

Chemische Analyse von Phenol-Formaldehydharzen, Phenoplast-Formmassen und -Formstoffen

DIN
53 748

Chemical analysis of phenol-formaldehyde resins and phenoplastic moulding materials in the unmoulded and moulded state

1. Zweck und Anwendung

Die Analysenverfahren dienen zur Identifizierung von Phenol-Formaldehydharzen, Phenoplast-Formmassen und -Formstoffen¹⁾ (siehe auch Erläuterungen). Zunächst wird festgestellt, ob Phenole²⁾ und Formaldehyd vorhanden sind. In weiteren Arbeitsgängen können vorhandene Phenole²⁾ identifiziert und Kresole quantitativ bestimmt werden.

Die Analysenverfahren sind nicht anwendbar, wenn die Gehalte an gebundenem Phenol und gebundenem Formaldehyd quantitativ bestimmt werden sollen. Der Harzanteil von Novolaken kann annähernd durch Bestimmung des acetonlöslichen Anteiles nach DIN 53 710 erfaßt werden.

2. Probenahme

Aus dem zu prüfenden Material wird eine Durchschnittsprobe entnommen.

3. Anzahl der Analysen

Die Analysen sind mindestens zweimal durchzuführen.

4. Prüfung auf Phenole und Formaldehyd

4.1. Prüfung auf Phenole

4.1.1. Reagenzien

2,6-Dibromchinon-4-chlorimid, frisch hergestellte gesättigte Lösung in Diäthyläther
Ammoniak-Lösung, verdünnt
Konzentrierte Schwefelsäure
Konzentrierte Salpetersäure
Natronlauge, etwa 2%ig

4.1.2. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird in ein Glühröhrchen gegeben und in der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Ein auftretender Geruch von Phenol weist auf das Vorliegen von Phenolharzen hin. Im Zweifelsfalle wird die Gibbs'sche Indophenolprobe³⁾ wie folgt durchgeführt:

Die Probe wird im Glühröhrchen über kleiner Flamme trocken erhitzt. Die Öffnung des Glühröhrchens wird mit Filterpapier abgedeckt, welches mit 2,6 Dibromchinon-4-chlorimid-Lösung getränkt und anschließend an der Luft getrocknet wurde. Nachdem höchstens 1 Minute lang pyrolysiert wurde, wird das Filterpapier entfernt und mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Ammoniak-Lösung angefeuchtet. Eine Blaufärbung des Filterpapiers zeigt Phenole an. Harnstoff- und Melaminharze stören nicht, Kresole und Xylenole (außer p-Kresol sowie 2,4- und

3,4-Dimethylphenol) sowie Epoxidharze und Polycarbonate geben die gleiche Reaktion. Zur Unterscheidung wird etwas von der Probe in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach Zugabe von etwas konzentrierter Salpetersäure vorsichtig in einen Überschuß von etwa 2%iger Natronlauge gegossen. Bei Anwesenheit von Epoxidharzen färbt sich die Lösung blutrot, bei Anwesenheit von Polycarbonaten dagegen gelb. Bei Phenolharzen zeigt die Lösung keine Färbung.

Anmerkung: Um einen Irrtum aufgrund von gegebenenfalls vorhandenen Farbstoffen weitgehend auszuschließen, empfiehlt es sich, die alkalische Lösung anzusäuern. Die durch die Harze hervorgerufene Färbung der Lösung muß dabei wieder verschwinden.

4.2. Prüfung auf Formaldehyd³⁾

4.2.1. Reagenzien

Konzentrierte Schwefelsäure
Chromotropsäure

4.2.2. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird mit etwa 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und einigen Kristallen Chromotropsäure 10 Minuten lang bei 60 bis 70 °C gehalten. Eine kräftige Violettfärbung zeigt Formaldehyd an. Zum Vergleich wird eine Blindprobe durchgeführt.

Anmerkung: Die Prüfung ist geeignet für Kunststoffe und Harze aus Formaldehyd und Phenol, Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin.

5. Trennung und Nachweis von Phenol, Kresolen und Xylenolen⁴⁾

5.1. Reagenzien

Natrium- oder Kaliumhydroxid
Diazotierungsmittel
2 ml einer kalt gesättigten p-Nitranilin-Lösung in 0,33 n Salzsäure werden mit 2 ml einer 1%igen Natriumnitrit-Lösung und 2 ml einer 5%igen Harnstoff-Lösung vermischt und nach 5 Minuten mit 14 ml Wasser verdünnt.
Sodalösung, 5%ig
Diäthyläther

1) Begriff Harz siehe DIN 55 947, Begriff Formmasse und Formstoff siehe DIN 7708 Blatt 1, Begriff Phenoplast-Preßmassen siehe DIN 7708 Blatt 2

2) Oberbegriff nach DIN 7708 Blatt 2

3) Feigl, F., und Anger, V., Modern Plastics, Bd. 37 (Mai 1960), S. 151, 191, 194, 196

4) Bidlo, Z.; Z. analyt. Chemie 214 (1965), S. 351

Fortsetzung Seite 2
Erläuterungen Seite 3

Fachnormenausschuß Kunststoffe (FNK) im Deutschen Normenausschuß (DNA)
Fachnormenausschuß Materialprüfung im DNA

Essigsäure, verdünnt

Chloroform

Natronlauge, etwa 1 n

Hilfsmittel für Papierchromatographie:

