

# Influence of Molar Ratio of P-Tert-Octyl Phenol and Formaldehyde on Structure of the Resin

Xuemei Liu<sup>1</sup>, Junli Tan<sup>2\*</sup>, Mingtao Lin<sup>2</sup>, Yuping Chen<sup>2</sup>, Yu Fang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nanjing General Company for Science & Technology Development Research Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing Jiangsu

<sup>2</sup>Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing Jiangsu  
Email: aomeidouxue99@163.com, tanjl1973@163.com

Received: Jun. 21<sup>st</sup>, 2017; accepted: Jul. 8<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 11<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Phenolic resins with different molecular weight were synthesized by the adjustment of phenolic aldehyde, with p-tert-octyl phenol and formaldehyde as materials. Softening point, gel permeation chromatography and <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy were used to characterize its structure. With the same molar ratio of p-tert-octyl phenol and formaldehyde, a resin with the softening point of 93.1°C, the mean molecular weight of 1050 and relatively concentrated distribution of molecular weight was made. Results indicate that the expected molecular weight, molecular weight distribution and structure of resin can be made by the control of molar ratio of p-tert-octyl phenol and formaldehyde.

## Keywords

Phenolic Resin, Reactive Conditions, Molecular

---

# 酚醛比对特辛基苯酚甲醛树脂结构的影响

刘雪梅<sup>1</sup>, 檀俊利<sup>2\*</sup>, 林明涛<sup>2</sup>, 陈玉平<sup>2</sup>, 方羽<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国林科院林产化工研究所南京科技开发总公司, 江苏 南京

<sup>2</sup>中国林科院林产化学工业研究所, 江苏 南京

Email: aomeidouxue99@163.com, tanjl1973@163.com

收稿日期: 2017年6月21日; 录用日期: 2017年7月8日; 发布日期: 2017年7月11日

---

\*通讯作者。

文章引用: 刘雪梅, 檀俊利, 林明涛, 陈玉平, 方羽. 酚醛比对特辛基苯酚甲醛树脂结构的影响[J]. 化学工程与技术, 2017, 7(4): 147-153. <https://doi.org/10.12677/hjct.2017.74022>

## 摘要

以对特辛基苯酚和甲醛为原料，通过调整酚醛的物质的量比，合成了具有不同分子量的酚醛树脂。通过软化点、凝胶渗透色谱、核磁共振氢谱对其结构进行了表征。在酚醛比例相同的情况下，制得了软化点为93.1℃，重均分子量为1050，分子量分布相对集中的树脂。研究表明，通过控制酚醛的物质的量比，可以得到预期分子量、分子量分布和分子结构的树脂。

## 关键词

酚醛树脂，反应条件，分子量

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

酚醛树脂是由酚类化合物和醛类化合物缩聚形成的高分子材料。酚醛树脂具有优良的力学性能、机械性能、高温性能、阻燃性能、抗化学性、电气性、低烟低毒等，用于制造各种塑料、涂料、胶黏剂及合成纤维等，被广泛应用于交通、运输、建筑及航天技术等高科技领域，成为工业部门不可或缺的材料[1]。增粘树脂是各种橡胶制品尤其是子午线轮胎和橡胶轮胎中必不可少的配合材料之一，主要可以分为天然产物及其衍生物和合成树脂两大类。叔丁基、叔辛基酚等与醛类物质缩聚反应得到的烷基酚醛树脂和二甲苯树脂是合成树脂中常见的两种增粘树脂。因烷基酚醛树脂中的酚羟基可形成氢键，且酚环对位的烷基为非极性基团，柔顺性好等结构，使得反应过程中，界面上形成氢键互穿网络结构，增加胶料的自粘性；非极性基团的烷基与非极性的橡胶分子间相容性好[2]。因此酚醛树脂的性能指标的调控对橡胶加工工艺和产品最终性能产生重要影响。

