



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 33388—2016

## 塑料 酚醛树脂组分的测定 液相色谱法

Plastics—Determination of phenolic resin compositions—Liquid chromatography

(ISO 11401:1993, Plastics—Phenolic resins—Separation by liquid chromatography, MOD)

2016-12-30 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布



## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 11401:1993《塑料 酚醛树脂 用液相色谱法分离》。

本标准与 ISO 11401:1993 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(∟)进行了标示。

本标准与 ISO 11401:1993 的主要技术性差异及其原因如下:

——关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中,具体调整如下:

- 用等同采用国际标准的 GB/T 2035—2008 代替 ISO 472:1988;
- 用 ISO 10082:1999 代替 ISO 10082:1991。

——在测试条件中增加注“为了取得更好的测试结果,推荐使用柱温箱,温度选择 35℃~40℃。”(见 4.1.5、4.2.5、4.3.5);因为原国际标准为 1993 年版,受色谱技术水平限制规定为“室温”,现色谱技术发展,通常使用柱温箱来控制测试温度。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

——根据国家标准名称要求和中文习惯,将标准名称修改为《塑料 酚醛树脂组分的测定 液相色谱法》;

——将“Å”换算为“nm”。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会热固性塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 11)归口。

本标准起草单位:山东圣泉新材料股份有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、上海欧亚合成材料有限公司、常熟东南塑料有限公司、沙县宏盛塑料有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、广东生益科技股份有限公司、江苏中鹏新材料股份有限公司、无锡创达电子有限公司。

本标准主要起草人:陈玲、彭国宝、王永桂、陈则凌、朱春宇、陈基伟、李文强、林伟、孙波、张俊。



# 塑料 酚醛树脂组分的测定 液相色谱法

## 1 范围

本标准规定了用液相色谱分离酚醛树脂组分的方法。组分分离方法的主要依据是分子量大小和/或(各组分的)极性。

主要有以下三种液相色谱法:

方法 A——凝胶渗透色谱法;

方法 B——极性柱高效液相色谱法;

方法 C——非极性柱高效液相色谱法。

方法 A(凝胶渗透色谱法),酚醛树脂的不同分子量组分可以因为分子尺寸的大小不同而被分离,然而仅有小分子量组分如游离酚和二羟基二苯基甲烷(热塑性树脂)及各种羟甲基酚(热固性树脂)等可以做到完全分离,高分子量组分由于其中的众多同分异构体的存在而只能被部分分离。

方法 B 和方法 C(高效液相色谱法)按酚醛树脂中组分的分子量大小和极性进行分离。方法 B 以在极性柱上按分子量大小分离为主,方法 C 以在非极性柱上按极性分离为主。这两种方法可对低分子量组分进行定量分析。由于树脂的溶解性不同,方法 B 适用于热塑性树脂,方法 C 适用于热固性树脂。

本标准适用于能溶于溶剂和混合溶剂的酚醛树脂。

本标准可用于产品的表征工作以及一些相关的研究工作。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2035—2008 塑料术语及其定义(ISO 472:1999, IDT)

ISO 10082:1999 塑料 酚醛树脂 定义和试验方法(Plastics—Phenolic resins—Definitions and test methods)

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**酚醛树脂 phenolic resin**

通常由苯酚、苯酚的同系物和(或)衍生物,与醛类或酮类缩聚反应制得的一类树脂。

[GB/T 2035—2008, 定义 2.682]

### 3.2

**线性酚醛树脂 novolak**

甲醛与苯酚摩尔比小于 1:1。通常保持热塑性的酚醛树脂,它同适量能提供桥键的化合物(例如甲醛或六亚甲基四胺)加热时能生成不熔物。

[GB/T 2035—2008, 定义 2.645]

也可见 ISO 10082 中的“线性酚醛树脂”(novolaks)。

### 3.3

#### 甲阶酚醛树脂 resol

含有大量活性羟甲基的可溶可熔酚醛树脂,羟甲基可使树脂进一步反应变得不熔。

[GB/T 2035—2008,定义 2.854]

