



中华人民共和国国家标准

GB/T 12008.6—2010
代替 GB/T 12008.7—1992

塑料 聚醚多元醇 第 6 部分：不饱和度的测定

Plastics—Polyether polyols—Part 6: Determination of degree of unsaturation

2010-09-26 发布

2011-08-01 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

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 6 部分，修改采用 ASTM D 4671—2005《聚氨酯原材料标准试验方法：多元醇不饱和度的测定》，对 ASTM D 4671—2005 进行了如下修改：

- 高容量法试样和试剂用量减半；
- 第 2 章规范性引用文件中的 ASTM 标准改为我国国家标准；
- 删除 ASTM D 4671—2005 术语，增加了“不饱和度”和 GB/T 2035—2008 中确立的术语；
- 将 ASTM D 4671—2005 的第 17 章作为本部分的附录 A。

本部分对 ASTM D 4671—2005 的结构进行了如下修改：

- 根据我国国家标准编写规定，将 5.1 和 6.1 的部分内容放入范围中；
- 将第 1 章的部分内容并入第 4 章；
- 将 ASTM D 4671—2005 的第 7～11 章作为我国标准的第 7 章，将 ASTM D 4671—2005 的第 12～15 章作为我国标准的第 8 章；
- 增加了第 9 章试验报告，加入 ASTM D 4671—2005 第 16 章的相关内容。

本部分代替 GB/T 12008.7—1992《聚醚多元醇中不饱和度的测定》，与 GB/T 12008.7—1992 相比主要差异如下：

- 更改了标准名称；
- 高容量试剂法试样和试剂用量比原方法减半(1992 年版的 6.2，本版的 7.3.2)；
- 增加低容量试剂法。

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。

本部分参加起草单位：中国石化集团资产管理有限公司上海高桥分公司、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、周岑楠、徐一东、陆巍、戚莉、杜新蕾、王永桂。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 12008.7—1992。

塑料 聚醚多元醇

第6部分:不饱和度的测定

1 范围

GB/T 12008 的本部分规定了测定聚醚多元醇不饱和度的方法。

本部分适用于聚醚多元醇不饱和度的测定。可用于质量控制和科学研究,但不适用于分子中不饱和部分与羰基、羧基或腈基相连的化合物。

本部分未涉及与使用有关联的任何安全问题。在使用前,使用者有责任建立适宜的安全和健康措施并确定管理限制的适用范围。

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

GB/T 12008.5—2010 塑料 聚醚多元醇 第5部分: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

不饱和度 unsaturation

化合物或聚合物中碳-碳双键的含量。

4 原理

试样中的碳-碳不饱和化合物在甲醇溶液中与乙酸汞-甲醇反应生成乙酸汞甲氧基化合物和乙酸。用氢氧化钾的醇标准滴定溶液滴定生成的乙酸,从而计算出不饱和度。由于生成不溶性的氧化汞,在过量的乙酸汞存在下,酸不能被滴定,加入溴化钠将过量的乙酸汞转化成不影响测定的溴化汞。本方法基于酸式滴定,对酚酞指示剂,如果样品不呈中性,应适当调整。试验中应注意除去二氧化碳,它会被当成酸来滴定而给出错误结果。

聚醚多元醇不饱和度的测定有以下两种方法:

方法 A:高容量试剂法——用 25 mL 0.1 mol/L 的乙酸汞甲醇溶液和 15 g 或更多样品,指示剂确定显色终点。推荐用于测定低不饱和度(低于 0.01 mol/kg)的多元醇。

方法 B:低容量试剂法——用 2 mL 0.05 mol/L 的乙酸汞甲醇溶液和 1 g 或更少样品,电位滴定指示终点。

5 应用

由于环氧丙烷中不饱和化合物所产生的副反应会生成少量单羟基聚合物,这些不饱和聚合物降低了官能度和分子量,聚合物整体分子量的分布变宽。

6 干扰

由于分子中不饱和部分与羰基、羧基或酯基相连的化合物的反应产物易于水解生成碱性汞盐,体系应无水。尽管低浓度丙酮的存在使终点不明显,但影响不大。样品中应不含无机盐尤其是卤化物,因为即使少量的盐也能使乙酸汞与不饱和化合物反应失效。