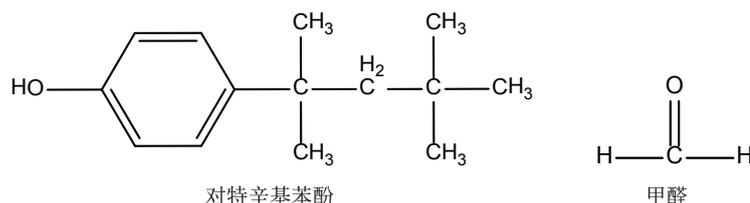
高聚合物中，分子结构特征、长链支化分布对高聚合物的所有关键的加工特性和使用性能都有着非常重要的影响[3]。酚醛树脂在合成反应阶段分子量逐步增长，合成终点维持在线型及带支链的结构。材料的性能不同，如冲击强度、模量、拉伸强度、耐热性能等都与树脂的分子量和分子量分布有关。影响酚醛树脂分子量和分子结构的主要因素有以下几种，首先是原料的化学结构，根据高分子化合物合成的基本原理，只有原料的反应官能度等于或大于2时，才能形成线型或网状结构的大分子；其次是酚与醛的物质的量比，酚与醛中任何一种原料的极大过量，都不能合成酚醛树脂，只有适当的摩尔比才能反应合成产物；再次是反应介质的酸碱性，在酸性介质下，酚醛树脂合成的第二步缩合反应速率远高于其第一步加成反应速率，生成线型结构大分子，在碱性介质下，酚醛树脂合成的第一步产物(一元羟甲基苯酚)继续进行加成反应二元及多元羟甲基苯酚的速率远比一元羟甲基苯酚生成的速率快，也比一元羟甲基苯酚继续反应速率快，更有利于生成二元及多元羟甲基苯酚，形成带支链的树脂分子；然后是生产操作方法，原料与催化剂投入反应釜的时间差，各反应阶段温度、时间控制，脱水方法和速度等都会影响酚醛树脂产品的相对分子质量及其分布[4]。因此有必要研究反应条件对树脂分子量和分子结构的影响，本研究主要内容为橡胶用增粘树脂对特辛基苯酚甲醛树脂的反应条件对树脂分子量的影响，以期找到获得预期树脂分子量的反应规律并对橡胶产品的生产具有借鉴和指导意义。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料与仪器

原料：对特辛基苯酚，工业级，淄博旭佳化工有限公司。甲醛，分析纯，阿拉丁试剂(上海)有限公司。

仪器与设备：JJ-1 增力电动搅拌器、DW-1K 调温电热器、JE1002 电子天平、RCT basic 加热磁力搅拌器、LRH-1 型沥青软化点测定仪



### 2.2. 酚醛树脂的合成方法

按照一定的物质的量比例，称取定量的对特辛基苯酚加入到装有温度计、搅拌棒、冷凝管的四口烧瓶中，开始加热并伴随搅拌，升温至 84℃时，对特辛基苯酚开始熔化，待其熔化完全，加入定量的酸性催化剂和甲醛，升温到达回流温度并保持此温，当到达预定反应时间时停止反应，真空脱水。待抽出物的质量到达理论量时，停止脱水，降温出料，反应结束。冷却后得固体酚醛树脂样品。

### 2.3. 酚醛树脂的性能分析

软化点分析：合成酚醛树脂的软化点按照国家标准《环氧树脂软化点测定方法 环球法》GB/T 12007.6-1989 进行测定。

凝胶渗透色谱(GPC)分析：采用凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)对合成树脂的分子量及分子量分布进行分析，色谱柱为 HR1 和 HR2 聚苯乙烯型色谱柱(300 mm × 718 mm)，二根串联，以四氢呋喃为流动相，进样量为 25 μL，流速为 1 mL/min。

核磁共振分析：采用德国 Bruker 300 MHz 对合成树脂进行核磁共振分析，以 CDCl<sub>3</sub> 作溶剂，四甲基硅烷作内标。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 催化剂的影响

