

酚醛树脂检测方法与国际标准的对照研究

唐路林, 王景红, 刘献丽, 张志敏

(济南圣泉海沃斯化工有限公司, 山东 济南 250204)

摘要: 国内酚醛行业尚未建立国家标准。根据酚醛树脂工业快速发展的特点, 酚醛树脂行业应尽快采用统一的相关检验标准。为了同国际标准接轨和提升中国酚醛树脂工业水平, 用国内通用的检验方法、仪器设备和 ISO 标准方法及仪器, 检测了树脂中游离酚、水分、粘度和细度等重要项目指标, 并进行研究对照。其差距说明必须尽快采用 ISO 标准的实用价值和意义, 为酚醛树脂建标做好前期准备。

关键词: 酚醛树脂; ISO 标准; 检测方法; 检测仪器

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7432-(2007)05-0031-04

Study on the test method of the phenolic resin in China and its comparison with ISO standard

TANG Lu-lin, WANG Jing-hong, LIU Xian-li, ZHANG Zhi-min

(Ji'nan Shengquan Hepworth Chemical Co. Ltd., Ji'nan 250204, China)

Abstract: The national standard of phenolic resins have not been set up in China. Following the rapid development of the phenolic resin industry in China, the correlation test standard would be used in the whole phenolic industry in China. For meeting the ISO standard and understanding standard terminology in the world, different test methods and instruments to measure free phenol and water content in phenolic resins and viscosity and screen percent of phenolic resins used in ISO standard, enterprise and national currency test method in China were compared in this paper. It would prove the practicality and significance of carrying the ISO standard, rising the level of Chinese phenolic industry and preparing establishment of national standard.

Key words: phenolic resin; ISO standard; test method; test instrument

0 引言

酚醛树脂的在线检验方法和最终产品检验方法是产品质量的保证。目前国内酚醛树脂的指标范围不统一、检测方法不统一, 不能和国际 ISO 标准接轨, 使生产厂家检测结果和用户检测不一致, 影响供需双方的交流、阻滞国际市场开发。如何采用国际标准, 国际酚醛行业采用何种通用的标准语言, 国内相关行业如何与国际标准接轨, 是当前应解决的重要问题。本文采用 ISO 标准要求的仪器设备和检测方法, 通过试验方法对比、数据结果对照和环境影响分析, 说明采标的实际意义。

1 游离酚

1.1 试样与设备

酚醛树脂: PF-6076C、PF-4012

设备仪器: 蒸馏装置。

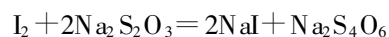
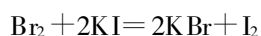
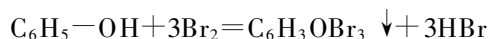
气相色谱仪: 配有氢火焰离子化检测器, 灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722-2006 的规定。

1.2 检验方法

1) 国内通用方法: 化学蒸馏法^[1]。

参照原 HG5-1342-1980 酚醛树脂游离苯酚含量的测定方法。

原理: 酚醛树脂中的游离苯酚, 用水蒸汽蒸馏与水一起馏出, 与过量的溴液反应, 过量的溴与 KI 反应转化成碘, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定。



2) 国际通用方法: 气相色谱法^[2,3], 参照 ISO 8974-2002 (Plastics-phenolic resins-determination of residual phenol content by gas chromatography)。

【收稿日期】: 2006-12-19; **【修回日期】:** 2007-04-28;

【作者简介】: 唐路林 (1966-) 男, 工商管理硕士, 高级工程师, 从事酚醛树脂生产、研究 20 年, 享受省政府特殊津贴, “八五”期间星火计划先进工作者, 曾获农业部科技进步三等奖。

graphy)及《济南圣泉海沃斯化工有限公司企业标准》(修改采用 ISO 8974—2002)。

原理: 将试样溶解在无水乙醇中, 用内标法在气相色谱仪上测定游离酚含量。

1.3 实测数据及计算

化学法和色谱法测定游离酚的结果见表 1、表 2。

表 1 不同批次 PF-6076C 化学法和色谱法游离酚测定

Tab 1 Free phenol content of PF-6076C in different batch tested by chemical or chromatographic ways

