

中华人民共和国国家标准

GB/T 32471—2016

塑料 用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯 异构比的测定

Plastics—Determination of the isomer ratio in toluene diisocyanates for use
in the production of polyurethanes

(ISO 15064:2010, Plastics—Aromatic isocyanates for use in the
production of polyurethanes—Determination of the isomer ratio in
toluenediisocyanate, 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯
异构比的测定

GB/T 32471—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.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

010-68522006

2016年3月第一版

*

书号: 155066 • 1-52133

版权专有 侵权必究

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准中红外光谱法使用重新起草法参考 ISO 15064:2010《塑料 用于聚氨酯生产的芳香族异氰酸酯-甲苯二异氰酸酯异构体比的测定》，与 ISO 15064:2010 的一致性程度为非等效。

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聚氨酯塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 8)归口。

本标准负责起草单位：沧州大化股份有限公司。

本标准参加起草单位：山东一诺威聚氨酯股份有限公司、山东一诺威新材料有限公司、甘肃银光聚银化工有限公司、浙江华峰新材料股份有限公司、安徽中意胶带有限责任公司、黎明化工研究设计院有限责任公司。

本标准主要起草人：张根山、姚洪艳、毛志红、孙清峰、徐业峰、秦玉纯、张义新、刘旭、宋长江。

塑料 用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯 异构比的测定

重要提示:TDI 经皮肤吸收或吸入蒸汽对身体有伤害,试验过程应提供充足的通风并佩戴橡胶或塑料手套等防护措施。

1 范围

本标准规定了红外光谱法和气相色谱法测定甲苯二异氰酸酯中异构体比的方法。

本标准适用于甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI)、甲苯-2,6-二异氰酸酯(2,6-TDI)混合物中所含两种异构体比例的测定。红外光谱法中试验方法 A 适用于测定含 5%~95% 2,6-TDI(95%~5% 2,4-TDI)的样品;试验方法 B 适用于测定含 0%~5% 2,6-TDI(100%~95% 2,4-TDI)的样品。

2 红外光谱法

2.1 原理

本方法基于 2,4-TDI 和 2,6-TDI 在 810 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 处苯环上 C—H 键产生的非水平畸变(碳氢键)振动时所引起的对红外光的定量吸收,对该两处红外特征波长光吸收强度的比率,经制备标准曲线从中查得 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的质量比,以求得样品的异构体比例。

2.2 试验注意事项

由于 TDI 易与空气中的湿气反应,制样时要特别注意。通常的取样方法(例如,在敞口容器中取样)即使取样速度很快,也能引起样品产生不溶性脬,因此要一直用干燥的惰性气体(如氮气、氩气)保护,在生产线上或条件允许的情况下可采用密闭取样器。

2.3 试剂

本方法使用下列试剂:

- 环己烷:分析纯,使用前用 4A 分子筛脱除水分 24 h 以上;
- 2,4-TDI:基准试剂,结晶点 $22.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,折光率(n_D^{20})1.567 81,密度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1.218 g/cm^3 ;
- 2,6-TDI:基准试剂,结晶点 $18.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,折光率(n_D^{20})1.571 11,密度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1.227 g/cm^3 。测定 80/20-TDI 异构比时,2,6-TDI 基准物可使用 65/35-TDI 高纯试剂(结晶点 $8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)代替;
- 氮气:露点在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。

注:由于异氰酸酯极易与湿气反应,而且暴露在空气中易变黄,因此一般充入氮气(露点 $\leq -60\text{ }^{\circ}\text{C}$)密闭贮存。

2.4 仪器

本方法使用下列仪器:

- 红外分光光度计:傅里叶红外分光光度计,精确度达到 0.2%;
- 液体红外吸收池:
 - 试验方法 A:0.2 mm 氯化钠或溴化钾窗片液体红外吸收池;
 - 试验方法 B:0.1 mm 氯化钠或溴化钾窗片液体红外吸收池。

- c) 注射器:1.0 mL 医用玻璃注射器;
d) 容量瓶:25 mL。

2.5 试验条件

实验室相对湿度应为 $(50 \pm 10)\%$ 。

2.6 试验方法 A——测定含 5%~95% 2,6-TDI 的样品

2.6.1 标准溶液的配制

用 25 mL 干燥的容量瓶按表 1、表 2 或表 3 中规定的质量,称取 2,4-TDI 和 2,6-TDI 基准试剂,精确至 0.000 2 g,用环己烷将各个盛有基准试剂的容量瓶稀释至刻度摇匀,即配制成宽范围 TDI 异构比标准系列溶液、80/20-TDI 样品标准系列溶液或 65/35-TDI 样品标准系列溶液。