该实验采用双官能度的对特辛基苯酚，在一定的合成条件下能够合成线型酚醛树脂。但由于对特辛基苯酚含有一个体积较大的特辛基基团，位阻效应大，使得反应过程较为缓慢。该实验采用酸性催化剂，增加了特辛基苯酚邻位的活性，使得合成反应的第二步缩合反应速率远高于其第一步加成反应速率，加快反应的进行，生成线型结构大分子。相对于碱催化法制备酚醛树脂，酸催化法生产的对特辛基苯酚甲醛树脂具有优良的增粘性能，可用于子午胎。酸性催化法生产增粘树脂，优化工艺，可简化操作步骤，并且减少废水排放，减少后续处理的同时，降低成本，保护环境。

### 3.2. 酚醛树脂软化点分析

软化点不仅与高聚物的分子结构有关，而且还与高聚物的分子量的大小有关。合成树脂的软化点能够从一定程度上反映出树脂的聚合程度。通过调整反应体系中酚醛的物质的量的配比，研究了酚醛比对酚醛树脂软化点的影响。表 1 为酚醛比对对特辛基苯酚甲醛树脂软化点的影响。

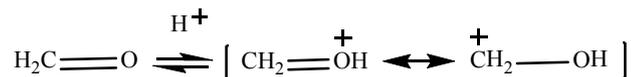
**Table 1.** Effect of molar ratio of p-tert-octyl phenol and formaldehyde on softening point of the resins**表 1.** 酚/醛的物质的量比对合成树脂软化点的影响

试样	酚醛比(物质的量比)	软化点/°C
PR-1	1:0.8	76.2
PR-2	1:0.9	85.7
PR-3	1:1	93.1

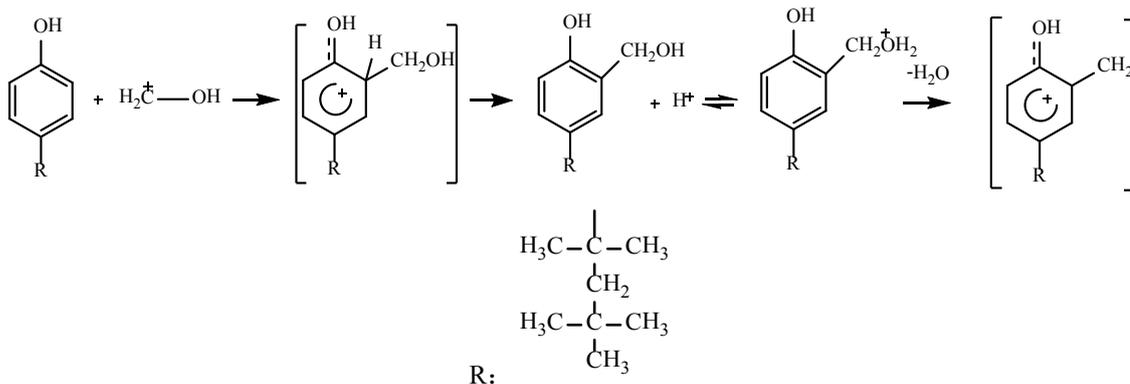
由表 1 可知,随着甲醛物质的量比例增加,酚醛树脂软化点相应增加。理论上,对特辛基苯酚的官能度为双官能度,与甲醛的官能度相同,当醛的物质的量低于酚的物质的量时,因羟甲基的产生数量有限,使得缩聚反应到达一定阶段而停止,生成分子量较低的线型结构的酚醛树脂。随着甲醛物质的量的增加,反应体系生成的羟甲基数量增加,线型树脂链的长度相应增加,使得分子量增加,即聚合程度增加。聚合度的增加,使得产物的软化点有所增加。在酚醛比为 1:0.8 时,酚醛树脂的软化点为 76°C,当增加醛的用量,使得醛与酚的物质量比相同时,酚醛树脂的软化点为 93°C。

酚醛树脂合成反应原理:

