



中华人民共和国国家标准

GB/T 4612—2008/ISO 3001:1999
代替 GB/T 4612—1984

塑料 环氧化合物 环氧当量的测定

Plastics—Epoxy compounds—Determination of epoxy equivalent

(ISO 3001:1999, IDT)

2008-08-04 发布

2009-04-01 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

本标准等同采用 ISO 3001:1999《塑料——环氧化合物——环氧当量的测定》(英文版)。

为便于使用,本标准作了下列编辑性修改:

- a) 把“本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 删除了 ISO 3001:1999 的前言;
- c) 增加了本标准的前言;
- d) 用我国的小数点符号“.”代替国际标准中的小数点符号“,”;
- e) 把该国际标准中的“(m/m)”改为“质量分数”。
- f) 增加了资料性附录 NA,纳入第 8 章精密度的有关内容。

本标准代替 GB/T 4612—1984《环氧化合物环氧当量的测定》。

本标准与 GB/T 4612—1984 相比主要变化如下:

- 增加了环氧指数的定义;
- 单位由“克分子”改为“摩尔”;
- 规定了乙酸酐的纯度 $>96\%$;
- 高氯酸标准溶液制备中加入的冰乙酸由 300 mL 改为 500 mL 和乙酸酐由 20 mL 改为 30 mL;
- 高氯酸标准溶液标定中加入的冰乙酸由 50 mL 改为 20 mL,还加入了 10 mL 的三氯甲烷;
- 增加了结果的修约;
- 增加了空白试验;
- 仪器增加了电位滴定仪;
- 称量的准确至 0.2 mg 改为 0.1 mg;
- 增加了高分子量情况下,三氯甲烷的用量增加到 30 mL;
- 增加了资料性附录。

本标准附录 A 为规范性附录,附录 NA 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准负责起草单位:国家合成树脂质量监督检验中心。

本标准参加起草单位:蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂、安徽恒远化工有限公司。

本标准主要起草人:王琰、王永桂、朱菊芬、程振朔。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 4612—1984。

塑料 环氧化合物 环氧当量的测定

1 范围

本标准规定了所有环氧化合物环氧当量测定方法。对环氧胺来说,需要使用附录 A 中规定的修正方法。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1

环氧当量 epoxy equivalent

EE

含有一摩尔环氧基的树脂质量。

2.2

环氧指数 epoxy index

EI

1 kg 树脂中含有环氧基的摩尔数。

3 原理

0.1 mol/L 的高氯酸标准溶液与溴化四乙铵反应生成的初生态溴化氢与试样中的环氧基反应,用结晶紫指示剂或用电位滴定方法确定终点。

4 试剂

除另有规定外,所用试剂均为分析纯。

4.1 冰乙酸。

4.2 乙酸酐,纯度>96%。

4.3 三氯甲烷。

4.4 邻苯二甲酸氢钾。

4.5 结晶紫,指示剂溶液。

100 mg 结晶紫溶解在 100 mL 的冰乙酸(4.1)中。

4.6 高氯酸,0.1 mol/L 的标准溶液。

4.6.1 制备

将 8.5 mL 质量分数是 70% 的高氯酸水溶液加入由 500 mL 冰乙酸(4.1)和 30 mL 乙酸酐(4.2)组成的混合溶液中,用冰乙酸稀释到 1 000 mL 并充分混匀。

4.6.2 标定

用 200 mg 邻苯二甲酸氢钾(4.4)(必要时,在 120 °C 干燥 2 h)溶解在 20 mL 冰乙酸(4.1)和 10 mL 三氯甲烷混合液中,用结晶紫指示剂溶液(4.5)或电位滴定仪(5.1)标定该溶液。

用 4 滴~6 滴结晶紫溶液进行终点确定,滴定至得到稳定的绿色,或用电位滴定仪进行相同的操作。如果用电位滴定方法进行环氧当量的测定,应用同样的方法标定高氯酸。记录滴定标准溶液的温度 t_s 。

