

酚醛树脂的热裂解气相色谱 - 质谱联用分析

刘亮¹ 李娟² 王金明¹

(1 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

(2 武汉市公安局刑科所,武汉 430019)

文 摘 利用热裂解气相色谱 - 质谱法对两种酚醛树脂样品进行研究,选择在 575 条件下进行裂解,其裂解产物通过 DB - 35 石英毛细管柱分离和质谱鉴定,获得了有关这两种酚醛树脂各自结构的特征信息,酚醛树脂的热裂解产物的总离子流图可认为是他们各自结构特征指纹。

关键词 酚醛树脂,热裂解气相色谱 - 质谱 (PGC - MS)分析,特征裂解产物

Analysis of Phenol Resin by Pyrolysis-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry (PGC - MS)

Li u L iang¹ L i Juan² W ang J i n m i n g¹

(1 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Institute of Forensic Science, Wuhan Criminal Investigation Department, Wuhan 430019)

Abstract Two kinds of phenolic resins are studied by pyrolysis-gas chromatograph/mass spectrometry (PGC/MS). These samples are pyrolysed at 575 . The pyrolysis products are separated with DB - 35 quartz capillary column and identified by mass spectrometry. By analyzing, the information of structures about two kinds of phenolic resin is acquired. The gas chromatograph/mass spectrometry of pyrolysis products of each phenolic resin may become a fingerprint which is characteristic of its structure.

Key words Phenol resin, PGC - MS analysis, Characteristic pyrolysis products

0 引言

裂解气相色谱 - 质谱联用法 (PGC - MS)在对高聚物的定性,揭示高聚物的结构,如高聚物的单体、高聚物的链节和链节间的连接,以及高聚物中的添加剂和固化剂等的鉴定非常实用和准确,尤其在研究高聚物的结构与性能间的关系方面,具有很大的潜力^[1-3]。

酚醛树脂是苯酚或烷基酚与甲醛缩合的产物。苯酚的种类、苯酚与甲醛的比例、缩合时的 pH 值以及催化剂均影响缩合后的产物结构和性能。本文对高碳酚醛树脂和 616 酚醛树脂进行研究,比较这两种酚醛树脂裂解产物的色谱质谱。

1 试验

1.1 样品来源

中国科学院化学所提供已固化的 616 酚醛树脂

和高碳酚醛树脂。

1.2 仪器及条件

美国 CDS2000 裂解器,美国 THERMO - FNN I - GAN TRACE MS 气相色谱质谱联用仪。质谱条件:电子轰击离子源,源温:200 ;电离电压 70 eV。色谱条件:DB - 35 石英毛细管柱,30 m, 0.25 mm;进样口温度 300 ;柱温 50 ~ 300 程序升温,10 /min。裂解条件:裂解温度,575 (999 /s);裂解时间,5 s。

2 结果与讨论

对已固化 616 酚醛树脂和高碳酚醛树脂作裂解温度进行裂解气相色谱 - 质谱联用试验。总离子流图见图 1、图 2。

从图 1、图 2 可以看出,高碳酚醛树脂和 616 酚醛树脂的裂解产物有明显不同,通过对其主要裂解产物质谱图的解析,得到裂解产物的结构信息,见表 1。

收稿日期:2005 - 10 - 23;修回日期:2006 - 11 - 27

作者简介:刘亮,1976 年出生,工程师,主要从事有机结构分析等方面的研究

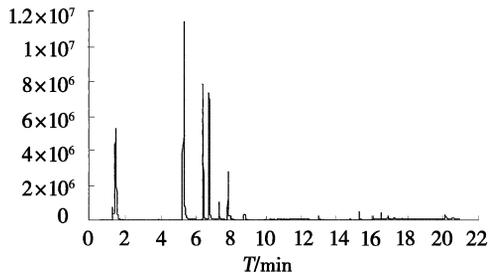


图 1 616酚醛树脂 575 裂解产物色谱图

Fig 1 PGC/MS of 616 phenol resin at 575

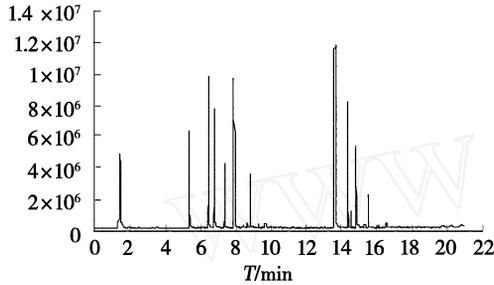
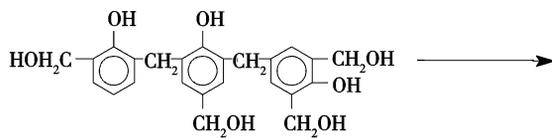