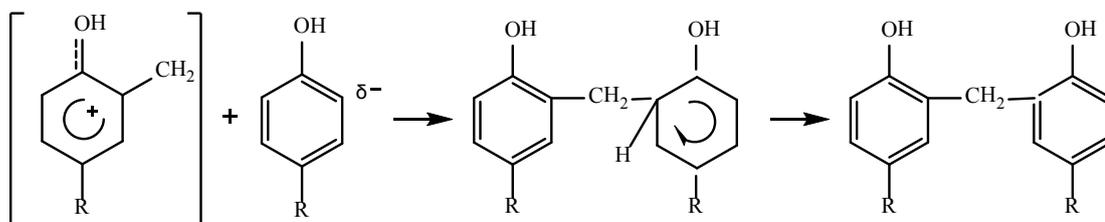
1) 甲醛分子在酸性条件下生成羟甲基



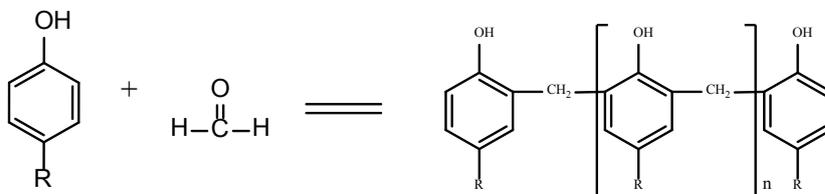
2) 酚环的亲电取代反应



3) 碳鎓离子与游离酚反应



酚醛树脂合成反应式



如果继续增加甲醛的用量，合成反应初期的加成反应，更易于产生更多的二元及多元羟甲基酚，非对位苯酚可产生较多的三羟甲基苯酚，甲醛的物质的量到达一定水平时，使得合成反应产生较多的支链大分子，进而形成较大的网状结构。同时，应注意甲醛的用量，当甲醛用量达到一定程度时，合成反应易发生交联。

### 3.3. 酚醛树脂凝胶色谱(GPC)分析

为进一步表征所合成产物的结构，对酚醛树脂进行了相对分子质量及相对分子质量分布的测试[5][6]。图1为合成树脂的 GPC 图谱。表2是酚醛的物质的量比对树脂分子质量和分子质量分布的影响。

图1是以重均分子量  $M_w$  的对数为横坐标的分子量微分布图。由图可知，每条曲线均出现不同程度的肩峰或多峰，这是由于树脂产物中存在二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，这些低聚物被称作齐聚物。由缩聚反应机理知，缩聚反应过程是逐步聚合的：首先，两单体分子之间发生反应，形成二聚体；随后，二聚体与单体或二聚体与二聚体间相互反应，形成三聚体或四聚体；最后，低聚体间继续相互缩聚，分子量缓慢增加，直至基团反应程度很高(>98%)时，分子量才达到较高的数值。而在这个体系是由单体和分子量递增的系列中间产物组成的[3]。由图1可知，三条曲线相比，PR-3 较为平滑，PR-1 出现了多峰，说明 PR-1 低分子量的齐聚物较多。这是因为在甲醛用量不足的情况下，生成更多的二聚体和三聚体，对应于曲线中横坐标 2.62 和 2.8 附近(对应的分子量约为 424 和 642 左右)；随着甲醛用量增加，反应体系中，低分子的齐聚物相互聚合，形成更多聚合度为 5，分子量约 1072 的聚合物，表现在曲线上即为肩峰相对较弱，曲线较为平滑。此时体系中的低聚体相对减少。PR-2 的曲线中肩峰的出现程度鉴于 PR-1 和 PR-3 之间，即体系中低聚体的数量也在 PR-1 和 PR-3 之间。

从表2可以看到酚醛比不同的条件下，合成不同分子量的酚醛树脂。随着甲醛物质的量比例增加，酚醛树脂的分子量增加。数均分子量  $M_n$  由 580 增加到 760，重均分子量  $M_w$  由 820 增加到 1050，分布指数  $D$  在 1.42~1.38 之间，说明树脂的相对分子质量分布较窄，分子量分布相对集中。

### 3.4. 酚醛树脂核磁共振( $^1H$ -NMR)分析

核磁共振波谱不但可以对酚醛树脂精细结构进行分析，而且可以对树脂结构进行定量的计算分析[7][8]。图2是合成的对特辛基苯酚甲醛树脂的  $^1H$ -NMR 谱图，表3是树脂的  $^1H$ -NMR 谱图峰的积分面积。