注:推荐使用安全护目镜和安全网。

4.6.3 浓度的计算

高氯酸溶液(4.6.1)的浓度 c ,按式(1)计算,单位为摩尔每升(mol/L),修约到小数点后第四位:

$$c = \frac{m}{(V_1 - V_0) \times 0.20422} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m ——所用的邻苯二甲酸氢钾质量,单位为克(g);
 V_1 ——测定时所用的高氯酸溶液(4.6.1)的体积,单位为毫升(mL);
 V_0 ——空白试验所用的高氯酸溶液(4.6.1)的体积,单位为毫升(mL)。

4.7 溴化四乙铵,试剂溶液。

将 100 g 溴化四乙铵溶解在 400 mL 冰乙酸(4.1)中。加入几滴结晶紫溶液(4.5),如果溶液变色,用高氯酸标准溶液(4.6)滴定至原来的颜色(蓝-绿)。

对于某些低活性的环氧化合物,建议使用碘化四丁铵或其 10% 的三氯甲烷溶液。尽可能避光。碘化四丁铵的三氯甲烷溶液是不稳定的,每次滴定时应该使用新鲜配制的溶液。

5 设备

- 5.1 电位滴定仪:配有银电极和氯化银或硫酸汞电极。
- 5.2 天平:精确至 0.1 mg。
- 5.3 锥形瓶:容量 100 mL 或 200 mL,有磨口和磨口塞。
- 5.4 微量滴定管:有密封式贮器,或经校准的滴定管,容量 10 mL。
- 5.5 玻璃仪器:有磨口接头,出口用氯化钙管防潮。
- 5.6 磁力搅拌器:有聚四氟乙烯涂层的搅拌棒。
- 5.7 温度计:经校准,精确至 0.1 °C。
- 5.8 移液管:容量 10 mL。
- 5.9 容量瓶:容量 1 000 mL。
- 5.10 量筒:容量 50 mL 和 500 mL。

6 步骤

6.1 称取含有 0.6 mmol~0.9 mmol 环氧基[这相应于(0.6×EE~0.9×EE)mg 之间的质量,其中 EE 是估计的环氧当量]的试样,置于锥形瓶内,准确至 0.1 mg。

6.2 加入 10 mL 三氯甲烷(4.3),然后用磁力搅拌器(5.6)溶解试样,需要时可稍稍加热。

冷却至室温,加入 20 mL 冰乙酸(4.1),然后用移液管(5.8)加入 10 mL 的溴化四乙铵溶液(4.7)。

在分子量环氧树脂的情况下,三氯甲烷的用量增加到 30 mL。

6.3 如果用指示剂方法,加 4 滴~6 滴结晶紫溶液(4.5),用高氯酸标准溶液(4.6)滴定,同时用磁力搅拌器搅拌。滴定至得到稳定的绿色。

6.4 如果用电位滴定方法,把电极放在试样中。调整磁力搅拌器的速度至强烈的搅拌并没有液体溅出。用高氯酸溶液(4.6)滴定该溶液。

6.5 记录高氯酸溶液的温度 t ,以便修正温度变化时溶液的体积。

6.6 同时进行空白试验,测定是以同样的步骤并用同样的试剂进行,但无试样。

7 结果的表示

环氧当量 EE 按式(2)计算,单位为克每摩尔(g/mol),修约到小数点后第三位:

$$EE = \frac{1\,000\,m}{(V_1 - V_0)(1 - \frac{t - t_s}{1\,000})c} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m ——试样的质量,单位克(g);