编号	ω(游离酚) /%		差值
	化学法	色谱法	
1	4.07	2.34	1.73
2	3.47	2.27	1.20
3	4.90	3.75	1.15
4	4.10	3.00	1.10
5	4.01	3.21	0.80
6	2.91	2.07	0.84
7	4.39	3.18	1.21
8	4.99	3.82	1.17
9	3.38	2.04	1.34
10	4.03	2.93	1.10

表 2 PF-4012 化学法和色谱法游离酚测定

Tab 2 Free phenol content of PF-4012 in different batch tested by chemical and chromatographic ways

样品编号	ω(游离酚) /%		差值
	化学法	色谱法	
1	3.28	2.05	1.23
2	3.23	2.19	1.04
3	4.94	4.13	0.81
4	3.88	3.04	0.84
5	3.98	3.02	0.96
6	4.62	3.75	0.87
7	3.59	2.63	0.96
8	3.46	2.33	1.13
9	3.55	2.41	1.14
10	3.12	2.35	0.77

1.4 结果与讨论

a 从检测结果来看, 化学法测定的游离酚含量比色谱法测定的游离酚含量高 1% 左右。

b. 原因分析: 在通用的化学法中, 蒸出的苯酚与溴反应, 生成产物主要是三溴苯酚, 此外还生成少量的一溴苯酚、二溴苯酚及四溴化物, 这 3 种副产物中, 只有四溴化物会引起测定结果偏高。此外树脂中的其他小分子化合物, 如二苯基甲烷等, 也可能随苯酚一起蒸出并发生溴化反应, 导致测定结果偏高。

c. ISO 标准采用的色谱法相对来说游离酚分离较好, 不受其他小分子化合物的影响, 并加入内标做参比, 测定结果更接近其真实值。

d. 通用的化学蒸馏法测定时间较长, 不适用于大批量样品的检测。ISO 标准的气相色谱法测定时间短, 只需 3~6 min, 适用于大批量样品检测和产品在线检测。

2 水分

2.1 试样与设备

酚醛树脂: PF-5323

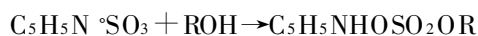
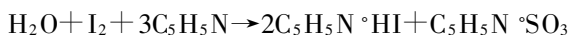
设备仪器: 水分蒸馏装置, 全自动卡尔·费休水分测定仪。

2.2 检验方法

1) 国内通用方法: 蒸馏法, 参见原 HG5-1341-1980(酚醛树脂中水分含量测定方法)^[4]。苯与水是 2 种互不相溶的液体, 将它们混合后, 其沸点为 69.13 °C, 低于纯苯的沸点 80.4 °C 和水的沸点 100 °C, 利用这一性质在低温下进行蒸馏, 蒸出的 2 种液体在室温下互不相溶, 水在下层, 苯在上层, 即可求出水分的含量。

2) ISO 标准方法: 卡尔·费休法^[5], 参见 ISO 760-1978 (Determination of Water—Karl Fischer method)。

存在于试样中的任何水分(游离水或结晶水)与已知水物质量的卡尔·费休试剂(碘、二氧化硫、吡啶和甲醇组成的溶液)进行定量反应, 反应式如下:



2.3 结果与讨论

卡尔·费休法和蒸馏法水分测定结果见表 3。

表 3 卡尔·费休法和蒸馏法水分测定

Tab. 3 Water content tested by Karl Fischer titration and distillation

样品编号	蒸馏法	卡尔·费休法	差值
1	3.05	2.72	0.33
2	3.20	2.72	0.48
3	4.65	2.72	1.93
4	4.01	2.41	1.60
5	5.93	2.41	3.52
6	5.85	2.48	3.37
7	4.17	2.59	1.58
8	4.80	2.60	2.20
9	3.00	2.46	0.54
10	5.50	2.80	2.70
11	4.96	2.60	2.36
12	6.27	2.60	3.67