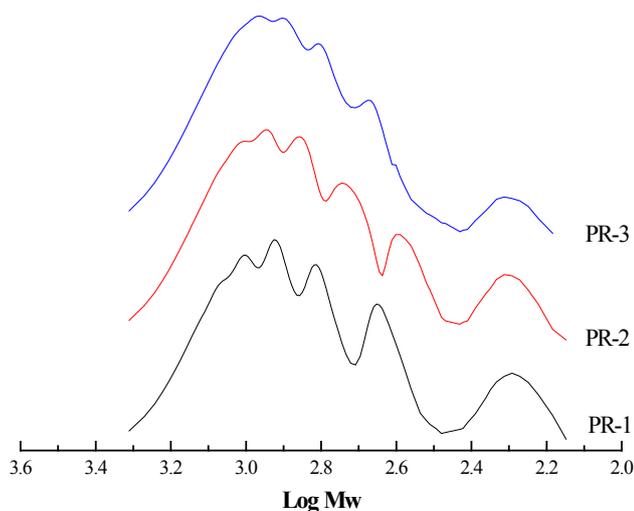
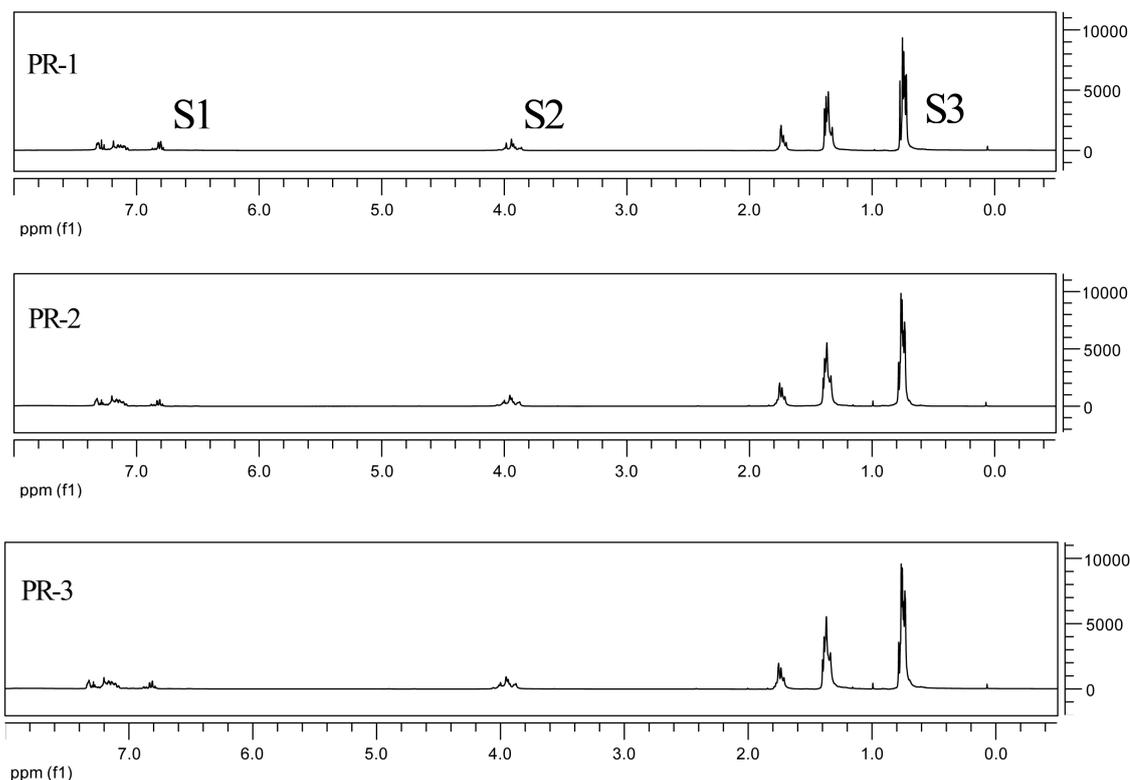


Figure 1. GPC spectrometry of the resins

图1. 酚醛树脂的 GPC 图谱



**Figure 2.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the resins

**图 2.** 酚醛树脂的  $^1\text{H-NMR}$  谱图

**Table 2.** Effect of molar ratio of p-tert-octyl phenol and formaldehyde on molecular weight and distribution of the resins  
**表 2.** 酚/醛的物质的量比对合成树脂的分子量及分子量分布的影响