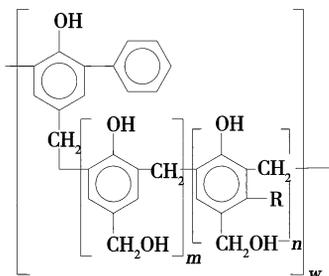
图 2 高碳酚醛树脂 575 裂解产物色谱图

Fig 2 PGC/MS of high-char-yield phenol resin at 575



由以上数据可以看出,616酚醛树脂的裂解产物主要有苯酚及2,6-二甲苯酚等多种甲基苯酚,说明该酚醛树脂固化后,各酚环由亚甲基键进行连接。其中,2,4,6-三取代酚的存在,证明了经过以上固化反应后616酚醛树脂呈体形结构。亚甲基连接到酚醛树脂上酚羟基的邻位或对位,使酚醛树脂中的酚环呈现为2,4,6-三取代酚。

高碳酚醛树脂是以芳基酚和烷基酚作主链和支链改性的碱催化热固性酚醛树脂,其A阶树脂分子式如下:



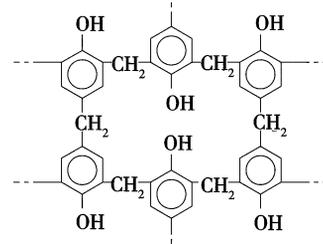
该树脂在加热固化过程中,分子中的羟甲基发生缩聚反应,产生亚甲基键,从而形成体形结构。其裂解产物主要是苯酚及2-苯基-4,6-二甲基-苯酚等多种甲基苯酚,说明该酚醛树脂固化后,各酚环由亚甲基键进行连接。其中,热解物中含有间位取代苯酚证明固化树脂中部分酚环的间位上存在烷基取代。热解物中含有的邻苯基苯酚,证明固化树脂中部分酚

表 1 酚醛树脂的主要裂解产物 (575)

Tab 1 Pyrolysis products of phenol resin

裂解产物	616酚醛	高碳酚醛
二氧化碳		-
甲醇	-	
乙醇		-
苯酚		
邻甲苯酚		
对甲苯酚		
2,6-二甲苯酚		
2,4-二甲苯酚		
2,4,6-三甲苯酚	-	
邻苯基苯酚	-	
2-苯基-4-甲苯酚	-	

616酚醛树脂是一种以苯酚、甲醛为主要原料,以氢氧化钡为催化剂合成的热固性酚醛树脂,其加热固化时主要发生以下反应:



环的邻位上存在苯基取代。热解物中含有的2,4,6-三甲苯酚和2,3,4,6-三甲苯酚证明,酚醛树脂固化过程中,苯酚和烷基苯酚上的羟甲基均发生了缩聚反应。因此,在已固化的高碳酚醛树脂中,含有三种中心酚环,即2-苯基-4,6-二亚甲基酚、2,4,6-三亚甲基酚和2,3,4,6-四亚甲基酚。

从这两种酚醛树脂的热裂解产物中看出,热裂解产物的主体成分是它们各自的酚单体和甲基化的酚单体。酚单体的出现一方面来自未反应完全的酚,一方面来自树脂高分子链的断裂。因此616酚醛树脂和高碳酚醛树脂产生的裂解产物不同。由此说明,这两种不同酚的酚醛树脂可以通过热裂解得到产物进行鉴别。

3 结论

裂解气相色谱-质谱联用法对酚醛的研究是一种较好的分析方法。它可以得到酚醛树脂的单体,也可以得到单体之间的连接情况,酚醛缩和时甲醛连接在酚环上的位置。该方法可以用于酚醛树脂的定性分析。

参考文献

- 1 金熹高等译. 高分辨气相色谱原理与高分子裂解谱图集. 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 236 ~ 238
- 2 赵贵平等. 高抗冲击聚苯乙烯的热裂解气相色谱-质谱分析. 橡胶工业, 2003; (5): 314
- 3 李玉兰等. 热裂解气相色谱-质谱法分析油漆. 质谱学报, 1998; 2(19): 57

(编辑 吴坚)

宇航材料工艺 2007年 第1期