

中华人民共和国国家标准

二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯

GB/T 13941—92

Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate

1 主题内容与适用范围

本标准规定了二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯(以下简称 MDI)的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存的要求。

本标准适用于苯胺经缩合、光气化、分离、精馏制得的 MDI。

2 引用标准

- GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- GB 3143 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号)
- GB 6678 化工产品采样总则
- GB 6679 固体化工产品采样通则
- GB 7533 有机化工产品结晶点的试验方法
- GB 12009.2 异氰酸酯中水解氯含量测定方法

3 技术要求

3.1 MDI 技术指标应符合表中规定。

项 目		优等品	一等品	合格品
色度(铂-钴色号)	≤	30	100	120
MDI 含量, % (m/m)	≥	99.6		99.4
凝固点, C	≥	38.1		
水解氯含量, % (m/m)	≤	0.003	0.005	
环己烷不溶物 % (m/m) ≤	24 h	0.3		
		0.5		1.0
劣 化 试 验	色度(铂-钴色号) ≤	50		
	环己烷不溶物 % (m/m) ≤	1.65		

国家技术监督局 1992-12-12 批准

1993-10-01 实施

4 试验方法

4.1 色度的测定

4.1.1 试样的准备

将按 5.2 取好的样品置于 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 的油浴(A3.7)中,浸到瓶的肩部,在 60 min 内使样品全部熔融。

4.1.2 测定

采用 GB 3143 中规定的方法进行测定。

4.2 MDI 含量的测定

采用本标准附录 A 中规定的方法进行测定。

4.3 凝固点的测定

采用 GB 7533 中规定的方法进行测定。对温度计等作如下规定:

4.3.1 主温度计:玻璃水银温度计,范围 $35 \sim 45^\circ\text{C}$,分度值 0.1°C ,全长 $315 \pm 5\text{ mm}$,刻度部分 $90 \sim 120\text{ mm}$,温度计玻璃外径 $6.5 \sim 8\text{ mm}$,温度计最高温度标线与其上端距离为 $30 \sim 50\text{ mm}$ 。

4.3.2 辅助温度计:玻璃水银温度计,范围 $0 \sim 50^\circ\text{C}$,分度值 1°C 。

4.3.3 结晶管: $160 \pm 2\text{ mm}$,外径 $25 \pm 1\text{ mm}$ 。

4.3.4 外套管: $150 \pm 2\text{ mm}$,内径 $38 \pm 2\text{ mm}$ 。

4.4 水解氯含量的测定

采用 GB 12009.2 中规定的方法进行测定。

4.5 环己烷不溶物的测定

采用本标准附录 B 中规定的方法进行测定。

4.6 劣化试验

采用本标准附录 C 中规定的方法进行试验。

5 检验规则

5.1 产品以每釜为一批。

5.2 取样单元采用 GB 6678 中的规定,取样方法采用 GB 6679 中的规定进行。

固体 MDI 取样,沿桶纵向剖开桶皮,将 MDI 击碎,从上、中、下三处迅速取出有代表性的样品并混匀,取样量不少于 1 kg 。将混合后的样品分装于两个清洁干燥的棕色瓶中密封。瓶上应注明生产厂名、产品名称、批号、取样日期及取样人姓名。

生产厂可取液体 MDI 为样品,将取的样品装于清洁干燥的棕色瓶中密封。如对产品质量发生争议时,仍以剖桶取样为准。

5.3 每批产品必须由生产厂的质量检验部门进行检验,保证出厂的所有产品达到本标准规定的各项技术要求。

5.4 本标准表中色度、MDI 含量、凝固点、水解氯含量和环己烷不溶物为出厂检验项目,劣化试验为抽检项目,每月至少抽检一批;型式检验按 GB 1.3 中 6.6.1 规定进行。

5.5 使用单位如需对所收到的产品进行检验,应按本标准规定进行。验收检验应在保质期内进行。

5.6 若某项检验结果不符合本标准规定时,应重新自该批产品中两倍量的包装件中取样,对不合格项目进行复验,以复验结果定等级。

5.7 当供需双方对产品质量发生异议时,由双方协商解决或由法定质量检测部门进行仲裁。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

每批产品应有质量检验报告单。每个包装件上应有清晰、牢固的标志,标明产品名称、商标、等级、批

号、净重、生产日期、生产厂名、本标准编号,还应标明防湿、防晒和有毒。

6.2 包装

产品用铁桶充入干燥氮气密封包装,铁桶套纸箱,每一包装件上应有合格证。

6.3 运输

产品在运输过程中,保持在 $-5\sim 5^{\circ}\text{C}$ 干燥的环境中。

6.4 贮存

本产品贮存条件应符合 6.3 条规定。在规定贮运条件下,自出厂之日起,一个月内保证产品质量符合本标准规定。超过一个月,可按本标准进行检验,如符合本标准规定,仍可使用。

附录 A

MDI 含量的测定

(补充件)

A1 方法提要

取 MDI 加氯苯溶解,加入过量的二正丁胺溶液进行反应,用盐酸标准滴定溶液滴定过量的二正丁胺。同时做空白试验,然后计算出 MDI 含量。

A2 试剂和溶液

A2.1 甲醇(GB 683)。

A2.2 氯苯:将氯苯放入 500 mL 试剂瓶中,加入 30~50 g 氯化钙充分的混合,放置 24 h 后使用。

A2.3 二正丁胺-氯苯溶液:称取 65.0 g 二正丁胺,用氯苯溶解,再用氯苯稀释至 1 L。

A2.4 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$,采用 GB 601 中规定的方法制备与标定。

