

凝胶排阻色谱法测定酚醛树脂中的游离苯酚

阮振刚, 刘慧娜, 高剑琴, 董 栋

(北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176)

摘要:利用凝胶排阻色谱法进行酚醛树脂中游离苯酚的测定, 并与液相色谱法和气相色谱法进行对比。结果表明, 凝胶排阻色谱法可以准确地测定酚醛树脂中游离苯酚含量, 但不能有效地测定酚醛树脂中游离对叔丁基苯酚、对特辛基苯酚和间苯二酚含量。

关键词:凝胶排阻色谱; 酚醛树脂; 苯酚

中图分类号: TQ330.38⁺7; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2017)04-0251-03

酚醛树脂是轮胎加工助剂。酚醛树脂的相对分子质量和游离苯酚含量是比较重要的性能参数。通常情况下, 树脂的相对分子质量是通过凝胶排阻色谱法得到, 游离苯酚含量则是通过其他色谱方法测定。本工作利用凝胶排阻色谱、示差检测器和紫外检测器串联使用, 一次进样, 同时得到酚醛树脂的平均相对分子质量、相对分子质量分布和游离苯酚含量。

1 实验

1.1 试剂

四氢呋喃、甲醇和乙腈为色谱纯, 丙酮、苯酚、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、间苯二酚和间甲酚为分析纯, 均为市售。

1.2 试验仪器

Waters 2695型液相色谱仪, Waters 2996型二极管阵列检测器, Waters 2414型示差检测器, HR3+HR1+HR0.5型凝胶排阻色谱柱, Waters Sunfire型液相色谱柱(C18, 250 mm×4.6 mm), Anglent 7890A型气相色谱(HP-5色谱柱, 30 m×320 μm×0.25 μm), METTLER TOLEDO AB265-S型电子天平, 0.45 μm微型过滤器。

1.3 试验方法

凝胶排阻色谱法、液相色谱法和气相色谱法均采用外标法进行定量测试。凝胶排阻色谱法的

流程如图1所示, 具体操作方法如下。

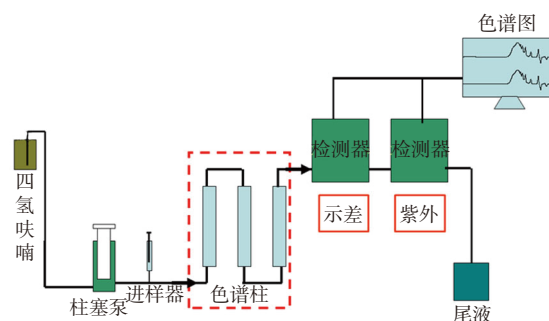


图1 凝胶排阻色谱法双检测联用装置示意

(1) 苯酚标准溶液配制。称取一定量苯酚, 用四氢呋喃溶解, 定容于100 mL容量瓶, 作为母液待用。依次移取母液7.5, 5, 1, 1和0.5 mL, 分别转移至10, 10, 5, 10和10 mL容量瓶中, 最后用四氢呋喃定容。其他游离苯酚标准溶液按照同样的方法配制。

(2) 聚苯乙烯标准品溶液配制。称量一定量相对分子质量已知的聚苯乙烯标准品, 用四氢呋喃溶解, 定容于10 mL容量瓶中。

(3) 样品的配制。称取25 mg左右的酚醛树脂, 用四氢呋喃溶解, 定容于10 mL容量瓶。其他酚类的酚醛树脂溶液按照同样方法配制。

(4) 仪器测定。将液相色谱仪、凝胶排阻色谱柱、示差检测器和二极管阵列检测器依次相连, 以1 mL·min⁻¹流速等度洗脱, 进样体积为100 μL。待仪器运行稳定后, 将苯酚标准溶液、聚苯乙烯标准品溶液和待测样品溶液依次抽取2 mL, 并用

作者简介:阮振刚(1986—), 男, 山东德州人, 北京彤程创展科技有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶及橡胶用助剂材料的分析测试工作。

0.45 μm的滤膜过滤,转移到2 mL的样品瓶中,编程,依次进样。苯酚标准溶液进样2次,面积取平均值制作标准曲线;聚苯乙烯标准品溶液进样1次,制作相对分子质量曲线;待测样品进样3次,游离苯酚面积取平均值计算质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂相对分子质量