Laufmittel A. Tetrachlorkohlenstoff-Hexan 5 : 1

Laufmittel B. Eisessig-Wasser-Dimethylformamid 3 : 4 : 3

Imprägniermittel

für Laufmittel A: Formamid in Methanol 1 : 3

für Laufmittel B: Paraffinöl in Hexan 1 : 9

5.2. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird in geschmolzenem Natrium- oder Kaliumhydroxid aufgeschlossen. Zu der wässrigen Aufschlußlösung, die etwa 1 mg Phenol enthalten soll, werden 2 ml Diazotierungsmittel und 5 ml 5%ige Sodalösung gegeben. Anschließend wird mit Äther überschichtet, mit Essigsäure schwach angesäuert und durchgeschüttelt. Die Ätherschicht mit dem gebildeten Azofarbstoff wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand in wenig Chloroform gelöst. Die Lösung wird auf imprägniertes Cellulose-Chromatographie-Papier⁵⁾ aufgetragen. Für Laufmittel A wird mit Formamid in Methanol, für Laufmittel B mit Paraffinöl in Hexan imprägniert und genau 10 Minuten lang an der Luft getrocknet. Es wird aufsteigend parallel mit Laufmittel A und Laufmittel B chromatographiert. Nachdem das Laufmittel eine Höhe von 15 bis 20 cm erreicht hat, läßt man das Papier an der Luft trocknen. Die Farbstoff-Flecken werden durch Besprühen mit 1 n wässriger Natronlauge besser sichtbar gemacht. Nach Ermittlung der Retentionswerte (Rf-Werte) werden die zugehörigen Phenole aus der Tabelle abgelesen.

Rf-Wert in Laufmittel A	Rf-Wert in Laufmittel B	Farbe des Fleckes	Phenol
0,10		orangerot	Phenol
0,40		violettrot	o-Kresol
0,27		braunrot	m-Kresol
1,00		schwach violett	p-Kresol
0,55	0,34 0,85	rotviolett	2,3-Dimethylphenol
1,00		schwach violett	2,4-Dimethylphenol
0,61		rotviolett	2,5-Dimethylphenol
0,93		violett	2,6-Dimethylphenol
1,00		schwach violett	3,4-Dimethylphenol
0,49		braunorange	3,5-Dimethylphenol

⁵⁾ Über Bezugsquellen erteilt der Fachnormenausschuß Kunststoffe (FNK) im DNA, 1 Berlin 30, Burggrafenstraße 4-7, Auskunft.

⁶⁾ Lange, A., und Blankertz, R.; Kunststoffe 53 (1963), S. 907/908

6. Quantitative Bestimmung des Kresolgehaltes⁶⁾**6.1. Gerät**

200-ml-Erlenmeyer-Kolben

Rückflußkühler

1000-ml-Langhals-Rundkolben

Gerät für Wasserdampf-Destillation

750-ml-Erlenmeyer-Kolben

6.2. Reagenzien

Chromschwefelsäure

160 g Chrom(VI)oxid werden in 1000 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird vorsichtig mit 250 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Natriumsulfat-Lösung, gesättigt

Natronlauge, 0,1 n

Phenolphthalein-Lösung

6.3. Durchführung

Eine Menge der Probe (Einwaage *E*), die höchstens 90 mg Kresol entspricht, wird in einem 200-ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml Chromschwefelsäure versetzt und 90 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird quantitativ in einen 1000-ml-Langhals-Rundkolben übergespült, mit 250 ml gesättigter (!) Natriumsulfat-Lösung versetzt und die durch Oxydation aus Kresol entstandene Essigsäure mit Wasserdampf und schwachem Luftstrom überdestilliert. Das Flüssigkeitsvolumen im Destillierkolben wird dabei auf 300 ml gehalten. Es werden zweimal je 500 ml überdestilliert, die jeweils in 750-ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt werden. Durch 1 Minute langes Kochen unter Rückfluß wird gegebenenfalls vorhandenes Kohlendioxid verkocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlagpunkt titriert (Verbrauch *a*). In gleicher Weise, jedoch ohne Probe, wird ein Blindversuch durchgeführt (Verbrauch *b*).
A n m e r k u n g: Kresole (o-, m- und p-Kresol) werden nach dem angegebenen Verfahren zu 80 bis 85 % oxydiert und als Essigsäure erfaßt. Sämtliche Xylenole zeigen unter Berücksichtigung ihrer zwei Methylgruppen das gleiche Ergebnis.

6.4. Auswertung

Der Kresolgehalt in Gew.-% wird unter Berücksichtigung eines empirischen Faktors nach folgender Zahlenwertgleichung berechnet:

$$\text{Kresolgehalt} = 1,32 \cdot \frac{(a - b)}{E}$$

Hierin bedeuten:

a Verbrauch in ml 0,1 n Natronlauge bei der Titration der Probelösung

b Verbrauch in ml 0,1 n Natronlauge beim Blindversuch

E Einwaage in g

Hinweis auf weitere Normen

Bestimmung des acet unlöslichen Anteiles in Phenoplast-Formteilen, siehe DIN 53 700

Bestimmung von freien Phenolen in Phenoplast-Formteilen (Halbquantitatives Verfahren), siehe DIN 53 704

Bestimmung von freiem Ammoniak und Ammoniakverbindungen in Phenoplast-Formteilen (Halbquantitatives Verfahren), siehe DIN 53 707

Nachweis von freiem Ammoniak und anderen flüchtigen Basen in Phenoplast-Formteilen, siehe DIN 53 708

Bestimmung des acet unlöslichen Anteiles in Phenoplast-Preßmassen, siehe DIN 53 710