



中华人民共和国国家标准

GB/T 12008.3—2009
代替 GB/T 12008.3—1989

塑料 聚醚多元醇 第3部分：羟值的测定

Plastics—Polyether polyols—
Part 3: Determination of hydroxyl number

(ISO 14900:2001, Plastics—
Polyols for use in the production of polyurethane—
Determination of hydroxyl number, NEQ)

2009-06-15 发布

2010-02-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑 料 聚 醚 多 元 醇
第 3 部分:羟值的测定
GB/T 12008.3—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2009年9月第一版 2009年9月第一次印刷

*

书号:155066·1-38743

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

GB/T 12008《塑料 聚醚多元醇》共分为 7 个部分：

- 第 1 部分：命名系统；
- 第 2 部分：规格；
- 第 3 部分：羟值的测定；
- 第 4 部分：钠和钾的测定；
- 第 5 部分：酸值的测定；
- 第 6 部分：不饱和度的测定；
- 第 7 部分：黏度的测定。

本部分为 GB/T 12008 的第 3 部分，与 ISO 14900:2001《塑料 用于聚氨酯生产的多元醇 羟值的测定》、ASTM D 6342:2008《聚氨酯原材料标准实施规范 近红外光谱法测定多元醇的羟值》的一致性程度为非等效。

本部分代替 GB/T 12008.3—1989《聚醚多元醇中羟值测定方法》。

本部分与 GB/T 12008.3—1989 相比主要变化：

- 更改了标准名称；
- 邻苯二甲酸酐酰化试剂加入了催化剂咪唑(1989 年版的 5.2, 本版的 4.3.3)；
- 回流时间缩短(1989 年版的 8.2, 本版的 4.5.2)；
- 增加了方法 B——近红外光谱法(本版的第 5 章)。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业协会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会塑料树脂通用方法和产品分会(SAC/TC 15/SC 4)归口。

本部分负责起草单位：江苏省化工研究所有限公司、中国石化集团资产管理有限公司上海高桥分公司。

本部分参加起草单位：中国石化集团资产管理有限公司天津石化分公司、江苏钟山化工有限公司、国家合成树脂质量监督检验中心。

本部分主要起草人：刘蓉、徐一东、周芩楠、陆巍、戚莉、杜新蕾、王建东。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 12008.3—1989。

塑料 聚醚多元醇

第3部分:羟值的测定

警告——使用本部分的人员应熟悉实验室的常规操作。本部分未涉及与使用有关联的任何安全问题。如果使用有任何相关问题,使用者有责任建立适宜的安全和健康措施并确保遵守国家的管理规定。

1 范围

1.1 GB/T 12008 的本部分规定了两种聚醚多元醇羟值的测定方法。

1.2 方法 A 为邻苯二甲酸酐法,推荐用于聚醚多元醇、聚合物多元醇和以氨为起始剂的多元醇。但对于有位阻效应的多元醇结果会偏低。如果能采取修正措施,其他多元醇也可应用这个方法。

1.3 方法 B 规定了用近红外光谱法测定聚醚多元醇中羟值。描述了样品的选择、数据采集、建立和验证校正模型的步骤。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 12008 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

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

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987, MOD)

ASTM D 7253:2006 聚氨酯原材料标准试验方法 聚醚多元醇酸值的测定

3 术语和定义

GB/T 2035—2008 确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

聚氨酯 polyurethane

由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与含有两个或两个以上羟基的化合物反应制得的聚合物。

3.2

羟值 hydroxyl number, hydroxyl value

与每克试样中羟基含量相当的氢氧化钾毫克数。

4 方法 A——邻苯二甲酸酐法

4.1 原理

试样中的羟基在邻苯二甲酸酐的吡啶溶液中回流被酯化,反应用咪唑为催化剂。过量的酸酐用水水解,生成的邻苯二甲酸用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。通过试样和空白滴定的差值计算羟值。

4.2 干扰

4.2.1 过量的水会破坏酯化试剂而干扰测定。如果样品的水分含量大于 0.2%,用不会向样品中引入酸或碱的试剂来干燥。

4.2.2 伯、仲氨基和长链脂肪酸与试剂反应生成稳定的化合物,会包含在结果中。

4.3 试剂

除非另有说明,仅使用分析纯试剂。试验用水应符合 GB/T 6682—2008 中三级水规格。

4.3.1 咪唑。

4.3.2 吡啶:含水小于 0.1%。

4.3.3 邻苯二甲酸酐酰化试剂:称取 116 g 邻苯二甲酸酐于 1 L 棕色瓶中,加入 700 mL 吡啶并剧烈摇荡至其溶解,加入 16 g 咪唑并小心摇动至溶解,溶液在使用前应静置过夜。避免长期暴露于空气中吸潮,当颜色变深试剂应弃去。在空白滴定中,25 mL 这种试剂应消耗 0.5 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液 95 mL~100 mL。