凝胶排阻色谱仪单独连接示差检测器与串联示差检测器、二极管阵列检测器得到的平均相对分子质量结果见表1。由表1可见,在凝胶排阻色谱法系统中单独连接示差检测器与串联示差检测器和二极管阵列检测器,得到的酚醛树脂平均相对分子质量和相对分子质量分布结果基本一致,两种方法的检测结果相对偏差均小于3%。

表1 单检测器与双检测器的平均相对分子质量测定结果

项 目	单检测器	双检测器	相对偏差/%
数均相对分子质量	1 029	1 054	+2.4
重均相对分子质量	3 874	3 923	+1.3
多分散性系数	3.765	3.722	-1.1

2.2 酚醛树脂游离苯酚含量

凝胶排阻色谱仪与双检测器联用时通过二极管阵列检测器得到的谱图如图2所示。由图2可以看出,游离苯酚实现了很好地分离,可以通过峰面

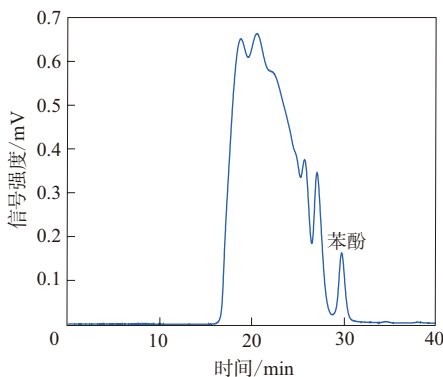


图2 凝胶排阻色谱法双检测联用二极管阵列检测器谱

积进行定量,游离苯酚的质量浓度标准曲线如图3所示。

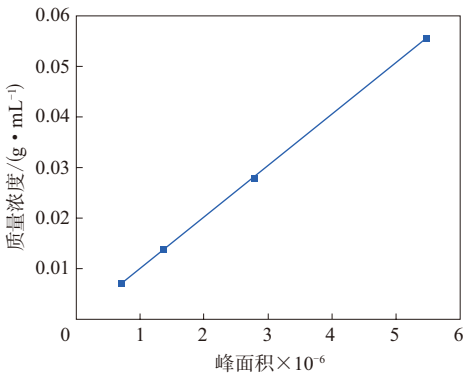


图3 凝胶排阻色谱法双检测联用测试游离苯酚的质量浓度标准曲线

分别采用3种方法对多种样品进行测试,对比分析不同方法得到的游离苯酚数据,结果见表2。由表2可以看出,3种方法的测试结果基本一致,各自的结果与平均值的偏差不大,而且3种方法的标准偏差均在6%以内。通过同样的试验方法,对于游离对叔丁基苯酚、对特辛基苯酚和间苯二酚,凝胶排阻色谱无法得到分离度很好的谱峰,无法确定其游离苯酚的特征峰,原因是实验室现有凝胶色谱柱无法很好地实现游离苯酚的分离,并且游离苯酚的峰形不固定,无法进行面积积分。

表2 酚醛树脂游离苯酚3种测试方法结果对比

样 品	游离苯酚质量分数×10 ²				相对标准偏差/%
	高效液相色谱	气相色谱	凝胶排阻色谱	平均值	
酚醛树脂	0.18	0.19	0.18	0.18	3.21
酚醛树脂	0.19	0.20	0.18	0.19	5.26
腰果油改性酚醛树脂	2.89	2.86	2.87	2.87	0.53
腰果油改性酚醛树脂	1.40	1.39	1.38	1.39	0.72
妥尔油改性酚醛树脂	1.89	1.90	1.91	1.90	0.53
妥尔油改性酚醛树脂	2.46	2.46	2.44	2.45	0.47

2.3 方法的重复性

采用凝胶排阻色谱仪与双检测器联用对3种酚醛树脂进行重复定量测试,结果见表3。由表3

表3 凝胶排阻色谱法双检测器联用重复性测试

样 品	游离苯酚质量分数×10 ²										相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
酚醛树脂	0.21	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	2.26
腰果油改性酚醛树脂	1.87	1.83	1.84	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.84	1.83	0.60
妥尔油改性酚醛树脂	2.29	2.32	2.29	2.29	2.30	2.29	2.32	2.29	2.32	2.30	0.56