7 方法 A——高容量试剂法

7.1 仪器

7.1.1 移液管:25 mL。

7.1.2 锥形瓶:250 mL,带玻璃塞。

7.1.3 天平:容量 1 000 g,精确至 0.1 g。

7.1.4 滴定管:50 mL。

7.2 试剂

除非另有说明,仅使用分析纯试剂。

7.2.1 乙酸汞-甲醇溶液:40 g/L。

将 40 g 乙酸汞 $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 溶于足量甲醇配成 1 L 溶液,加足量冰乙酸,使 25 mL 的试剂空白滴定消耗 1 mL~10 mL 0.05 mol/L 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液,通常加 3 滴或 4 滴冰乙酸就足够了。溶液需每周配制,使用前过滤。

7.2.2 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液: $c(\text{KOH})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

将氢氧化钾溶于乙醇配制 0.05 mol/L 溶液,用基准邻苯二甲酸氢钾标定。

7.2.3 溴化钠。

7.3 步骤

7.3.1 按 GB/T 12008.5—2010 测试样的酸值 C 。

7.3.2 用移液管(7.1.1)吸取 25 mL 乙酸汞-甲醇溶液(7.2.1)于每个锥形瓶(7.1.2)中,空白和样品均做平行样。留两个做空白,其他的每个锥形瓶称 15 g 试料(精确至 0.1 g)。塞好瓶塞,摇匀后与空白一起在室温下放置 30 min,并偶尔摇动。加入 4 g~5 g 溴化钠(7.2.3),摇匀,加 0.5 mL 酚酞指示液,立即用 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(7.2.2)滴定至粉红色并保持至少 15 s 为终点,记下试料消耗的标准滴定溶液的体积 D ,空白消耗的标准滴定溶液的体积 E 。试料消耗的 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积不能超过 50 mL。

7.4 结果的计算与表示

试样不饱和度 U ,以摩尔每千克(mol/kg)表示,按式(1)计算:

$$U = \frac{(D - E) \times N}{W} - \frac{C}{56.1} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

D ——滴定试料消耗的 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

E ——滴定空白消耗的 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

N ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

C ——试样酸值(以消耗的 KOH 量计),单位为毫克每克(mg/g);

W ——试料的质量,单位为克(g);

56.1——氢氧化钾摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

7.5 精密度

同一人员所作的平行结果之差不大于 0.002。

8 方法 B——低容量试剂法

8.1 仪器

- 8.1.1 移液管:2 mL。
 8.1.2 自动滴定仪:能测定酸式终点,配一个 5 mL 滴定管。
 8.1.3 用于自动滴定仪的复合、玻璃、pH 电极。
 8.1.4 分析天平:精确至 0.1 mg。
 8.1.5 滴定容器:容量 100 mL。

8.2 试剂

除非另有说明,仅使用分析纯试剂。

8.2.1 甲醇。

8.2.2 乙酸汞-甲醇溶液: $c=0.05\text{ mol/L}$ 。

将 16 g 乙酸汞 $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 溶于 1 L 甲醇溶液,加足量冰乙酸,使 2 mL 的试剂空白消耗 0.5 mL~1 mL 0.05 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液,通常需要加几滴冰乙酸。溶液需每周配制,使用前过滤。

8.2.3 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液: $c(\text{KOH})=0.05\text{ mol/L}$ 。

将氢氧化钾溶于甲醇配制 0.05 mol/L 溶液。用基准邻苯二甲酸氢钾标定。

8.2.4 盐酸-甲醇标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.05\text{ mol/L}$ 。

将浓盐酸加到甲醇溶液中配制 0.05 mol/L 溶液。这会使试剂中引入少于 0.5% 的水分。用 0.05 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液标定。

8.2.5 溴化钠。

8.3 步骤

8.3.1 如果已知试样的不饱和度不大于 0.033 mol/kg,称约 1 g(精确至 0.1 mg)试料。如果试样的不饱和度未知,用 1 g 试样测出其不饱和度的近似值,用 0.033 除以样品不饱和度的近似值计算出所需的试料质量,单位为克(g)。

8.3.2 加入 2 mL 乙酸汞-甲醇溶液(8.2.2),摇动至试料完全溶解。盖上表面皿静置至少 30 min。加入 50 mL 甲醇(8.2.1),再加入 0.25 g 溴化钠(8.2.5)。

8.3.3 在自动滴定仪(8.1.2)上,用 0.05 mol/L 的氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液(8.2.3)滴定至终点。

8.3.4 不加样品,按同样步骤做空白试验。

8.3.5 不加乙酸汞按以上步骤制备样品,测定多元醇的酸度或碱度用于校正结果。用 0.05 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液滴至电位终点。如果待测溶液已经过了酸性终点,用 0.05 mol/L 盐酸-甲醇标准滴定溶液(8.2.4),重复这一步骤测碱度。