也可见 ISO 10082 中的“甲阶酚醛树脂”(resols)。

## 4 试验方法

### 4.1 方法 A——凝胶渗透色谱法

注:本方法给出的试剂、仪器和测试条件都是示例,如果能得到相似或更好的结果也可使用其他的试剂、仪器和条件。

#### 4.1.1 原理

由于填充了不同孔径填料的柱子可以按照分子量的大小对树脂组分进行分离,所以酚醛树脂样品可以在合适的溶剂中经由该方法得到分子量分布曲线。

#### 4.1.2 试剂

##### 4.1.2.1 四氢呋喃:色谱级。

#### 4.1.3 仪器

##### 4.1.3.1 泵:带进样器且流量可调。

##### 4.1.3.2 UV 检测器或示差折光检测器。

##### 4.1.3.3 打印机或绘图仪。

##### 4.1.3.4 积分仪或电脑。

##### 4.1.3.5 凝胶色谱柱分离系统:如

2×10 nm,600 mm× $\phi$ 7.7 mm;

2×100 nm,600 mm× $\phi$ 7.7 mm。

##### 4.1.3.6 自动进样器(可选)。

#### 4.1.4 样品的制备

##### 4.1.4.1 由于仅使用少量的样品进行测试,因此样品必须具有代表性。

##### 4.1.4.2 将 100 mg 样品溶于 10 mL 四氢呋喃(4.1.2.1)中用于进样。

#### 4.1.5 测试条件

温度:室温;

流动相:四氢呋喃;

流速:1 mL/min;

进样体积:20  $\mu$ L;