4.3.4 盐酸标准滴定溶液 $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$:按 GB/T 601—2002 配制和标定。被分析的样品中含有强碱需要校正羟值时才用这种溶液。

4.3.5 氢氧化钠标准滴定溶液 $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$:按 GB/T 601—2002 配制和标定。

4.3.6 酚酞指示剂溶液 10 g/L:1 g 酚酞溶于 100 mL 吡啶。

4.4 仪器

4.4.1 电位滴定仪或 pH 计:精度不低于 0.1 mV,配一对电极或玻璃-甘汞复合电极,一支容量 100 mL 具塞滴定管或能自动回填的滴定管。

4.4.2 注射器:2 mL、5 mL 和 10 mL,有一个适于处理黏稠多元醇的孔。

4.4.3 磁力搅拌器。

4.4.4 分析天平:精确至 0.1 mg。

4.4.5 移液管:25 mL。

4.4.6 刻度移液管:1 mL。

4.4.7 量筒:100 mL。

4.4.8 烧杯:250 mL,500 mL。

4.4.9 滴定管:用于显色滴定,100 mL,有刻度值的部分 50 mL,分度值 0.1 mL。如果没有 100 mL 的滴定管,则先用移液管加入 50 mL,另 50 mL 用滴定管完成。

4.4.10 锥形瓶:300 mL,标准 24/40 磨口。

4.4.11 空气冷凝管:400 mm,标准 24/40 磨口。

4.4.12 油浴:温度保持在 $(115 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

4.5 步骤

4.5.1 用注射器(4.4.2)或其他合适的取样器具,取样到锥形瓶(4.4.10)中,试料质量 m (按 561 除以估计羟值计算,单位为克)。

不能将样品沾到瓶颈。记录试料质量,准确至毫克。由于计算的试料质量有可能接近方法允许的最大值,所以试料质量要与计算值相近。

4.5.2 向每个试料和空白锥形瓶中准确移取 25 mL 邻苯二甲酸酐酰化试剂(4.3.3)。摇动瓶子,至试料溶解,每个锥形瓶接上空气冷凝管(4.4.11),放在 $(115 \pm 2)^\circ\text{C}$ 油浴(4.4.12)里 30 min。

注:一些实验室更偏向将油浴温度维持在 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。如果能证明特殊产品可以完成定量反应则这种温度是可以的。

4.5.3 加热后,将装置从油浴中拿出并冷却至室温。用 30 mL 吡啶(4.3.2)冲洗冷凝管并取下冷凝管。将溶液定量转移到 250 mL 烧杯(4.4.8)中,用 20 mL 吡啶冲洗锥形瓶。

4.5.4 用以下方法之一滴定溶液:

4.5.4.1 电位滴定法

烧杯放在自动滴定仪(4.4.1)上,用磁力搅拌器(4.4.3)搅拌。

将滴定仪电极浸入溶液,用 0.5 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液(4.3.5)滴定至终点。如果滴定试料所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积小于空白体积的 80%,则试料质量偏大,减少试料质量重新测定。

4.5.4.2 显色滴定法

加入 0.5 mL 酚酞指示液(4.3.6)和磁力搅拌棒,在搅拌下用 0.5 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至淡粉红色终点并保持 15 s。

读体积数,精确至 0.02 mL。如果滴定试料所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积小于空白体积的 80%,则试料质量偏大,减少试料质量重新测定。

4.5.5 按 ASTM D 7253:2006 测酸值 C 。如果测定酸值的溶液呈粉红色,按以下步骤测定碱值 L :

用 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液(4.3.4),电位滴定仪滴定至终点(或用显色法滴定至粉红色消失)。再过量 1.0 mL,记录总量,用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液回滴至终点(或以显色法滴定至粉红色终点保持至少 15 s)。

不加试样,加入与前述总量相同量的 0.1 mol/L 盐酸,做空白试验。

碱值 L ,以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示,按式(1)计算:

$$L = \frac{(V_2 - V_1)c_1 \times 56.1}{w} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——滴定试样消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——测碱值氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

w ——试料的质量,单位为克(g)。

4.6 结果的计算与表示

4.6.1 羟值 OHV ,以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示,按式(2)计算:

$$OHV = \frac{(V_4 - V_3)c \times 56.1}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_3 ——滴定 4.5.4.1 或 4.5.4.2 试料消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——滴定 4.5.4.1 或 4.5.4.2 空白消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