A2.5 溴酚蓝指示剂:将 1 g 溴酚蓝和 1.5 mL 氢氧化钠溶液($c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$)放入研钵中研磨,再加 20 mL 甲醇和 10 mL 纯水溶解。

A3 仪器

A3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

A3.2 酸式滴定管:50 mL。

A3.3 移液管:25 mL、10 mL。

A3.4 具塞三角瓶:300 mL。

A3.5 量筒:100 mL。

A3.6 棕色小滴瓶(清洁干燥)。

A3.7 油浴: $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

A4 试样的准备

采用 4.1.1 规定的方法进行。

A5 分析步骤

A5.1 称取 1 g 试样,精确至 0.000 2 g,放入干燥的具塞三角瓶中,加入 10 mL 氯苯使之溶解。用移液管吸取 25 mL 二正丁胺-氯苯溶液放入具塞三角瓶中。盖上瓶塞慢慢摇动,放置冷却 10 min。加入 80 mL 甲醇和 2~3 滴溴酚蓝指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定,使溶液由蓝紫色变为黄绿色即为终点,记下消耗盐酸标准滴定溶液的体积。

A5.2 按 A5.1 做空白试验,记下消耗盐酸标准滴定溶液的体积。

A6 分析结果的表述

MDI 含量按式(A1)计算:

$$X_1 = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 0.1251}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: X_1 ——MDI 含量, $\%(m/m)$;

V_0 ——空白滴定时盐酸标准滴定溶液用量, mL;

V_1 ——试样滴定时盐酸标准滴定溶液用量, mL;

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

0.125 1——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的, 以克表示的 MDI 的质量;

m ——试料的质量, g。

平行测定结果的相对偏差应小于或等于 0.15%, 结果以算术平均值表示, 并保留四位有效数字。

附录 B

环己烷不溶物的测定

(补充件)

B1 方法提要

MDI 中有少量的二聚体和脬, 不溶于环己烷, 将试样在环己烷中溶解, 分离, 计算出环己烷不溶物的量。

B2 试剂

B2.1 环己烷: 经氯化钙脱水后使用。

B3 仪器

B3.1 恒温水浴(带磁力搅拌器): $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

B3.2 抽滤装置。

B3.3 玻璃过滤器(1G-4 型): 应能在 25 s 内过滤 20 mL 环己烷。清洁干燥的玻璃过滤器应放在干燥器中保存。

B3.4 真空干燥箱: 温度能达到 50°C , 真空度能达到 6.7 kPa。

B3.5 具塞三角瓶: 300 mL。

B3.6 分析天平: 感量 0.1 mg。

B3.7 量筒: 200 mL。

B3.8 干燥器: 内装硅胶。

B4 分析步骤

B4.1 称取试样约 10 g, 精确至 0.01 g, 放入清洁干燥的具塞三角瓶中, 用量筒加 200 mL 预先恒温的 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环己烷。

B4.2 放入转子, 盖上瓶塞, 在恒温水浴中搅拌 30 min, 停止搅拌后在水浴中放置 10 min。

B4.3 用已经干燥并恒重(0.000 2 g)的玻璃过滤器, 先过滤具塞三角瓶中全液的 2/3 澄清液, 再摇动剩余液体继续过滤。过滤完的三角瓶用室温环己烷冲三次, 每次 10 mL, 冲洗液全部移入过滤器中。再冲洗过滤器三次, 每次 10 mL。

B4.4 取下过滤器, 置于真空干燥箱中, 在 50°C 、6.7 kPa 下干燥 1 h, 取出放入干燥器中冷却至室温, 称量, 精确至 0.000 2 g。

B5 分析结果的表述

B5.1 环己烷不溶物的含量按式(B1)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中: X_2 ——环己烷不溶物的含量, % (m/m);

m_1 ——玻璃过滤器和环己烷不溶物的质量, g;

m_0 ——玻璃过滤器的质量, g;

m ——试料的质量, g。

平行测定结果的相对偏差应小于或等于 20%, 结果以算术平均值表示, 并保留至小数点后三位数字。

附 录 C

劣 化 试 验

(补充件)

C1 适用范围

本方法只适用于液体 MDI, 不适用于包装冷冻后的 MDI。

C2 方法提要

将未经冷冻的液体 MDI 样品, 放在比色管中置于一定温度下放置一定时间, 观察样品变化程度。

C3 仪器

C3.1 恒温油浴: $110 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

C3.2 比色管: 100 mL。

C4 试验条件

C4.1 试验温度: $110 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

C4.2 试验时间: 4 h。

C5 试样的制备

将 100 mL 液体的样品, 置于清洁干燥的比色管中, 充入氮气迅速密封, 然后放入恒温油浴中, 恒温 4 h 后取出, 测定色度和环己烷不溶物。

C6 劣化试验后色度的测定

采用 GB 3143 中规定的方法进行测定。

C7 劣化试验后环己烷不溶物的测定

将测定色度 (C6) 后的试样, 采用本标准附录 B 中规定的方法进行测定。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会塑料树脂产品分会(SC4)归口。

本标准由烟台合成革总厂、江苏省化工研究所负责起草。

本标准主要起草人王世镛、陈双飞、王秀英、吕萍。