a. 从检测结果来看, 蒸馏法测定的水分含量比卡尔·费休法测定的水分含量高, 但其差值相差较大。

b. 用蒸馏法测定水分时, 在加热条件下, 酚醛树脂会发生缩聚反应并析出水, 因此蒸馏的时间越长, 析出的水就越多, 从而导致最终测定的结果偏大。

c. 蒸馏法蒸馏结束的时间是集水管中的水分不再增加、溶液变为透明, 并不是一个固定的时间, 所以由于加热温度的不同, 使得蒸馏的时间不同, 树脂缩聚析出的水量也不同, 导致用蒸馏法测定的结果与卡尔·费休法测定的结果的差值在很大范围内波动。

d. 卡尔·费休法测定的水分只是化合物中的游离水和结晶水, 对酚醛树脂来说就是游离水, 在测定过程中树脂不会发生缩聚反应, 因此用该法测定的结果比较接近树脂水分的真实值。

e. 通用的化学蒸馏法测定时间较长, 不适用于大批量样品的检测。ISO 标准的卡尔·费休法测定时间短, 只需 1~2 min, 适用于大批量样品检测和产品在线检测。

3 粘 度

3.1 试样与设备

酚醛树脂: PF-5311, PF-3011。

设备仪器: 旋转粘度计, 恒温水浴。

3.2 检验方法

1) 国内通用方法: 旋转粘度计法^[6]。

国内测定粘度一般是将树脂样品用恒温水浴恒温, 或是将样品在烧杯中调至 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 再倒入粘度杯中检测粘度。

2) ISO 标准方法: 旋转粘度计法, 参见 ISO 3219-1993 (Plastics-polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions-determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate) 及《济南圣泉海沃斯化工有限公司企业标准》(参照 ISO 3219-1993)。树脂样品在粘度杯中用恒温水浴恒温至 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 后检测粘度。

3.3 结果与讨论

由于国内通用方法和 ISO 标准方法均是采用旋转粘度计法, 因此温度控制就成为粘度测定准确性的重要因素, 我们对不同温度下树脂的粘度进行了检测, 检测结果见表 4。

a. 由表 4 可见, 温度对粘度的影响较大, 并且温度越低, 影响越大。而粘度检测不论是国内方法还是国外标准方法都是在 $< 30^\circ\text{C}$ 下进行检测的,

表 4 不同温度下树脂的粘度

Tab 4 Viscosity of the resin in different temperature mPa·s

温度 / $^\circ\text{C}$	PF-5311	PF-3011
20	5 600	2.7×10^4
25	4 400	1.4×10^4
30	3 400	7 250
35	2 200	4 900
40	1 350	3 100
45	800	2 000
50	450	1 400
55	310	900
60	225	560
65	160	410
70	108	320

因此, 温度的控制非常重要。

b. 国内很多厂家检测酚醛树脂的粘度时, 以大烧杯为水浴容器, 用向烧杯内添加热水或冰水的方法调节水浴温度, 树脂粘度较大时, 传热速度较慢, 当水浴温度达到要求的温度时, 样品温度仍达不到要求的温度。而且由于没有搅拌装置, 水浴内的温度会产生不均衡现象, 样品温度也会产生不均衡。因此, 用这种水浴很难使样品温度控制在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 从而导致检测结果有较大的偏差。

ISO 标准用控温能力较好的恒温水浴控制样品温度, 可使样品温度控制在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 范围内, 从而得到精密度和准确性都较好的检测结果。

4 细 度

4.1 试样与设备

酚醛树脂: PF-4012, PF-6816。

设备仪器: 分样筛, 真空筛。

4.2 检验方法

1) 国内通用方法: 手工筛分法。称取一定量的树脂粉样品于分样筛上, 用手动筛分, 计算通过分样筛的样品百分比。

2) ISO 标准方法: 真空筛法^[7], 参见 ISO 4610-2001 (Plastics-vinyl chloride homopolymer and copolymer resins-sieve analysis using air-jet sieve apparatus) 及《济南圣泉海沃斯化工有限公司企业标准》(修改采用 ISO 4610-2001)。

