



中华人民共和国国家标准

GB/T 25254—2010

工业用聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)

Poly-(tetra methylene ether glycol) (PTMEG) for industrial

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 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

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塑料树脂通用方法和产品分会(SAC/TC 15/SC 4)归口。

本标准起草单位:山西三维集团股份有限公司。

本标准参加起草单位:中化国际太仓兴国实业有限公司、大连化工(江苏)有限公司、国家合成树脂质量监督检验中心、中蓝晨光化工研究院有限公司。

本标准主要起草人:马秀东、张建平、孙自瑾、张洪波、李永鹏、王志伟、王建东。

工业用聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)

1 范围

本标准规定了工业用聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)的分类和命名、要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存等。

本标准适用于四氢呋喃单体聚合生产的工业用聚四亚甲基醚二醇。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。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标准,然而,鼓励根据本标准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标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 3143 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号)

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 分类和命名

PTMEG 的规格由 PTMEG 和平均摩尔质量表示,平均摩尔质量在 1 000 g/mol 以下的 PTMEG,每±25 g/mol 为一种规格;平均摩尔质量在 1 000 g/mol 以上的 PTMEG,每±50 g/mol 为一种规格。例如 PTMEG650 表示:平均摩尔质量为 650 g/mol±25 g/mol;PTMEG1800 表示:平均摩尔质量为 1 800 g/mol±50 g/mol。

4 要求

4.1 外观

固态:白色蜡状;

液态:无色透明,无可见杂质。

4.2 技术要求

技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 技术要求

项 目	规格/指标			
	PTMEG650	PTMEG1000	PTMEG1800	PTMEG2000
羟基值(以 KOH 的消耗量计)/(mg/g)	166.24~179.54	106.87~118.12	60.65~64.12	54.74~57.54
平均摩尔质量/(g/mol)	625~675	950~1 050	1 750~1 850	1 950~2 050
水的质量分数/(μg/g)	≤100			
色度(铂-钴)	≤30			

表 1 (续)

项 目	规格/指标			
	PTMEG650	PTMEG1000	PTMEG1800	PTMEG2000
酸值(以 KOH 的消耗量计)/(mg/g)	≤0.05			
过氧化物(H ₂ O ₂ 计)/(μg/g)	≤5			
稳定剂(BHT) ^a /(μg/g)	供需双方协商			
^a BHT 是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的缩略语。				

5 试验方法

除非另有说明,在分析中应使用分析纯及以上试剂和符合 GB/T 6682 中规定的三级及以上水。
分析中所用标准滴定溶液、制剂和制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.1 外观

在自然光或荧光灯灯光下,目视观察所取样品。

5.2 水分

按 GB/T 6283 的规定进行测定,取平行测定结果的算术平均值为报告结果。平行测定结果的绝对差值不大于 30 μg/g。

5.3 色度

按 GB/T 3143 的规定进行测定,样品温度 40℃~60℃。

5.4 平均摩尔质量和羟基值

5.4.1 原理

PTMEG 的末端羟基被过量醋酸酐酯化,剩余的醋酸酐水解后用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

5.4.2 仪器

- a) 短颈平底烧瓶:250 mL;
- b) 自动滴定仪:滴定管 10 mL、20 mL;
- c) 分析天平:分度值 0.1 mg;
- d) 恒温油浴:(110±0.5)℃;
- e) 球形冷凝管(至少 5 球)。

5.4.3 试剂

- a) 酰化剂:37 g 醋酸酐、4 g 冰醋酸和 365 mL 吡啶充分混合,有效期 3 天;
- b) 异丙醇;
- c) 氢氧化钠标准溶液:c(NaOH)=0.500 0 mol/L;
- d) 酚酞-异丙醇指示剂:10 g/L。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 在 250 mL 的平底烧瓶中加入表 2 要求的称样量(精确至 0.000 1 g)。

表 2 不同规格的 PTMEG 称样量要求

试样的平均摩尔质量/ (g/mol)	试样的称样量/ g
650	0.65
1 000	1.00
1 800	1.80
2 000	2.00

5.4.4.2 用自动滴定仪(滴定管 10 mL)向置有 PTMEG 样品的平底烧瓶中准确加入 3.5 mL 的酞化剂。

5.4.4.3 短颈平底烧瓶同球形冷凝管连接后,置于 110 °C 的恒温油浴中,加热 1 h 后,从冷凝管顶端加入 10 mL 蒸馏水,在同样温度下加热 10 min。