V_0 ——空白试验所用的高氯酸溶液(4.6)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——测定时所用的高氯酸溶液(4.6)的体积,单位为毫升(mL);

t ——测定和空白试验时高氯酸溶液(4.6)的温度,单位为摄氏度(°C);

t_s ——标定时高氯酸溶液(4.6)的温度,单位为摄氏度(°C);

c ——标定时高氯酸溶液(4.6)的浓度(通常为 0.1 mol/L),单位为摩尔每升(mol/L)。

注:由于高氯酸溶液(4.6)有显著的膨胀系数($1.07 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),需要用修正因子,该膨胀系数相当于每摄氏度体积变化 0.1%。如在控制温度的室内操作,可以避免使用这个因子。

有时结果表示为环氧指数 EI ,用每千克树脂中环氧基的摩尔数表示,按式(3)计算:

$$EI = \frac{1\,000}{EE} \dots\dots\dots (3)$$

8 精密度

由于尚未得到实验室间试验数据,故未知本试验方法的精密度。如果得到上述数据,则在下次修订时加上精密度说明。ISO 3001:1999 中的精密度见附录 NA。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 注明采用本标准;
- b) 标明受试材料的全部资料;
- c) 如果不是使用的溴化四乙铵,标明所用的试剂;
- d) 试验结果和表示的方法;
- e) 本标准未包括的任何操作细节和指明影响结果的任何因素;
- f) 试验日期。

附录 A

(规范性附录)

适用于环氧胺的修正方法

A.1 范围

按本标准所述的方法测定含氮的环氧树脂(即环氧胺)时,环氧当量的测定值太低。这是由于高氯酸和氨基氮之间的反应,导致生成一种盐。

如果考虑包括生成盐中的高氯酸,则本标准也能用于测定环氧胺的环氧当量。

A.2 原理

用 0.1 mol/L 高氯酸标准溶液滴定环氧胺中的氨基氮,所得到的第二个空白值作为计算环氧当量的修正因子,见 A.4。

A.3 步骤

按本标准第 6 章测定第二个空白值,但是不加溴化四乙铵溶液(4.7)。

A.4 结果的表示

环氧胺的环氧当量 EE 按式(A.1)计算,单位为克每摩尔(g/mol):

$$EE = \frac{1\,000\,m}{(V_1 - V_0 - V_2 \frac{m}{m_1})(1 - \frac{t - t_s}{1\,000})c} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V_2 ——在第二个空白试验中所用的高氯酸溶液(4.6)的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——在第二个空白试验中所用试样的质量,单位为克(g);

其他符号在本标准第 7 章中已规定。

附录 NA

(资料性附录)

精 密 度

本试验方法的精密度是根据 ISO 5725《试验方法和结果的准确度(真值和精密度)》确定的,结果是在 1996 年由日本组织的循环试验获得的。

以下是液体或固体双酚 A 环氧树脂重复性限和再现性限的值:

表 NA.1 液体双酚 A 环氧树脂精密度

滴定方法	重复性限		再现性限		EE 平均值
	s_r	r	s_R	R	
电位滴定法	0.61	1.72	1.22	3.41	187.0
指示剂法	0.68	1.91	1.04	2.91	188.2

表 NA.2 固体双酚 A 环氧树脂精密度

滴定方法	重复性限		再现性限		EE 平均值
	s_r	r	s_R	R	
电位滴定法	0.87	2.43	6.68	18.71	916.3
指示剂法	2.94	8.24	8.01	22.44	919.2

表中:

s_r ——实验室内标准偏差;

r ——重复性限(绝对值);

s_R ——实验室间标准偏差;

R ——再现性限(绝对值)。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑 料 环 氧 化 合 物 环 氧 当 量 的 测 定
GB/T 4612—2008/ISO 3001:1999

*

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 12 千字
2008 年 11 月第一版 2008 年 11 月第一次印刷

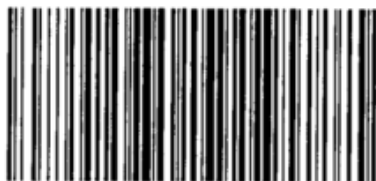
*

书号: 155066 · 1-34793 定价 14.00 元

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



GB/T 4612-2008