试样	Mn	Mw	Mw/Mn (D)
PR-1	580	820	1.42
PR-2	630	940	1.49
PR-3	760	1050	1.38

**Table 3.** Proton peak integral area in the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the resins

**表 3.** 酚醛树脂的  $^1\text{H-NMR}$  谱图中各峰积分面积

试样	苯环上质子峰积分面积 S1	亚甲基上质子峰积分面积 S2	辛基上质子峰积分面积 S3	S3/S1	S3/S2
PR-1	3.31	1.38	17.79	5.37	12.89
PR-2	3.32	1.59	19.93	6.00	12.53
PR-3	4.20	2.31	26.77	6.37	11.59

处于不同化学环境的氢质子，在核磁共振的不同磁场强度(或频率)区域内，其质子吸收峰的位置与对照吸收峰位置产生差值，即产生不同的化学位移。参照文献对图 2 中的各共振峰进行化学位移峰归属，其中 7.4~6.6 ppm 处为苯环上的质子峰，4.2~3.8 ppm 处为邻-邻位上亚甲基的质子峰，1.8~0.6 ppm 处为辛基上的质子峰[9] [10]。

通过谱图可以看出，不同酚醛比例下合成的对特辛基苯酚甲醛树脂，其  $^1\text{H-NMR}$  谱图峰形大致相同，但积分面积不同。在  $^1\text{H-NMR}$  谱图中共振峰的面积与引起共振的氢质子数成正比，所以吸收峰的峰面积

之比即为各类氢质子数之比。积分比例的高低可反映树脂投料配方酚醛比例的差异及成品树脂的结构差异。由表 3 可知, 随着甲醛物质的量比例增加, 辛基上质子峰与苯环上质子峰积分面积比例增大, 而辛基上质子峰与亚甲基上质子峰积分面积比例减小, 说明合成样品的线型树脂链的长度增加, 聚合度增加。

#### 4. 结论

在对特辛基苯酚与甲醛的合成过程中, 酚醛的物质的量比对酚醛树脂的结构有重要的影响。

在酚醛的物质的量相同的情况下, 可制得软化点为 93.1℃ 的线型酚醛树脂, 该树脂的重均分子量为 1050、分布指数 1.38, 分子量分布相对集中。

通过控制酚醛的物质的量比, 可以得到预期分子量、分子量分布和分子结构的树脂。

#### 参考文献 (References)

- [1] 黄国荣, 焦杨生. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 张成. 增粘树脂及其在橡胶中的作用机理[J]. 轮胎工业, 2013, 33(7): 387-395.
- [3] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 刘卫国, 段永刚, 杜峰, 等. 酚醛树脂的合成影响因素分析研究[J]. 中国化工贸易, 2015(15): 131.
- [5] 王娟, 赵彤. 酚醛树脂分子量及分布场解吸质谱表征方法研究[J]. 高分子学报, 2012(2): 103-110.
- [6] Li, J.X., Zhang, J.J., Yang, H.J., *et al.* (2006) Separation and Characterization of Alkyl Phenol Formaldehyde Resins Demulsifier by Adsorption Chromatography, Gel Permeation Chromatography, Infrared Spectrometry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **566**, 224-237.
- [7] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle. 有机化合物的波谱解析[M]. 药明康德新药开发有限公司分析部译. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
- [8] Khoudary, K., Sarkis, N., Salloum, G., *et al.* (2012) Formation Study of Bisphenol A Resole by HPLC, GPC and Curing Kinetics by DSC. *Arabian Journal of Chemistry*, 1-8.
- [9] 张衍, 刘育建, 王井岗, 等. 苯基苯酚型酚醛树脂中羟甲基邻/对位异构的核磁共振分析及性能影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 2(34): 81-85.
- [10] 赵彤, 李昊, 罗振华, 等. 酚醛树脂的表征、改性及其制品研究[J]. 材料工程, 2010(1): 37-47.

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)