4.6.2 如果样品按步骤 4.5.5 检测含游离酸或游离碱,结果按式(3)或式(4)校正:

$$OHV_c = OHV + C \quad \dots\dots\dots(3)$$

或:

$$OHV_c = OHV - L \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

OHV_c ——羟值(校正),以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示;

OHV ——羟值,以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示;

C ——酸值,以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示;

L ——碱值,以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示。

4.7 精密度

精密度数据参见附录 A。

4.8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 标明引用本部分;
- 完整鉴别样品所需的所有细节;
- 滴定方法(电位自动滴定或显色滴定);

- d) 检测结果,校正羟值为平行样的平均值,以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示,准确至 0.1;
- e) 本部分未规定的可能对结果产生影响的任何因素和细节;
- f) 试验日期。

5 方法 B——近红外光谱法

5.1 原理

近红外光谱主要是由于分子振动的非谐性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的。近红外光谱记录的是分子中单个化学键的基频振动的倍频和合频信息,它常常受含氢基团 X-H(X=C、N、O)的倍频和合频的重叠主导。所以在近红外光谱范围内,测量的主要是含氢基团 X-H 振动的倍频和合频吸收。根据比尔定律,物质吸光度与物质的浓度成线性关系。建立聚醚多元醇吸光度与聚醚多元醇羟值的对应关系(即分析模型),通过测定样品光谱的吸光度,即可测得聚醚多元醇羟值。

5.2 仪器

5.2.1 近红外羟值分析仪及配套软件。

5.2.2 恒温单元。

5.2.3 样品池。

5.3 应用

5.3.1 使用总则

5.3.1.1 为了制备聚氨酯有必要知道聚醚多元醇的羟值。

5.3.1.2 本方法适用于科研、质量控制、性能测试和过程控制。

5.3.2 局限性

5.3.2.1 校正之前,首先要测定被分析的多元醇中近红外光谱的影响因素。为了适当地选择样品,需了解化学结构、干扰、任何非线性关系、温度的影响以及被分析物与其他成分如与催化剂、水分和其他多元醇的相互作用,以模拟这些不能很好控制的因素。

5.3.2.2 校正仅对具体生成校正表的近红外仪器有效。使用不同的仪器(甚至是同一制造商生产的)进行校准和分析将严重影响测试羟值的准确度和精密度。在仪器之间调用校正表是有问题的,这些过程都需要在新仪器上进行完整的验证与误差统计分析。

5.3.2.3 分析结果仅在校正使用的羟值范围内统计为有效,外推羟值太低或太高会增加误差和降低精度。同样,分析结果仅对校正集使用的相同化学组成的样品有效。组成的显著变化或污染也可以影响到结果。异常值的检测是一种可以用来检测上面提到的可能存在的问题的一种工具。

5.4 校正样品的选择

5.4.1 校正集的样品应尽量按照以下指导来选择。

5.4.1.1 样品选择包括感兴趣样品中预期出现的所有组成。

5.4.1.2 选择的样品包括超出预期的羟值范围。

5.4.1.3 样品羟值数平均分布在整個校正范围内,提供一种样品“箱式”分布(均匀分布在整個感兴趣范围内)。

5.4.1.4 选择样品的数量要足够大以统计界定光谱变量与羟值数之间的关系。

5.4.1.5 所有样品的光谱要相似以免错误建模。例如,所有样品用相同的路径长度,基线、峰的最大值、峰的最小值要相似。

5.4.2 模型要消除所有在实际检测时能消除变量的潜在来源。如果这些来源不能被消除,它们应包含在样品集中。变量的来源可以包括:

5.4.2.1 化学组成。

5.4.2.2 物理特征。

5.4.2.3 样品处理、温度和湿度。

5.4.3 校正近红外模型需要的样品数量取决于被分析样品的复杂程度。简单模型在不同浓度仅包括很少组分,将仅有很少光谱变量,是典型的不需要大样品集去界定关系的模型。另一方面,复杂系统在不同浓度包含几种组分,将需要大量的样品去界定关系,以确保足够去建立模型。

5.4.3.1 如果多变量模型建立时使用 5 个或更少变量(多元线性回归中波长或是主成分回归和偏最小二乘回归中的因素),校正集在除异常值后应包括至少 30 个样品。

5.4.3.2 如果多变量模型建立时使用 $k(>5)$ 个变量(多元线性回归中波长或是主成分回归和偏最小二乘回归中的因素),校正集在剔除异常值后应包括至少 $6k$ 个样品。

