



中华人民共和国国家标准

GB/T 12009.5—2016
代替 GB/T 12009.5—1992

塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 5 部分：酸度的测定

Plastics—Aromatic isocyanates for use in the production of polyurethane—
Part 5: Determination of acidity

(ISO 14898:1999, Plastics—Aromatic isocyanates for use in the production
of polyurethane—Determination of acidity, NEQ)

2016-02-24 发布

2016-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 12009 系列标准分为 5 个部分:

- GB/T 12009.1 异氰酸酯中总氮含量的测定;
- GB/T 12009.2 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 2 部分:水解氮的测定;
- GB/T 12009.3 塑料 多亚甲基多苯基异氰酸酯 第 3 部分:黏度的测定;
- GB/T 12009.4 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 4 部分:异氰酸根含量的测定;
- GB/T 12009.5 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 5 部分:酸度的测定。

本部分为 GB/T 12009 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 12009.5—1992《异氰酸酯中酸度的测定》,与 GB/T 12009.5—1992 相比,主要差别如下:

- 将标准名称改为《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 5 部分:酸度的测定》;
- 扩大了适用范围(见第 1 章);
- 增加了规范性引用文件(见第 2 章);
- 增加了干扰(见第 3 章);
- 增加了取样和试验条件(见第 4 章);
- 增加了溶剂的种类(见 5.2.4、5.2.6、6.2.3、6.2.5);
- 测试步骤由原标准的根据产品品种进行分类改为根据产品酸度大小进行分类,分为方法 A(酸度 $>100\text{ }\mu\text{g/g}$)和方法 B(酸度 $<100\text{ }\mu\text{g/g}$)两种(见第 5 章和第 6 章,1989 年版第 6 章和第 7 章);
- 增加了附录 A(资料性附录)。

本部分使用重新起草法参考 ISO 14898:1999《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 酸度的测定》和 ISO 14898:1999/Amd.1:2011 修改单,与 ISO 14898:1999 和 ISO 14898:1999/Amd.1:2011 的一致性程度为非等效。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会聚氨酯塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 8)归口。

本部分负责起草单位:江苏省化工研究所有限公司。

本部分参加起草单位:甘肃银光聚银化工有限公司、山东一诺威新材料有限公司、黎明化工研究设计院有限责任公司、浙江华峰新材料股份有限公司。

本部分主要起草人:周岑楠、刘艳、毛志红、徐业峰、邹淑珍、孟柱、温文宪、唐欢、倪新星、张园、史淑慧。

本部分于 1992 年 9 月首次发布,本次为第一次修订。

塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯

第5部分：酸度的测定

警告：使用本部分的人员应熟悉实验室的常规操作。本部分未涉及所有与使用有关的安全问题。使用者有责任建立适宜的安全和健康措施，首先应确保符合国家的相关规定。

1 范围

GB/T 12009 的本部分规定了用电位滴定法测定聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯中酸度的方法。

本部分适用于聚氨酯原料的芳香族异氰酸酯及其预聚体酸度的测定。方法 A 适用于中/高酸度值 ($>100 \mu\text{g/g}$) 的粗或改性二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯产品。方法 B 适用于低酸度值 ($<100 \mu\text{g/g}$) 精制、粗或改性的二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。这些方法也适用于甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯异构体的混合物，其他的异氰酸酯如证实适用，也可用这一方法。

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

3 干扰

这些试验方法用于测定那些在相对温和的反应条件下与醇反应能快速释放出酸的酸性物质。这个酸度是由氯化氢产生的，过长的反应时间和加热会引起其他含氯化合物反应并释放出氯化氢，使结果偏高。尽管在异氰酸酯中不太可能存在，但是碱性物质会干扰滴定。试剂或仪器中不慎引入的酸性或碱性物质会干扰滴定过程。

4 取样和试验条件

4.1 取样

异氰酸酯和空气中的湿气会发生反应，故取样时应特别谨慎。通常的取样方法(如从开口的容器中取样)，即使操作迅速，样品也有可能被不溶性的脲所污染。因此，建议整个取样过程用干燥的惰性气体(如氮气、氩气和干燥的空气)保护样品。