8.4 结果的计算与表示

8.4.1 试样酸度 A ,以摩尔每千克(mol/kg)表示,按式(2)计算:

$$A = \frac{V_A \times N(\text{KOH})}{W_A} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_A ——中和试料消耗的 0.05 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$N(\text{KOH})$ ——氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

W_A ——试料的质量,单位为克(g)。

8.4.2 试样碱度 B ,以摩尔每千克(mol/kg)表示,按式(3)计算:

$$B = \frac{V_B \times N(\text{HCl})}{W_B} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_B ——中和试料消耗的 0.05 mol/L 盐酸-甲醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 $N(\text{HCl})$ ——盐酸-甲醇标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 W_B ——试料的质量,单位为克(g)。

8.4.3 试样的不饱和度 U ,以摩尔每千克(mol/kg)表示,按式(4)计算:

$$U = \frac{(V_s - V_b) \times N(\text{KOH})}{W} - A + B \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_s ——滴定试料消耗的 0.05 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_b ——滴定空白消耗的 0.05 mol/L 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 W ——试料的质量,单位为克(g);
 A ——试样酸度,单位为摩尔每千克(mol/kg);
 B ——试样碱度,单位为摩尔每千克(mol/kg)。

8.5 精密度

由于尚未得到实验室间试验数据,故本试验方法的精密度不确定。

注: ASTM D 4671-2005 精密度数据参见附录 A。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 标明引用本部分;
- b) 完整鉴别样品所需的所有细节;
- c) 选用的试验方法;
- d) 检测结果,为平行样的平均值,单位为 mol/kg,准确至 0.001 mol/kg;
- e) 本部分未规定的操作步骤细节和可能对结果产生影响的任何因素;
- f) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
低容量法精密度

A.1 精密度

表 A.1 是用循环法于 1997 年依据 ASTM E180 得到的。数据涉及 7 个实验室、6 种样品(见表 A.2)。每一试验结果为同一天两次独立测定的平均值。每个实验室对每个样品不在同一天做重复试验。

注：对 A.1.1~A.1.3 中 r 和 R 的解释，仅给出了本试验方法大约精密度的有效方法。表 A.1 的数据不能严格应用于物质的接收或拒绝，由于这些数据对这一循环法是特殊的，并不代表其他批次、条件、材料或实验室。这一方法的使用者可以用 ASTM E180 研究方法的原理，得到针对他们的实验室和材料或者实验室间的数据。对这些数据 A.1.1~A.1.3 的原理是有效的。

表 A.1 依据 ASTM E180 得到的循环法不饱和度数据

样品	平均值 mol/kg	S_r	S_R	r	R	n
A	0.000 7	0.001 1	0.000 6	0.003 1	0.001 7	6
B	0.072 8	0.001 1	0.003 3	0.003 1	0.009 2	6
C	0.036 2	0.000 4	0.001 5	0.001 1	0.004 2	5
D	0.023 1	0.000 8	0.000 7	0.002 2	0.002 0	6
E	0.023 1	0.001 4	0.012 6	0.003 9	0.035 4	6
F	0.035 0	0.000 4	0.001 0	0.001 1	0.002 8	6
G	0.124 0	0.001 8	0.003 7	0.005 0	0.010 4	5
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($2.8 \times S_R$); n :提供有效数据的实验室数。						

表 A.2 用于循环法样品的描述

样品	描述	环氧丙烷 %	浓度 g/mol
A	聚环氧四氟乙烯二醇	—	1 000
B	聚环氧丙烷三醇	14	5 100
C	聚环氧丙烷二醇	—	2 000
D	聚环氧丙烷三醇	10	2 850
E	含端氨基的聚环氧丙烷(官能度为 4)	40	570
F	聚环氧丙烷三醇	19	4 700
G	聚环氧丙烷二醇	—	4 000

A.1.1 重复性 r :同一个分析员使用同一仪器,在同一天对同一样品测得的两个平行结果,如果差值大

于对应的 r 值,则结果判定为不同。

A. 1.2 再现性 R : 同一物质由不同的分析人员,使用不同的仪器,在不同的实验室,不在同一天,对材料作的测定的结果平均值的差值大于对应的 R 值,则结果判定为不同。

A. 1.3 根据 A. 1.1 和 A. 1.2 得出的判断的置信度为 95%。

参 考 文 献

- [1] ASTM E180 工业化学制品的分析和试验的 ASTM 的方法的精确度的测定.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 聚醚多元醇
第 6 部分:不饱和度的测定
GB/T 12008.6—2010

*

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 14 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-40897 定价 16.00 元



GB/T 12008.6-2010

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