表 1 宽范围 TDI 异构比标准溶液制备

序号	2,4-TDI 质量/g	2,6-TDI 质量/g	2,4-TDI/2,6-TDI	
			异构比	质量比 R_m
1	0.047	0.933	5/95	0.05
2	0.097	0.883	10/90	0.11
3	0.196	0.784	20/80	0.25
4	0.295	0.685	30/70	0.43
5	0.393	0.587	40/60	0.67
6	0.490	0.490	50/50	1.00
7	0.588	0.392	60/40	1.50
8	0.686	0.294	70/30	2.33
9	0.784	0.196	80/20	4.00
10	0.882	0.098	90/10	9.00
11	0.931	0.049	95/5	19.00

表 2 80/20-TDI 样品标准溶液制备

序号	2,4-TDI 质量/g	2,6-TDI 质量/g	2,4-TDI/2,6-TDI	
			异构比	质量比 R_m
1	0.735	0.245	75.0/25.0	3.00
2	0.769	0.211	78.5/21.5	3.65
3	0.774	0.206	79.0/21.0	3.76
4	0.779	0.201	79.5/20.5	3.88
5	0.784	0.196	80.0/20.0	4.00
6	0.789	0.191	80.5/19.5	4.13
7	0.794	0.186	81.0/19.0	4.26
8	0.799	0.181	81.5/18.5	4.40
9	0.833	0.147	85.0/15.0	5.67

表 3 65/35-TDI 样品标准溶液制备

序号	2,4-TDI 质量/g	2,6-TDI 质量/g	2,4-TDI/2,6-TDI	
			异构比	质量比 R_m
1	0.588	0.392	60.5/40.5	1.50
2	0.622	0.358	63.5/36.5	1.74
3	0.626	0.354	64.0/36.0	1.77
4	0.632	0.348	64.5/35.5	1.82
5	0.637	0.343	65.0/35.0	1.86
6	0.642	0.338	65.5/34.5	1.90
7	0.647	0.333	66.0/34.0	1.94
8	0.651	0.329	66.5/33.5	1.98
9	0.686	0.294	70.0/30.0	2.33

2.6.2 标准曲线的制备

标准曲线的制备步骤如下：

- 用环己烷装满 0.2 mm 液体红外池，放置光路中，在 $840\text{ cm}^{-1} \sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内，进行背景扫描，作为红外背景吸收；
- 取出液体红外池用氮气将液体吹出，用标准溶液冲洗后装满液体红外池，重新置于光路中，在上述波数范围内进行扫描，记录 810 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 处的吸光度值，用 2.6.4.1 中式(1)计算它们的吸光度比值 R_A ；
- 以吸光度比值 R_A 为纵坐标，以质量比 R_m 为横坐标，绘制出标准曲线。

2.6.3 样品测定

样品测定步骤如下：

- 试样溶液配制：用清洁、干燥的玻璃注射器吸取 0.8 mL 试样，注入清洁、干燥的 25 mL 容量瓶中，用环己烷稀释至刻度，并充分摇匀，待用；
- 用环己烷在 $840\text{ cm}^{-1} \sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内，进行背景扫描；
- 取出液体红外池用氮气将液体吹出，用试样溶液冲洗后装满液体红外池，在 $840\text{ cm}^{-1} \sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围进行样品红外扫描，记录 810 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 处的吸光度值。按照 2.6.4.1 中式(1)计算吸光度比值(R_A)，并在标准曲线上查出质量比(R_m)。

2.6.4 结果计算

2.6.4.1 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的吸光度比的计算

2,4-TDI 和 2,6-TDI 的吸光度比以 R_A 计，按式(1)计算：

$$R_A = \frac{A_{2,4\text{-TDI}}}{A_{2,6\text{-TDI}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$A_{2,4\text{-TDI}}$ ——红外光谱图中 2,4-TDI 吸收谱峰(810 cm^{-1} 处)吸光度值的数值；

$A_{2,6\text{-TDI}}$ ——红外光谱图中 2,6-TDI 吸收谱峰(782 cm^{-1} 处)吸光度值的数值。

2.6.4.2 2,6-TDI 的质量分数和 2,4-TDI 的质量分数的计算

用吸光度比 R_A 从标准曲线上读取对应的异构体质量比 R_m , 2,6-TDI 的质量分数以 $w_{2,6\text{-TDI}}$ 计, 按式(2)计算; 2,4-TDI 的质量分数以 $w_{2,4\text{-TDI}}$ 计, 按式(3)计算, 数值均以 % 表示:

$$w_{2,6\text{-TDI}} = \frac{100}{(R_m + 1)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$w_{2,4\text{-TDI}} = 100 - w_{2,6\text{-TDI}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