注：异氰酸酯经皮肤吸收或吸入其蒸气是有害的。操作时应保持通风并佩戴防护手套和眼镜。

4.2 试验条件

实验室相对湿度应为 $(50 \pm 10)\%$ 。

5 方法 A: 中/高酸度(>100 μg/g)芳香族异氰酸酯

5.1 原理

异氰酸酯试样与过量的甲醇和共溶剂反应生成氨基甲酸酯,在生成氨基甲酸酯过程中试样中的酸释放到溶剂体系中,用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液电位滴定,计算出酸度。

5.2 试剂和溶液

5.2.1 本方法所用试剂和水,除非另有规定,应为分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

5.2.2 无二氧化碳的水。

将水注入烧瓶中,煮沸 10 min,立即用装有钠石灰管的胶塞塞紧,冷却。

5.2.3 甲苯:用 4A 分子筛干燥。

5.2.4 1,2,4-三氯苯(以下简称 TCB):用 4A 分子筛干燥。

5.2.5 甲醇。

5.2.6 四氢呋喃。

5.2.7 氢氧化钾。

5.2.8 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液: $c(\text{KOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

配制和标定如下:

- a) 配制:称取 1.6 g 氢氧化钾,置于聚乙烯容器中,加少量水(约 5 mL)溶解,用甲醇稀释至 1 000 mL,摇匀后保存在棕色瓶中;
- b) 标定:称取 0.15 g 于 105 °C~110 °C 电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾,精确至 0.01 mg,溶于 50 mL 无二氧化碳的水中。用配制好的氢氧化钾-甲醇溶液进行电位滴定,同时做空白试验。临用前标定。

氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c = \frac{m_0 \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_0 ——邻苯二甲酸氢钾质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——滴定邻苯二甲酸氢钾溶液消耗的氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗的氢氧化钾-甲醇溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——邻苯二甲酸氢钾摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.22$]。

5.3 仪器

5.3.1 电位滴定仪:精度不低于 0.1 mV。

5.3.2 参比电极:甘汞电极。

5.3.3 测量电极:玻璃电极。

5.3.4 电磁搅拌器。

5.3.5 单标线移液管:20 mL,100 mL。

5.3.6 烧杯:250 mL。

5.3.7 带刻度量筒:50 mL 和 100 mL。

5.3.8 可称重吸管或其他合适的用于称量液体样品的器具:准确至 0.001 g。

5.4 步骤

5.4.1 称取约 10 g 试样,精确至 0.001 g。置于两个洁净干燥 250 mL 烧杯中。

5.4.2 每个烧杯中加入 50 mL 甲苯,用电磁搅拌器搅拌至试样溶解。如果试样不易溶解,可用 TCB 代替甲苯;对于预聚体,用四氢呋喃代替甲苯帮助溶解;精制的甲苯二异氰酸酯样品,不用加甲苯,试样按 5.4.3 步骤直接加入甲醇中。

5.4.3 每个烧杯中加入 100 mL 甲醇。

5.4.4 盖上玻璃表面皿搅拌 20 min。

5.4.5 用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液进行电位滴定至终点。

5.5 结果计算

酸度(以 HCl 计)以质量分数 w_1 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{VcM_1 \times 1\,000}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——滴定试样消耗的氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 ——HCl 的摩尔质量 [$M(\text{HCl})=36.5$],单位为克每摩尔(g/mol);

1 000——mg/g 转换为 $\mu\text{g/g}$ 的系数;

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.6 精密度和偏差

附录 A 给出了 ISO 14898:1999《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 酸度的测定》的精密度,本方法的精密度参见附录 A 中 A.1。

6 方法 B:低酸度(<100 $\mu\text{g/g}$)芳香族异氰酸酯

6.1 原理

异氰酸酯试样与过量的酸化正丙醇和共溶剂反应。在生成氨基甲酸酯的过程中试样中的酸释放到溶剂体系中,用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液电位滴定,计算出酸度。

6.2 试剂和溶液

6.2.1 本方法所用试剂和水,除非另有规定,应为分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

6.2.2 甲苯:用 4A 分子筛干燥。

6.2.3 1,2,4-三氯苯(以下简称 TCB):用 4A 分子筛干燥。

6.2.4 甲醇。

6.2.5 四氢呋喃。

6.2.6 正丙醇。

6.2.7 正丙醇:经酸化处理:每 4 L 正丙醇用 120 μL 浓盐酸酸化。

6.2.8 pH4 缓冲溶液。

6.2.9 pH7 缓冲溶液。

6.2.10 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液: $c=0.01$ mol/L。

用 0.02 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液(5.2.8)稀释后,保存于棕色瓶中。

6.3 仪器

同 5.3 的仪器。

6.4 步骤

6.4.1 用 pH4 和 pH7 的缓冲溶液校正电极。

6.4.2 称取试样 20 g, 准确至 1 mg, 置于 250 mL 烧杯中。

6.4.3 加入 50 mL 甲苯溶解试样。如果试样不易溶解, 用 TCB 或四氢呋喃代替甲苯; 精制的甲苯二异氰酸酯试样, 不需要加甲苯, 按步骤 6.4.4 直接进行。