5.5 步骤

5.5.1 数据采集

5.5.1.1 化学法数据采集

按照本部分方法 A 对聚醚多元醇样品的羟值进行测定,作为原始数据备用。

5.5.2 光谱采集

5.5.2.1 光谱条件的确定

按照仪器说明书推荐的光谱扫描范围(羟值的吸收波长带)、光谱分辨率、扫描次数、恒温温度、恒温时间等选择合适的样品测试光谱条件。按照选定的光谱条件,先对空白进行扫描,其标记为空白光谱(将在样品测试时被扣除)。

5.5.2.2 样品扫描

扫描样品集中聚醚多元醇样品,采集已知羟值样品的光谱,同时建立数据表格,将样品集中聚醚多元醇的羟值(原始数据)与扫描的光谱一一对应起来。空白值应登记在表中。

5.5.3 模型的建立

按照仪器说明书的操作要求建立模型,对模型中的变量进行优化,在模型校正过程中,利用数学与统计学方法识别异常值,并在模型定型之前剔除所有异常值,将模型进行校正,校正好的模型称为校正模型,同时生成该模型的校正表。

5.5.4 模型的验证

模型的验证是通过预测独立样品集中被分析物的浓度与已知分析物浓度,统计分析模型的响应来完成的。按照选择校正集样品相同的条件来选择验证集样品。此外还要遵循以下条件:

5.5.4.1 样品的选择要在校正集羟值范围内,任何不在模型范围内的样品都要被舍去。

5.5.4.2 样品要均匀分布在整個羟值范围内以确保“箱式”分布。

5.5.4.3 要从校正集中有光谱相似的样品中选择,并覆盖所有光谱变量范围。

5.5.5 校正模型的转换

5.5.5.1 校正模型的转换涉及到建立校正模型的步骤,是指将近红外羟值分析仪得来的数据用来进行光谱数据采集分析的过程。

5.5.5.2 当建立校正模型转换,有必要对其进行演示以保证模型的性能在转换过程中不退化。每个校正转换步骤至少要用已转换的模型进行一次完整的验证。

5.5.5.3 如果局限于相同型号有相同光学系统或较低配置系统的近红外仪,校正就更简单了。

5.5.5.4 校正转换限于相同样品之间。

5.5.6 羟值测定

按照确定的光谱条件,将样品倒入样品池,放入恒温单元中恒温,待样品温度恒定后进行样品测试,利用模型,先进行空白测定(每次分析都要进行空白测定以扣除空白值),再进行样品测定,仪器会直接给出聚醚多元醇羟值的测定结果。

5.6 结果表示

同一样品平行测定,以算术平均值报告结果,精确至 0.1。

5.7 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 标明引用本部分；
- b) 完整鉴别样品所需的所有细节；
- c) 检测结果，以每克试样消耗的氢氧化钾毫克数表示；
- d) 本部分未规定的可能对结果产生影响的任何因素和细节；
- e) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
邻苯二甲酸酐法精密度

A.1 概述

精密度数据的测定是由美国聚氨酯原料分析委员会(PURMAC)联合部分实验室采用循环法获得的。ASTM E180 用于计算精密度值。循环法数据可以从美国材料与试验协会 D—20 或美国塑料协会的 PURMAC 获得。
用 A.2 和 A.3 的准则判断结果可否接受。

A.2 重复性

在同一实验室,由同一操作员使用相同的设备,在同一天内,对同一样品测得的两个结果的差值大于表 A.1 给出相同或相似物质的 r 值,则结果可疑。

A.3 再现性

在不同实验室得到的平行结果的平均值的差值大于表 A.1 给出相同或相似物质的 R 值,则结果被认为不同。

表 A.1 邻苯二甲酸酐法测定的羟值精密度数据

试验材料	羟值的平均值	S_r	S_R	r	R
聚四氢呋喃	112	0.4	1.7	1.1	4.8
甘油基多元醇,p. o/e. o	34.0	0.1	0.5	0.3	1.4
甘油基多元醇,p. o/e. o	56.1	0.3	1.7	0.8	4.8
蔗糖/甘油基多元醇	492	1.4	3.9	3.9	10.9
S_r ——重复性标准差; S_R ——再现性标准差; r ——重复性限($2.8 \times S_r$); R ——再现性限($2.8 \times S_R$)。					

参 考 文 献

ASTM E180 工业化学制品的分析和试验的 ASTM 方法的精密度测定



GB/T 12008.3—2009

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-38743