R_m ——2,4-TDI 和 2,6-TDI 质量比的数值。

2.6.5 精密度

本方法的精密度参见附录 A。

2.6.6 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 标明本标准编号;
- b) 标明样品制造商、型号、批次、生产日期等;
- c) 检测结果准确至 0.1 %;
- d) 试验日期。

2.7 试验方法 B——测定含 0~5% 2,6-TDI 的样品

2.7.1 标准溶液的配制

用 25 mL 干燥的容量瓶按表 4 规定的质量, 称取 2,4-TDI 和 2,6-TDI 基准试剂, 精确至 0.000 2 g, 用环己烷将各个盛有基准试剂的容量瓶稀释至刻度摇匀, 即配制成 TDI-100 样品标准系列溶液, 见表 4。

表 4 TDI-100 样品标准溶液制备

序号	2,4-TDI 质量/g	2,6-TDI 质量/g	2,6-TDI 质量百分比/%
1	5.000	0.000	0.00
2	4.975	0.025	0.50
3	4.950	0.050	1.00
4	4.900	0.100	2.00
5	4.850	0.150	3.00
6	4.800	0.200	4.00
7	4.750	0.250	5.00

2.7.2 标准曲线的制备

本方法标准曲线的制备如下:

- a) 用环己烷装满 0.1 mm 液体红外池, 放置光路中, 在 $840\text{ cm}^{-1} \sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 进行背景扫描;

- b) 取出液体红外池用氮气将液体吹出,用标准溶液冲洗后装满液体红外池,重新置于光路中,在 $840\text{ cm}^{-1}\sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内进行扫描,记录 782 cm^{-1} 处的吸光度值 A ;
- c) 以吸光度值 A 为纵坐标,以 2,6-TDI 质量分数的数值为横坐标,以百分数(%)表示,绘制出标准工作曲线。

2.7.3 样品测定

本方法样品测定如下:

- a) 用环己烷装满 0.1 mm 液体红外池在 $840\text{ cm}^{-1}\sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,进行背景扫描;
- b) 取出液体红外池用氮气将液体吹出,用试样冲洗后装满液体红外池,在 $840\text{ cm}^{-1}\sim 770\text{ cm}^{-1}$ 波数范围进行样品红外扫描,记录 782 cm^{-1} 处的吸光度值;
- c) 在标准曲线找出 2,6-TDI 质量分数的数值,以百分数(%)表示;
- d) 2,4-TDI 质量分数按 2.6.4.2 中式(3)计算。

2.7.4 精密度

本方法的精密度参见附录 A。

2.7.5 试验报告

按 2.6.6 规定进行。

3 气相色谱法

3.1 原理

样品在适宜的色谱条件下,流经毛细管色谱柱使组分分离,用 FID 检测器检测,用面积百分率法定量。

3.2 仪器和试剂

本方法使用下列仪器和试剂:

- a) 气相色谱仪:FID 检测器;
- b) 色谱工作站;
- c) 毛细管色谱柱: $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.33\text{ }\mu\text{m}$,固定液为 XE-60。2,4-TDI、2,6-TDI 的分离度 $R\geq 1.2$ 的色谱柱也可使用,分离度的计算见附录 B;
- d) 微量注射器: $10\text{ }\mu\text{L}$;
- e) 环己烷:分析纯,使用前用 4A 分子筛脱除水分 24 h 以上。

3.3 色谱条件

色谱条件如下,在实际操作时,可视具体情况适当调整仪器使色谱条件最优化:

- a) 柱流量: 0.8 mL/min ;
- b) 氢气流量: 40 mL/min ;
- c) 空气流量: 400 mL/min ;
- d) 柱前压: 50 kPa ;
- e) 柱温: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温或程序升温如初始温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min ,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min ;或初始温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min ,程序升温 $25\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 至 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min ,程序升温 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min ;

- f) 气化室温度:260 ℃;
- g) 检测器温度:260 ℃;
- h) 分流比:100:1。

3.4 样品测定

样品测定步骤如下:

- a) 移取 0.5 mL 样品置于 25 mL 容量瓶中,用环己烷按 1:50 稀释样品至刻度,摇匀;
- b) 用注射器抽取 0.2 μ L 稀释后样品,注入色谱仪;
- c) 出峰顺序如下:环己烷、2,6-TDI、2,4-TDI,示意图见图 1。