6.4.4 用移液管加入 100 mL 酸化的正丙醇于溶液中。精制的甲苯二异氰酸酯, 由于不加甲苯, 要多加 20 mL 酸化的正丙醇。

6.4.5 放入搅拌棒, 盖上表面皿, 搅拌 20 min。滴定前试验溶液须放置至室温。

6.4.6 用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液进行电位滴定至终点并继续滴定至 pH 为 8。

注: 如果结果显示的读数漂移或电极响应慢, 清洗 pH 电极, 将电极浸入 2:1 的硫酸: 硝酸的混合液中 10 min, 然后浸泡在水里 20 min 后用丙酮漂清。

6.4.7 记录滴定终点体积(如果电位突跃点不止一个, 以 pH7 之前的最高值为滴定终点), 同时做空白试验。

6.5 结果计算

酸度(以 HCl 计)质量分数以 w_2 计, 数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示, 按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{(V_s - V_B)cM_1 \times 1\,000}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_s —— 滴定试样消耗的氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_B —— 滴定空白消耗的氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

c —— 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液浓度的数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 —— HCl 的摩尔质量 [$M(\text{HCl}) = 36.5$], 单位为克每摩尔(g/mol);

1 000 —— mg/g 转换为 $\mu\text{g/g}$ 的系数;

m —— 试样质量的数值, 单位为克(g)。

6.6 精密度

附录 A 给出了 ISO 14898:1999《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 酸度的测定》的精密度, 本方法的精密度参见附录 A 中 A.2。

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) 标明产品的制造商、型号、批次、生产日期;
- c) 标明所使用的方法(如方法 A 或方法 B);
- d) 试验结果, 取平行样的平均值, 单位为 $\mu\text{g/g}$, 精确至 1 $\mu\text{g/g}$;
- e) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

ISO 14898:1999《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 酸度的测定》的精密度

A.1 中/高酸度芳香族异氰酸酯酸度测定方法的精密度

A.1.1 重复性

同一分析人员使用同一设备在同一天试验得到的平行结果之差应小于或等于 5 $\mu\text{g/g}$ (置信度 95%)。

A.1.2 再现性

在不同实验室间对相同物质试验得到的平行结果的平均值,结果之差应小于或等于 21 $\mu\text{g/g}$ (置信度 95%)。

A.2 低酸度芳香族异氰酸酯酸度测定方法的精密度

低酸度芳香族异氰酸酯酸度测定方法的精密度见表 A.1。

注: 以下精密度数据是基于循环法按照 ASTM E 691 在 1993 年得到的,九个实验室参加了研究。

表 A.1 循环法酸度数据 单位为微克每克

产品	平均值	重复性限, r	再现性限, R
精制 TDI(样品 A)	39.47	4.03	11.98
精制 TDI(样品 B)	73.81	8.79	21.84
TDI 聚醚预聚体	23.58	2.77	11.20
MDI 聚醚预聚体	3.37	2.30	6.36
改性 MDI 均聚物	1.12	4.28	6.75
精制 MDI	1.07	2.07	7.08

A.2.1 重复性

同一分析人员使用同一设备在同一天试验得到的平行结果之差应小于同类物质的 r 值。

A.2.2 再现性

在不同实验室间对相同物质试验得到的平行结果的平均值,结果之差应小于同类物质的 R 值。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯
第 5 部分:酸度的测定

GB/T 12009.5—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.gbl68.cn

服务热线:400-168-0010

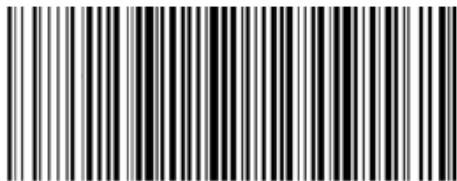
010-68522006

2016 年 3 月第一版

*

书号:155066·1-52131

版权专有 侵权必究



GB/T 12009.5—2016