待测粉状树脂样品被放在密闭容器中的筛子上, 筛子下面的旋转喷嘴产生的气流将样品吸过筛子。

4.3 实测数据

手工筛分法与真空筛法检测结果见表 5、表 6。

表 5 PF—4012 手工筛分法与真空筛法检测结果

Tab. 5 Screen percent analysis comparison of PF—4012 in manual and vacuum screen

样品编号	样品通过率		差 值
	手工筛分	真空筛法	
1	99.3	99.5	-0.2
2	99.3	99.1	+0.2
3	99.4	99.5	-0.1
4	99.3	99.2	+0.1
5	99.0	99.2	-0.2
6	99.2	99.3	-0.1
7	99.0	99.1	-0.1
8	99.2	99.0	+0.2

表 6 PF—6816 手工筛分法与真空筛法检测结果

Tab. 6 Screen percent analysis comparison of PF—6816 in manual and vacuum screen

样品编号	样品通过率		差 值
	手工筛分法	真空筛法	
1	99.3	99.0	+0.3
2	99.6	99.2	+0.4
3	99.4	99.0	+0.4
4	99.0	98.9	-0.1
5	98.9	99.1	-0.2
6	99.3	99.4	-0.1
7	99.2	99.3	-0.1
8	99.3	99.0	+0.3

4.4 结果与讨论

a 从以上数据可以看出，手工筛分法与真空筛法检测结果相差不大(最大绝对差值 0.4%)，均

能满足检测需要。

b. 手工筛分法在暴露的条件下检测，由于树脂粉尘飞扬，会对环境、空气造成污染，对人体健康产生危害。真空筛法是在密闭的环境中进行检测，无树脂粉尘飞扬，有利于环境保护和人体健康。

5 结 语

酚醛树脂的指标常用的有软化点、粘度、聚合速度、游离酚、水分、固含、残碳、树脂分子质量分布等，当前的现有方法不能满足工业对高档次酚醛的品质要求，检测方法的不同造成的差异更大。

今后 3~5 年内，我们将依靠业内有识企业、专业人员，做好酚醛树脂的采标工作。以 ISO 标准为准绳，充分考虑国内现有生产情况，设备、仪器的现状，使所确定的标准即与国际接轨又尽量适合同国情，易于推行。

参考文献:

[1] HG 5—1342—1980 酚醛树脂游离苯酚含量的测定方法 [S] .
 [2] Q/SQH001—2006 济南圣泉海沃斯化工有限公司企业标准 [S] .
 [3] ISO 8974—2002 Plastics—phenolic resins—Determination of residual phenol content by gas chromatography [S] .
 [4] HG 5—1341—1980 酚醛树脂中水分含量测定方法 [S] .
 [5] ISO 760—1978 Determination of Water—Karl Fischer method (General method) [S] .
 [6] ISO 3219—1993 Plastics—polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions — determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate [S] .
 [7] ISO 4610—2001 Plastics—vinyl chloride homopolymer and copolymer resins—sieve analysis using air—jet sieve apparatus [S] .

纳米二氧化钛在涂料中分散技术

该产品采用自行开发的特殊分散技术，使纳米二氧化钛真正呈纳米级分散，可添加于涂料等一些抗菌及净化空气的产品中，使用方便，功能突出。该产品的光催化效果优异，处于国内先进水平；原材料成本低廉，生产设备工艺易操作。产品性能主要体现在利用纳米二氧化钛的光催化功能将空气中的部分有害气体和细菌分解为无害的二氧化碳和水。它的广泛应用将对我国的卫生及环保体系产生根本的影响，人们担忧的室内空气污染问题将得到彻底的解决。

该产品市场前景广阔，其市场需求每年将以 10%~15% 的速度增长，与国内外其他同类产品相比，价格低，效果好。

电池结构的抗菌涂料问世

松下电器集团推出一种新型涂料，通过金属氧化还原的电位差，使涂膜形成电池结构以分解微生物，达到除菌抗菌效果。

该新型涂料是由铜、锌及导电树脂混合组成的糊状物，涂布于基体材料上的铜和锌因氧化电位不同而形成电极，使导电材料在无外部电源下带电形成电池结构，进而分解周边的微生物。

因铜和锌本身各自具有抗菌作用，因此在电的引入下能遏止微生物的繁殖。据日本食品检测中心分析，黄色葡萄球菌和大肠杆菌与经涂料处理过的材质接触 2 h 后，约有 99% 以上的细菌被分解掉。首批涂料计划将于 2007 年底用于加湿器和空调机等电器。