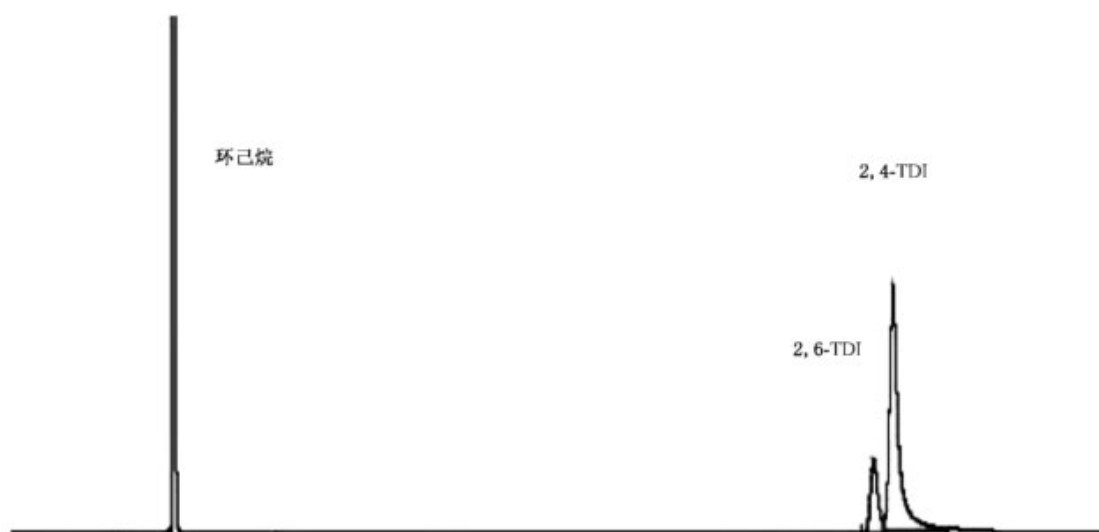


图 1 出峰顺序示意图

3.5 结果计算

2,4-TDI 和 2,6-TDI 质量分数以 $w_{2,4-TDI}$ 和 $w_{2,6-TDI}$ 计,按式(4)和式(5)计算,数值均以%表示:

$$w_{2,4-TDI} = \frac{A_{2,4-TDI}}{\sum A} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$w_{2,6-TDI} = 100 - w_{2,4-TDI} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$A_{2,4-TDI}$ ——样品中 2,4-TDI 的峰面积的数值;

$A_{2,6-TDI}$ ——样品中 2,6-TDI 的峰面积的数值;

$\sum A$ —— $A_{2,4-TDI} + A_{2,6-TDI}$ 。

3.6 精密度

本方法的精密度参见附录 A。

3.7 试验报告

按 2.6.6 规定进行。

附 录 A
(资料性附录)
有限试验数据获得的精密度

A.1 红外光谱法

A.1.1 试验方法 A——测定含 5%~95% 2,6-TDI 的样品

重复性——同一个操作者使用相同的仪器设备在同一天所得平行样的结果,差值应不大于 0.30% (95%置信水平)。

再现性——不同实验室同一样品平行样的结果,差值应不大于 1.25% (95%置信水平)。

A.1.2 试验方法 B——测定含 0~5% 2,6-TDI 的样品

重复性——同一个操作者使用相同的仪器设备在同一天所得平行样的结果,差值应不大于 0.40% (95%置信水平)。

再现性——不同实验室同一样品平行样的结果,差值应不大于 0.75% (95%置信水平)。

A.2 气相色谱法

重复性——同一个操作者使用相同的仪器设备在同一天所得平行样的结果,差值应不大于 0.50% (95%置信水平)。

再现性——不同实验室同一样品平行样的结果,差值应不大于 1.35% (95%置信水平)。

附 录 B
(规范性附录)
色谱分离度计算

B.1 色谱分离度定义

相邻两组分色谱峰保留值之差与两个组分色谱峰低宽度总和之半的比值。为判断相邻两组分在色谱柱中的分离情况,可用分离度 R 作为色谱柱的分离效能指标。

B.2 分离度计算

分离度以 R 计,按式(B.1)计算:

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

t_{R2} ——相邻两峰中后一峰的保留时间的数值;

t_{R1} ——相邻两峰中前一峰的保留时间的数值;

W_1 、 W_2 ——相邻两峰的峰底宽的数值。