5.4.4.4 用 50 mL 异丙醇冲洗冷凝管后,将短颈平底烧瓶连同冷凝管一起从恒温油浴中移出,冷却至室温。

5.4.4.5 向短颈平底烧瓶加入 3 滴酚酞-异丙醇指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定,溶液颜色至淡红色,保持 10 s 不褪色为终点。

5.4.4.6 同时做空白试验。

5.4.5 计算

5.4.5.1 按式(1)计算羟基值:

$$HN = \frac{(V_0 - V) \times c \times 56.105}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

HN——羟基值(以 KOH 的消耗量计),单位为毫克每克(mg/g);

V_0 ——空白消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——样品消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——称量样品的质量,单位为克(g);

56.105——氢氧化钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.4.5.2 按式(2)计算平均摩尔质量:

$$M_n = \frac{m \times 2 \times 1\,000}{(V_0 - V) \times c} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

M_n ——平均摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

V_0 ——空白消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——样品消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——称量样品的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。平行测定结果的绝对差值不大于 6 g/mol。

5.5 酸值

5.5.1 原理

通过氢氧化钾与 PTMEG 样品中的游离酸反应测定。

5.5.2 仪器和装置

- a) 锥形瓶;
- b) 滴定管,10 mL;
- c) 天平,分度值 0.001 g。

5.5.3 试剂

- a) 氢氧化钾-异丙醇标准滴定溶液, $c(\text{KOH})=0.100\,0\text{ mol/L}$;
- b) 酚酞-异丙醇指示剂;10 g/L。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 在锥形瓶中加入 PTMEG 样品约 10 g(精确到 0.01 g),再加 50 mL 异丙醇混合均匀。

5.5.4.2 加 3 滴酚酞-异丙醇指示剂,用氢氧化钾-异丙醇标准溶液滴定至淡红色,保持 10 s 不褪色为

终点。

5.5.4.3 同时做空白试验。

5.5.5 结果计算

按式(3)计算酸值:

$$AN = \frac{(V' - V_0) \times c' \times 56.105}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

AN——酸值(以 KOH 的消耗量计),单位为毫克每克(mg/g);

V_0 ——空白消耗氢氧化钾溶液的体积,单位为毫升(mL);

V' ——样品消耗氢氧化钾溶液的体积,单位为毫升(mL);

c' ——氢氧化钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——称量样品的质量,单位为克(g);

56.105——氢氧化钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。平行测定结果的相对平均偏差不大于 20%。

5.6 过氧化物

5.6.1 原理

在酸性条件下,PTMEG 中过氧化物与亚铁离子反应生成三价铁离子,三价铁离子与硫氰酸根反应生成红色的硫氰酸铁络合物,在 510 nm 测其吸光度,此方法测定范围 0 $\mu\text{g/g}$ ~10 $\mu\text{g/g}$ 。

5.6.2 仪器

- a) 可见分光光度计;
- b) 分析天平:分度值 0.1 mg;
- c) 容量瓶:25 mL 和 100 mL。

5.6.3 试剂

5.6.3.1 硫酸溶液:1+5;

5.6.3.2 硫酸亚铁铵溶液:取 1 g 硫氰酸铵、1 mL 硫酸溶液(1+5)加入 250 mL 甲醇中,再加入 0.2 g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,充分溶解,充氮保存,有效期 24 h。

5.6.3.3 三氯化铁-甲醇标准溶液:称取 0.269 g(精确至 0.000 1 g)六水合三氯化铁于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至 100 mL。用移液管移取 10 mL 此溶液加入 100 mL 容量瓶中,再用甲醇稀释至刻度(1 mL 此溶液相当于 17 μg H_2O_2 含量)。

5.6.4 绘制标准曲线

在 7 个 25 mL 容量瓶中分别加入 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL、0.7 mL 的三氯化铁-甲醇标准溶液,用硫酸亚铁铵溶液稀释至刻度,在 510 nm 分别测定吸光度,用硫酸亚铁铵溶液做空白,绘制标准曲线。

5.6.5 分析步骤

称取约 1.0 g(精确至 0.000 1 g)样品加入 25 mL 容量瓶中,用硫酸亚铁铵溶液稀释至刻度,在室温下保持 15 min,用硫酸亚铁铵溶液做空白,在标准曲线上读取过氧化物的质量。

