

# 酚醛树脂的质谱分析研究

熊少武\* 熊少祥 辛斌

(北京质谱中心 中国科学院化学研究所 北京 100080)

质谱能快速而准确地给出被测样品分子量的绝对值。普通质谱不能用于高分子聚合物分析的主要原因是高分子的不挥发性和不稳定性，采用软离子化技术可在一定程度上克服上述困难。

酚醛树脂是一类在工农业生产上和人民日常生活中应用及其广泛的合成高分子材料。线性酚醛树脂较多地作为封装材料用于电子等行业，其质量的好坏将直接影响封装的可靠性。因此，使用质谱方法分析和表征线性酚醛树脂具有实际意义。本文应用基质辅助激光解吸电离飞行时间 (MALDI-TOF) 和场解吸 (FD) 质谱，对线性酚醛树脂样品进行了测定和比较。结果表明：MALDI-TOF 质谱具有更高的检测灵敏度和更宽的质量测定范围，分子离子峰强，聚合物分布清晰可辨等优点。

线性酚醛树脂样品由本所高分子材料合成实验室合成，具有图 1 所示的分子结构。使用前取适量固体溶解在甲醇溶液中。

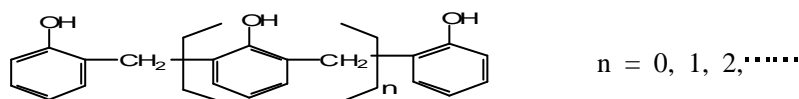


图 1 线性酚醛树脂的结构示意图

MALDI-TOF 质谱仪为 BIFLEX III。将适量的基质、样品溶液混合后，取约 1 微升溶液，滴加在样品靶上，待溶剂挥发、样品结晶后，送入质谱仪，进行质谱分析。FD 质谱测试所用仪器为 MRT90 型质谱仪 (Finnigan Co. USA)，将样品溶液滴加在活化加热丝上，待溶剂挥发后，进行质谱分析。

图 2 所示为以  $\alpha$ -氰基肉桂酸为基质所测样品的 MALDI-TOF 质谱图。在质量数 400 以上范围内，可以观察到质量数相差 106 的系列质谱峰 (以具体数据标出)，清楚地表示了由  $n = 2 \sim 20$  的不同长度线性酚醛树脂分子的  $M+Na$  分子离子峰，在质量数小于 400 的范围内，对应的分子离子峰虽然可以找到，但强度较激光基质和未反应原料的峰弱。这些系列的分子离子峰，说明了线性酚醛树脂分子量的具体分布情况。而以  $\bullet$  符号标记的系列质谱峰，则对应不同端基基团的聚合物，且分子量分布与目标产物有所差别。

\* 安庆师范学院

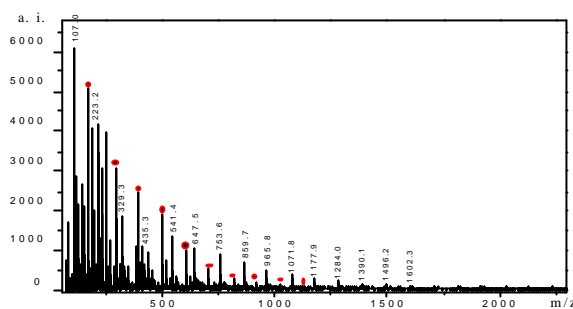


图 2 线性酚醛树脂样品的 MALDI-TOF 质谱图

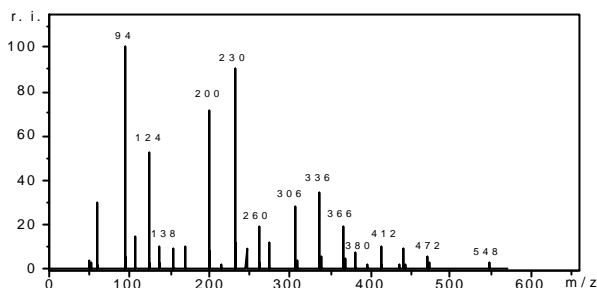


图 3 线性酚醛树脂样品的 FD 质谱图

图 3 所示为所测样品的 FD 质谱图。此时样品峰分布于质量数 50~600 之间，可以找到  $n=0\sim 3$  的不同长度的线性酚醛树脂的  $M$  分子离子峰 (200、306、412、548) 和原料峰 (94)，也出现了对应的质量数为  $M+30$  或  $M+60$  等系列质谱峰。比较两种质谱，可以发现如下特点：(1) MALDI-TOF 质谱中样品峰以  $M+Na$  离子峰出现，而 FD 质谱中样品峰以  $M$  离子峰出现。这显然是由于两种质谱的离子化原理有所不同所致，前者加合碱金属离子生成带正电荷的拟分子离子，后者在电加热的过程中直接失去电子生成带正电荷的分子离子。(2) MALDI-TOF 质谱测得的分子量分布远较 FD 的宽。MALDI 是一种使样品不易断裂成碎片，分子离子峰信号强的更软电离方法，其所测结果应该比较客观地反映了样品分子量的分布情况。而 FD 质谱样品离子化时能量较高，可能使较大的分子发生了断裂，而使小分子离子信号增强，较大分子离子信号减少甚至消失，分子量分布向小分子方向发生了很大的移动，其所测结果已难以客观地反映样品的实际情况。(3) 两种质谱中除分子离子峰以外，均有彼此相差 106 的系列峰存在。其原因可能是含有不同端基基团的化合物或断裂碎片所致。(4) 在低分子量范围，MALDI-TOF 基质所产生的峰信号干扰了样品峰的确证，特别是无法确定那些来自样品的未知质量峰。

## Study on the Mass Spectrometry of PF Resin

Xiong Shaowu, Xiong Shaoxiang, Xin Bin

(Beijing Mass Spectrometry Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)