检测器:UV 检测器,波长 254 nm 或 280 nm,或示差折光检测器。

注:为了取得更好的测试结果,推荐使用柱温箱,温度选择 35  $^{\circ}$ C~40  $^{\circ}$ C。

#### 4.1.6 结果的评价

由于酚醛树脂中酚羟基与四氢呋喃之间存在极性相互作用,虽然由于长链分子的空间位阻效应会减弱这种作用,但想要得到精确的校准曲线还是困难的。

通过图谱的对比可以进行定性分析。如果有合适的电脑软件,通过差减色谱图法可以强调某一样

品与其他样品缩聚程度及分子量分布的不同。

低分子量组分(苯酚、羟甲基酚和二羟基二苯基甲烷)由于分离程度好可以被定量分析(见 4.3.8)。

#### 4.1.7 热塑性酚醛树脂色谱图示例

见图 1。

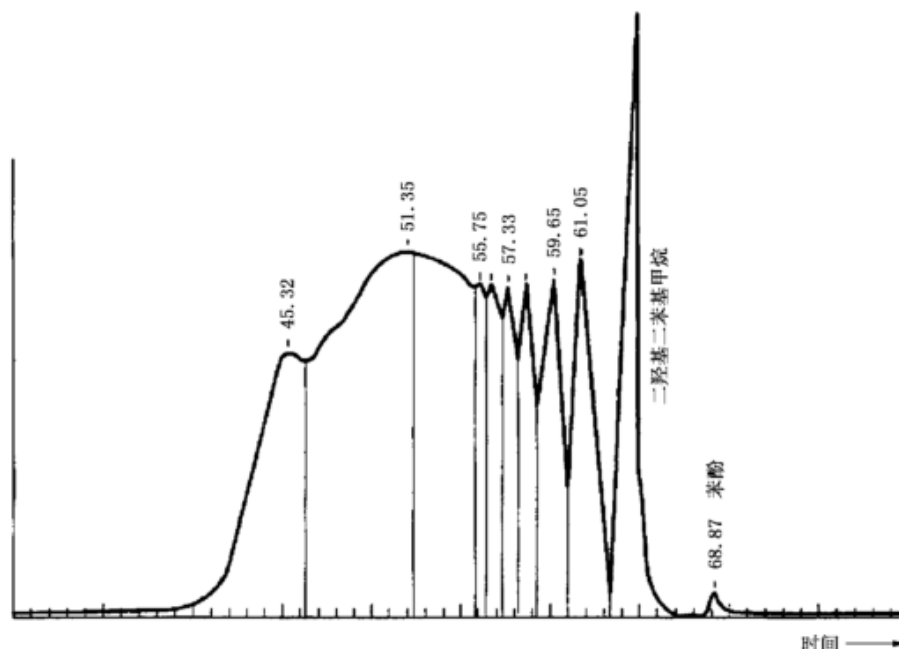


图 1 热塑性酚醛树脂色谱图示例

### 4.2 方法 B——极性柱高效液相色谱法

见 4.1 的注。

#### 4.2.1 原理

酚醛树脂样品溶于适当的溶剂中并在极性柱上进行分离。流动相是以一定的浓度梯度进行流动的混合溶剂。用于分析热塑性树脂和可溶于四氢呋喃的热固性树脂。

#### 4.2.2 试剂

4.2.2.1 四氢呋喃:色谱级。

4.2.2.2 庚烷:色谱级。

#### 4.2.3 仪器

4.2.3.1 泵:带进样器且流量可调。

4.2.3.2 UV 检测器。

4.2.3.3 打印机/绘图仪。

4.2.3.4 积分仪或电脑。

4.2.3.5 极性色谱柱:如填充有  $5\ \mu\text{m}$  硅胶的  $125\ \text{mm} \times \phi 4\ \text{mm}$  的柱子。

4.2.3.6 自动进样器(可选)。

#### 4.2.4 样品的制备

4.2.4.1 由于仅使用少量的样品进行测试,因此样品必须具有代表性。

4.2.4.2 将 100 mg 样品溶于 10 mL 四氢呋喃(4.2.2.1)中用于进样。

4.2.5 测试条件

温度:室温;

流动相:四氢呋喃-庚烷;

| 时间(min) | 四氢呋喃(%) | 庚烷(%) |
|---------|---------|-------|
| 0       | 25      | 75    |
| 10      | 50      | 50    |
| 40      | 100     | 0     |
| 44      | 100     | 0     |
| 47      | 25      | 75    |
| 55      | 25      | 75    |

流速:0.5 mL/min;

进样体积:20  $\mu$ L;