5.6.6 结果计算

按式(4)计算过氧化物的浓度:

$$A = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A——过氧化物的浓度,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

m_1 ——过氧化物的质量,单位为微克(μg);

m ——称量样品的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。平行测定结果的相对平均偏差不大于 20%。

5.7 稳定剂

5.7.1 原理

根据 BHT 在 278 nm 有特征吸收的特性,配制 BHT 标准溶液,建立浓度和吸光度的标准曲线。

5.7.2 仪器

- a) 紫外可见分光光度计;
- b) 容量瓶:50 mL,100 mL;
- c) 分析天平:分度值 0.1 mg。

5.7.3 试剂

BHT 标准溶液:称取 BHT 0.1 g(精确到 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,用四氢呋喃(无 BHT)充分溶解,并稀释至刻度。

5.7.4 绘制标准曲线

5.7.4.1 分别加 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 的 BHT 标准溶液到 100 mL 容量瓶中,用四氢呋喃(无 BHT)稀释至刻度,混匀。

5.7.4.2 用四氢呋喃做空白,于 278 nm 测量吸光度,绘制标准曲线。

5.7.5 分析步骤

称取样品 10 g(精确到 0.000 1 g),加入 100 mL 容量瓶中,用四氢呋喃(无 BHT)稀释至刻度,用四氢呋喃(无 BHT)做空白,在标准曲线上读取 BHT 的质量。

5.7.6 结果计算

按式(5)计算 BHT 的质量分数:

$$V_{\text{BHT}} = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_{BHT} ——BHT 的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

m_1 ——曲线上读取的 BHT 质量,单位为微克(μg);

m ——称量样品的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。平行测定结果的相对平均偏差不大于 20 $\mu\text{g/g}$ 。

6 检验规则

6.1 组批规则

产品按批检验。PTMEG 产品以贮槽所盛量为一批。

6.2 取样方案

按 GB/T 6678、GB/T 6680 中的规定采取具有代表性的样品。样品量不少于 0.25 kg。

6.3 检验分类与检验项目

PTMEG 的检验分为出厂检验和型式检验两类。

6.3.1 出厂检验项目为外观及表 1 中的平均摩尔质量、水分、色度、酸值和稳定剂,应逐批进行检验。

型式检验项目为外观和表 1 中的所有项目,在正常生产的情况下,每半年至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,也应进行型式检验:

- a) 生产工艺发生变化;
- b) 重要原料发生变化;
- c) 停产后重新恢复生产;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异;

e) 合同规定。

6.4 判定规则和复检规则

6.4.1 判定规则

PTMEG 产品应由相关的质量监督部门按本标准规定的方法进行检验,依据检验结果和标准中的技术要求对产品作出质量判定,并提出证明。

产品出厂时,每批产品应附有质量检验报告,内容包括:生产企业名称、产品名称、技术要求、净含量、批号或生产日期等。并盖有质检专用章和检验员章。

6.4.2 复检规则

检验结果若某项指标不符合本标准要求时,可重新取样对该项目进行复验。以复验结果作为该批产品的质量判定依据。

6.5 试验结果判定

检验结果如需采用修约值判定法,应按 GB/T 8170 进行。出厂检验项目全部合格时,判定该批产品出厂检验合格;如有一项指标不符合本标准要求,应进行复检,复检结果即使只有一项未达到本标准要求,该批产品也应判不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

PTMEG 产品应附带产品标志,内容包括:产品名称、产品标准号、生产者的名称和地址、净含量、生产批号、合格证明及安全技术说明书等。

7.2 包装

PTMEG 产品应用清洁的不锈钢槽罐车或清洁、干燥、牢固的钢桶包装,也可用其他符合要求的容器包装。包装时应充氮气密封,氮气的质量要求为:露点不大于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$,氧含量不大于 $5\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

7.3 运输

PTMEG 产品运输过程中要确保容器不泄露、不损坏。严禁与有毒、腐蚀性物品混运。搬运时要轻装轻卸,防止包装容器损坏。

7.4 贮存

PTMEG 应充干燥氮气密封贮存(氮气质量要求同 7.2),贮槽贮存的适宜温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;桶装产品应在干燥、通风的环境中贮存,使用时可用热空气加热使产品融化。PTMEG 产品的保质期为 6 个月,超过保质期的产品经检验合格仍可使用。