可以看出,方法的重复性良好,10次的相对标准偏差处于合理范围内。

3 结论

以上试验结果表明,在实验室只配备凝胶排

阻色谱仪器时,可以在得到酚醛树脂平均相对分子质量和相对分子质量分布的同时,得到酚醛树脂的游离苯酚含量。这样既提高了工作效率,也节省了溶剂使用量。

收稿日期:2016-10-26

橡胶产品疲劳分析与先进仿真技术国际论坛暨专题培训在北京成功举办

中图分类号:TQ336;O241.82 文献标志码:D

中国化工学会橡胶专业委员会联合清华大学汽车安全与节能国家重点实验室于2017年3月8—10日在北京成功举办了“橡胶产品疲劳分析与先进仿真技术国际论坛暨专题培训”,来自汽车、轮胎及橡胶制品企业,高等院校和研究院所的80多位代表参加了论坛,50多位技术人员参加了培训。

国际论坛上,7位特邀报告人基于各自不同的研究领域,分享了他们有关橡胶产品疲劳分析与仿真技术的研究内容及进展。

国际橡胶疲劳力学领域的领军人物、Rubber Chemistry & Technology主编、Endurica公司CEO Will Mars博士做了关于橡胶疲劳问题前沿理论、研究及分析方法的专题报告,他主要讲述了将开裂能密度理论和临界平面分析法用于橡胶疲劳寿命预报和分析的方法,并展示了将该方法用于轮胎和橡胶减振产品疲劳分析的研究成果。

北京航空材料研究院陈高升高级工程师介绍了将开裂能密度理论用于橡胶构件疲劳分析的最新研究成果,并对该方法计算得到的橡胶材料裂纹扩展情况与应用XFEM方法的计算结果进行了比较。

株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心主任卜继玲博士分享了企业在技术研发能力建设方面的经验成果,并强调产品定制化、智能化和低寿命周期成本化的重要意义。同时,以橡胶产品疲劳仿真软件的应用为例,指出企业在增强研发实力方面除了要善于学习,还要探索出一条适合自己的技术积累和升级之路。

泰山学者、国家千人计划特聘专家、青岛训茂智能轮胎公司董事长夏训茂就如何提升产品的品

牌形象和系统管理水平、培养国际化团队,以提高产品核心竞争力的问题进行了深入阐述。

清华大学危银涛教授系统介绍了清华汽车工程系智能材料与轮胎力学课题组的研究工作。其中,以轮胎计算建模与仿真技术为基础,在轮胎水滑和噪声性能仿真预报、轮胎六分力分析技术和低滚动阻力轮胎设计方面的最新研究成果获得了参会轮胎企业的广泛关注。

易瑞博科技(北京)有限公司王昊介绍了橡胶材料测试和橡胶力学本构模型研究方面的工作成果,强调橡胶材料测试和力学行为的表征不仅对橡胶材料性能研究具有重要意义,更对橡胶产品的设计仿真和疲劳寿命预报的准确性有决定性作用。

广东合微集成电路技术有限公司技术总监邱国华博士介绍了公司在轮胎气压监测系统(TPMS)开发方面所做的工作。胎压监测系统的核心在于传感器和芯片技术,公司旨在新一代TPMS的基础上向智能轮胎的实现和应用技术拓展。

在两天的培训中,Will Mars博士从理论和实际应用两方面,深入讲解了橡胶产品疲劳分析和寿命预报的有效解决方案。内容包括橡胶材料超弹性本构模型和疲劳耐久性模型的选择和拟合方法;理解临界平面法、雨流计数法和损伤累积理论,学习运用这些方法和工具进行橡胶产品疲劳寿命的准确预报;建立完整的橡胶件非线性有限元模型,用以进行疲劳寿命分析;运用Endurica疲劳计算软件,进行多轴复杂载荷条件下的橡胶元件疲劳耐久性分析和寿命计算。

通过系统培训,使产品设计和研发人员更深入地认识橡胶的疲劳问题,掌握有效的方法和工具,进行橡胶产品耐久性评估和疲劳仿真分析。

此次论坛及培训的成功,反映了业界对专业研究课题的日益重视。中国化工学会橡胶专业委员会今后将根据企业的需求,细分研究板块,及时