检测器:UV 检测器,波长 254 nm 或 280 nm。

注:为了取得更好的测试结果,推荐使用柱温箱,温度选择 35  $^{\circ}$ C~40  $^{\circ}$ C。

4.2.6 结果的评价

用对比色谱图法进行定性分析。

低分子量组分(苯酚、羟甲基酚和二羟基二苯基甲烷)由于分离程度好可以被定量分析(见 4.3.8)。

4.2.7 极性柱分离热塑性酚醛树脂色谱图示例

见图 2。

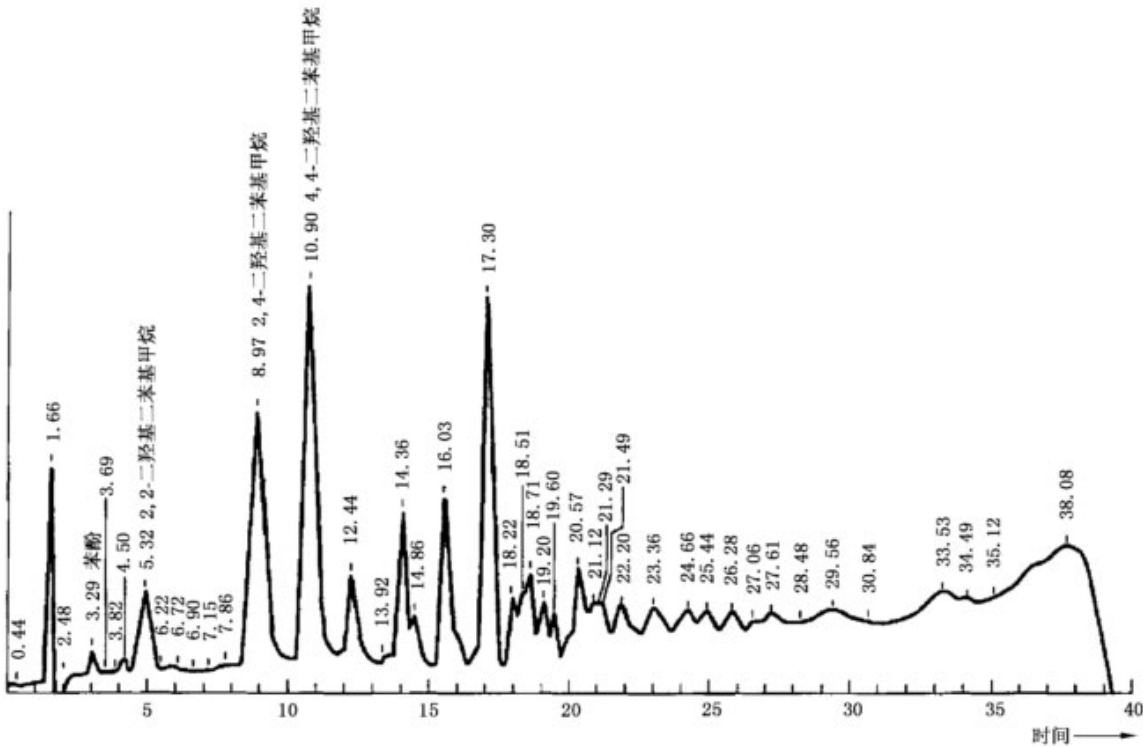


图 2 极性柱分离热塑性酚醛树脂色谱图示例



### 4.3 方法 C——非极性(反相)柱高效液相色谱法

见 4.1 的注。

#### 4.3.1 原理

酚醛树脂样品溶于适当的溶剂中并在非极性柱上进行分离。流动相是以一定的浓度梯度进行流动的混合溶剂。

#### 4.3.2 试剂

4.3.2.1 水:色谱级。

4.3.2.2 甲醇:色谱级。

4.3.2.3 四氢呋喃:色谱级。

#### 4.3.3 仪器

4.3.3.1 泵:带进样器且流量可调。

4.3.3.2 UV 检测器。

4.3.3.3 打印机/绘图仪。

4.3.3.4 积分仪或电脑。

4.3.3.5 非极性色谱柱:如填充有 5  $\mu\text{m}$  RP 18 的 125 mm $\times$  $\phi$ 4 mm 的柱子。

4.3.3.6 自动进样器(可选)。

#### 4.3.4 样品的制备

4.3.4.1 由于仅使用少量的样品进行测试,因此样品必须具有代表性。

4.3.4.2 下列预处理过程可用于热固性树脂:

a) 碱性热固性树脂可用甲酸进行中和,将酚钠转换成苯酚;

b) 向热固性树脂中加入氢氧化铵以便破坏在每个羟甲基端基发生的氧化亚甲基链。

4.3.4.3 将 100 mg 样品溶于 10 mL 四氢呋喃(4.3.2.3)中用于进样。

#### 4.3.5 测试条件

温度:室温;

流动相:甲醇-水;

| 时间(min) | 甲醇(%) | 水(%) |
|---------|-------|------|
| 0       | 10    | 90   |
| 7       | 30    | 70   |
| 15      | 45    | 55   |
| 35      | 95    | 5    |
| 38      | 95    | 5    |
| 48      | 10    | 90   |
| 60      | 10    | 90   |

流速:0.5 mL/min;

进样体积:20  $\mu\text{L}$ ;

检测器:UV 检测器,波长 254 nm 或 280 nm。

注:为了取得更好的测试结果,推荐使用柱温箱,温度选择 35  $^{\circ}\text{C}$ ~40  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 4.3.6 结果的评价

