加的过程,在反应进行约120 min时达到最大,然后迅速减少,说明在反应开始苯酚与甲醛邻位加成反应强于对位;二羟甲基苯酚(2,4-DHMP和2,6-DHMP)随着反应进行均出现先增加后减少的趋势,它们最大含量出现在反应210~240 min左右时,说明前期主要由一羟甲基苯酚继续加成而生成,后期其自身继续与甲醛加成形成三羟甲基苯酚或其自身间缩聚成二聚体而消耗减少;2,4,6-THMP含量同样先增加后减少,最大含量出现在反应180 min左右,它是三羟甲基取代二羟基二苯基甲烷和四羟甲基取代二羟基二苯基甲烷的主要提供者,因此在反应后期随缩聚反应的加快迅速消耗减少;二酚核及三酚核产物缩聚产物逐步增加,前期主要是加成反应,增加速度缓慢,后期升温后缩聚反应加快,二酚核及三酚核产物含量也增加迅速,最后达到60%左右.

REFERENCES

- Kim M G, Nieh W L, Sellers Jr T, Wilson W W, Mays J W. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 973 ~ 979
- Tonbison F L, Schwarz F E. *Macromolecules*, 1972, 5: 321 ~ 325
- Mechin B, Hanton D, Le Goff J, Tanneur J P. *Eur Polym J*, 1984, 20: 333 ~ 341
- Mechin B, Hanton D, Le Goff J, Tanneur J P. *Eur Polym J*, 1986, 22: 115 ~ 124
- Duval M, Block B, Kohn S. J. *Appl Polym Sci*, 1972, 16: 1585 ~ 1602
- Alfred R, Fyfe C A, Martin V S. J. *Appl Polym Sci*, 1983, 28: 2611 ~ 2622
- Timothy R Dargaville, Felix N Guerzoni, Mark G Looney, Devon A Shipp, David H. Solomon, Zhang X Q. *J Appl Polym Sci, Part A*, 1996, 35 (8): 1399 ~ 1407
- Maciel G E, Chuang I S, Gollob L. *Macromolecules*, 1984, 17: 1081 ~ 1087
- Hatfield G R. Maciel G E. *Macromolecules*, 1987, 20: 608 ~ 1087
- Prokai L, Simonsick W J. *Macromolecules*, 1992, 25: 6532 ~ 6539
- 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
- Wang Juan (王娟), Zhao Tong (赵彤). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, (2): 103 ~ 109

STUDY ON SYNTHETIC REACTION PROCESS OF THE PHENOLIC-PARAFORMALDEHYDE RESOLE RESIN

Juan Wang, Jian-wei Gao, Wen Jin, Jing Lin, Tong Zhao

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract Samples were taken every half an hour during reaction of the resole phenolic-paraformaldehyde resin reaction process, strongly cooled to block any further reaction. The relative molecular mass and distribution of the synthetic reaction process of the phenolic-paraformaldehyde resin were determined both by gel-permeation chromatography (GPC) and field desorption mass spectrometry (FD-MS). The GPC was used to analyze quantitatively the composition contents with the synthetic reaction process. The FD-MS was used to give the molecular ion peak of the every phenol unit without fragment ion peaks. The real molecular mass and the structures of every composition can be determined by FD-MS. The structural transformation during the synthetic reaction process of the phenolic-paraformaldehyde resin can be spread out clearly by combining GPC method with FD-MS method. The results show, the free phenol decreased from 70% to 7% with time. The free phenol decreased fast at the beginning with the rapid addition reaction and slowly near the end. For the two monohydroxymethylphenols (2-HMP and 4-HMP), 2-HMP had the maximum value at the beginning and then decreased with time, 4-HMP increased first, had the maximum value after 120 min and then decreased quickly. The two dialcohols (2,4-DHMP and 2,6-DHMP) increased first, had the maximum value at about 210 ~ 240 min and then decreased quickly. The triolcohol (2,4,6-THMP) also increased first and then decreased, it had the maximum value after 180 min. The two-ring and the three-ring compounds increased with time. They increased slowly at the beginning and fast with the rapid condensation reaction near the end.

Keywords Phenolic resin, Paraformaldehyde, Field desorption mass spectrometry (FD-MS), Gel-permeation chromatography (GPC), Synthetic reaction process