用对比色谱图法进行定性分析。

由于峰间距太小,用内标法在非极性色谱柱上进行酚醛树脂中单个组分的定量分析是困难的。但可用外标法进行分析(见 4.3.8)。

#### 4.3.7 非极性柱分离热固性酚醛树脂色谱图示例

见图 3。

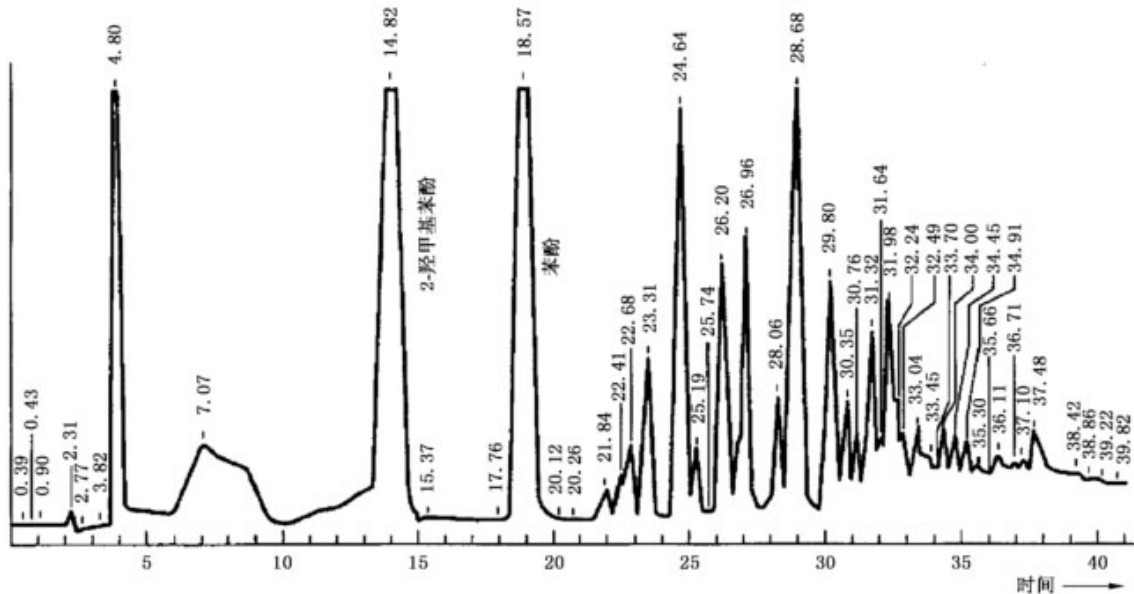


图 3 非极性柱分离热固性酚醛树脂色谱图示例

#### 4.3.8 用内标物或外标物进行定量计算

需首先确定待测组分的内标因子或外标因子。这要求能够得到该组分的纯净物。在外标方法中将用到待测的组分。

内标物的因子以  $f$  计,按式(1)计算:

$$f = \frac{A_s m_c}{m_s A_c} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $A_s$  —— 内标物的峰面积;
- $A_c$  —— 待测组分的峰面积;
- $m_c$  —— 待测组分的质量;
- $m_s$  —— 内标物的质量。

树脂组分以质量分数  $w_c$  计,数值以百分数表示,按式(2)计算:

$$w_c = \frac{A_c f m_s}{m A_s} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $m$  —— 待测样品的质量;
- $A_c$  —— 待测组分的峰面积;

$A_s$  ——内标物的峰面积；

$f$  ——内标物的因子；

$m_s$  ——内标物的质量。

当使用外标时，应建立校正曲线。

## 5 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 注明采用本标准；
  - b) 所有完整识别酚醛树脂测试的必要细节；
  - c) 使用的方法(方法 A、方法 B 或方法 C)；
  - d) 使用的色谱柱和固定相；
  - e) 仪器的延迟和保留体积；
  - f) 使用的流动相及其浓度梯度；
  - g) 与规定条件的任何偏离；
  - h) 色谱图的打印件；
  - i) 任何定量测试的结果；
  - j) 使用的外标物或内标物；
  - k) 测试日期。
-

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
塑料 酚醛树脂组分的测定 液相色谱法  
GB/T 33388—2016

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: [www.spc.org.cn](http://www.spc.org.cn)

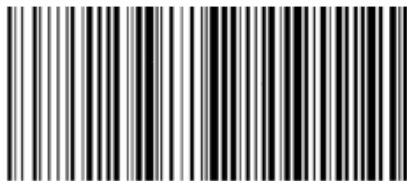
服务热线: 400-168-0010

2017年1月第一版

\*

书号: 155066 · 1-55159

版权专有 侵权必究



GB/T 33388-2016