

中华人民共和国国家标准

GB/T 18446—2009/ISO 10283:2007
代替 GB/T 18446—2001

色漆和清漆用漆基 异氰酸酯树脂中 二异氰酸酯单体的测定

Binders for paints and varnishes—Determination of
monomeric diisocyanates in isocyanate resins

(ISO 10283:2007, IDT)

2009-06-02 发布

2010-02-01 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

本标准等同采用国际标准 ISO 10283:2007《色漆和清漆用漆基——异氰酸酯树脂中二异氰酸酯单体的测定》(英文版)。

本标准等同翻译 ISO 10283:2007。

为了便于使用,本标准编辑性修改内容如下:

- 用“本标准”代替“本国际标准”;
- 删除国际标准的前言。

本标准代替 GB/T 18446—2001《气相色谱法测定氨基甲酸酯预聚物和涂料溶液中未反应的甲苯二异氰酸酯(TDI)单体》。

本标准与 GB/T 18446—2001 的主要技术差异为:

- 范围中增加了可测定的二异氰酸酯单体的种类;
- 使用毛细管色谱柱测定二异氰酸酯单体的含量;
- 使用十四烷或蒎作为内标物;
- 提高了测试方法的精密度。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院。

本标准主要起草人:于滨。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 18446—2001。

色漆和清漆用漆基 异氰酸酯树脂中 二异氰酸酯单体的测定

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法测定二异氰酸酯单体含量的方法。本标准适用于第3章中定义的异氰酸酯树脂以及由这样的树脂制备的溶液(用于制备涂料及类似涂覆材料)中的甲苯二异氰酸酯¹⁾、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯²⁾、二苯基甲烷二异氰酸酯³⁾以及其他类型的二异氰酸酯含量的测定。

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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(GB/T 3186—2006,ISO 15528:2000,IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

异氰酸酯树脂 isocyanate resin

以含异氰酸酯(NCO)基团的芳香族、脂肪族或脂环族异氰酸酯制备的有溶剂或无溶剂的合成树脂。

注:就本标准而言,这样的异氰酸酯树脂包括:

- 由任何一种二异氰酸酯尤其是甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)制成的异氰酸酯树脂,并且树脂中含有氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或异氰脲酸酯基团;
- 由上面所列异氰酸酯树脂的混合物制备的异氰酸酯树脂。

4 原理

用气相色谱法,以十四烷或对低挥发性二异氰酸酯单体用蒽作内标物,测定异氰酸酯树脂中二异氰酸酯单体的含量。

5 试剂

分析时,仅使用确认为分析纯的试剂。

- 1) 此处和文本中所用的术语“甲苯二异氰酸酯”是指4-甲基-1,3-苯撑二异氰酸酯(2,4-甲苯二异氰酸酯)和2-甲基-1,3-苯撑二异氰酸酯(2,6-甲苯二异氰酸酯)。
- 2) 此处和文本中所用的术语“异佛尔酮二异氰酸酯”是指2-异氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯。本文适当处用(I)和(II)来识别立体异构体。
- 3) 此处和文本中所用的术语“二苯基甲烷二异氰酸酯”是指4,4'-二异氰酸酯二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸酯二苯基甲烷和2,2'-二异氰酸酯二苯基甲烷。

- 5.1 乙酸乙酯:无水(用 0.5 nm 的分子筛干燥),无乙醇(乙醇含量 $<200\times 10^{-6}$);
- 5.2 十四烷或葱;
- 5.3 甲苯二异氰酸酯(同分异构体的混合物);
- 5.4 六亚甲基二异氰酸酯;
- 5.5 异佛尔酮二异氰酸酯(同分异构体的混合物);
- 5.6 二苯基甲烷二异氰酸酯。
- 5.7 内标溶液

称取约 1.4 g 十四烷或葱,准确至 0.1 mg,置于 1 000 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(5.1)稀释至刻度。

5.8 二异氰酸酯单体标准溶液

称取约 1.4 g 相关的二异氰酸酯单体,准确至 0.1 mg,置于 1 000 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(5.1)稀释至刻度。

应避免二异氰酸酯单体标准溶液与空气中的湿气接触。

注:如果储存适当,标准溶液可保持稳定约二星期。

5.9 校准溶液

用移液管吸取 10 mL 内标溶液(5.7)和 10 mL 标准溶液(5.8)置于样品瓶或锥形瓶中(见 6.2)。用 25 mL 量筒加入 15 mL 醋酸乙酯并混合均匀。

注:如果不制备校准溶液,可将内标和二异氰酸酯单体直接加入 50 mL 样品瓶中并加入 40 mL 乙酸乙酯,用(干燥无水的)隔垫瓶盖密封,就无需 5.7 和 5.8 步骤。

6 仪器设备

常用的实验室仪器设备和玻璃器皿,以及下列仪器设备。

- 6.1 分析天平;
- 6.2 锥形瓶,容量 50 mL,配有磨口玻璃塞,或容量为 50 mL 配有隔垫瓶盖密封的样品瓶;
- 6.3 单刻度移液管,容量 10 mL;
- 6.4 量筒,容量 25 mL;
- 6.5 单刻度容量瓶,容量 1 000 mL;
- 6.6 样品注射器,容量 2 μ L 或 10 μ L;
- 6.7 气相色谱仪,具有可更换的玻璃材质的衬管、氢火焰离子检测器和积分仪。

7 取样

按 GB/T 3186 的规定取受试产品的代表性样品。将样品储存于低温、干燥处及暗处。

若样品储存条件不适当,特别是在高温下会发生反应,从而改变某些异氰酸酯树脂中异氰酸酯单体的含量。为了尽量防止这些反应发生,样品必须储存在低温、暗处。然而,在打开容器之前必须将样品调节至室温,以防大气中的湿气进入样品与其反应,由此改变异氰酸酯单体的含量。如有任何疑问,就应废弃已长期储存的标准物质或样品。

8 测试步骤

8.1 操作条件

在下面各示例中所列的试验条件是推荐的合适条件。也可采用相当或优于所列条件的色谱柱和试验条件。

对于进样口和色谱柱规定的温度取决于受试的多异氰酸酯树脂的热稳定性。许多多异氰酸酯树脂中的二异氰酸酯单体含量,例如带有缩二脲结构的那些树脂,在高温时会发生变化。在这种情况下,应采用示例中规定的温度。玻璃材质的衬管应根据需要进行清洗和更换,至少每天工作开始时应这样做。

8.1.1 示例:六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)

色谱柱: 石英毛细管,长 15 m,内径 0.32 mm
 柱填料: 苯基甲基硅酮树脂(OV[®]1701),膜厚 0.25 μm
 温度: 进样口 125 °C
 柱温 130 °C
 检测器 250 °C

载气: 氮气
 柱前压 约 100 kPa
 柱流速 约 4 mL/min
 分流 约 60 mL/min
 检测器燃气: 氢气 约 35 mL/min
 空气 约 400 mL/min
 吹扫: 氮气 约 25 mL/min

进样量: 约 1 μL
 保留时间: 十四烷(内标) 1.82 min
 TDI(2,4-) 2.62 min
 HDI 3.52 min

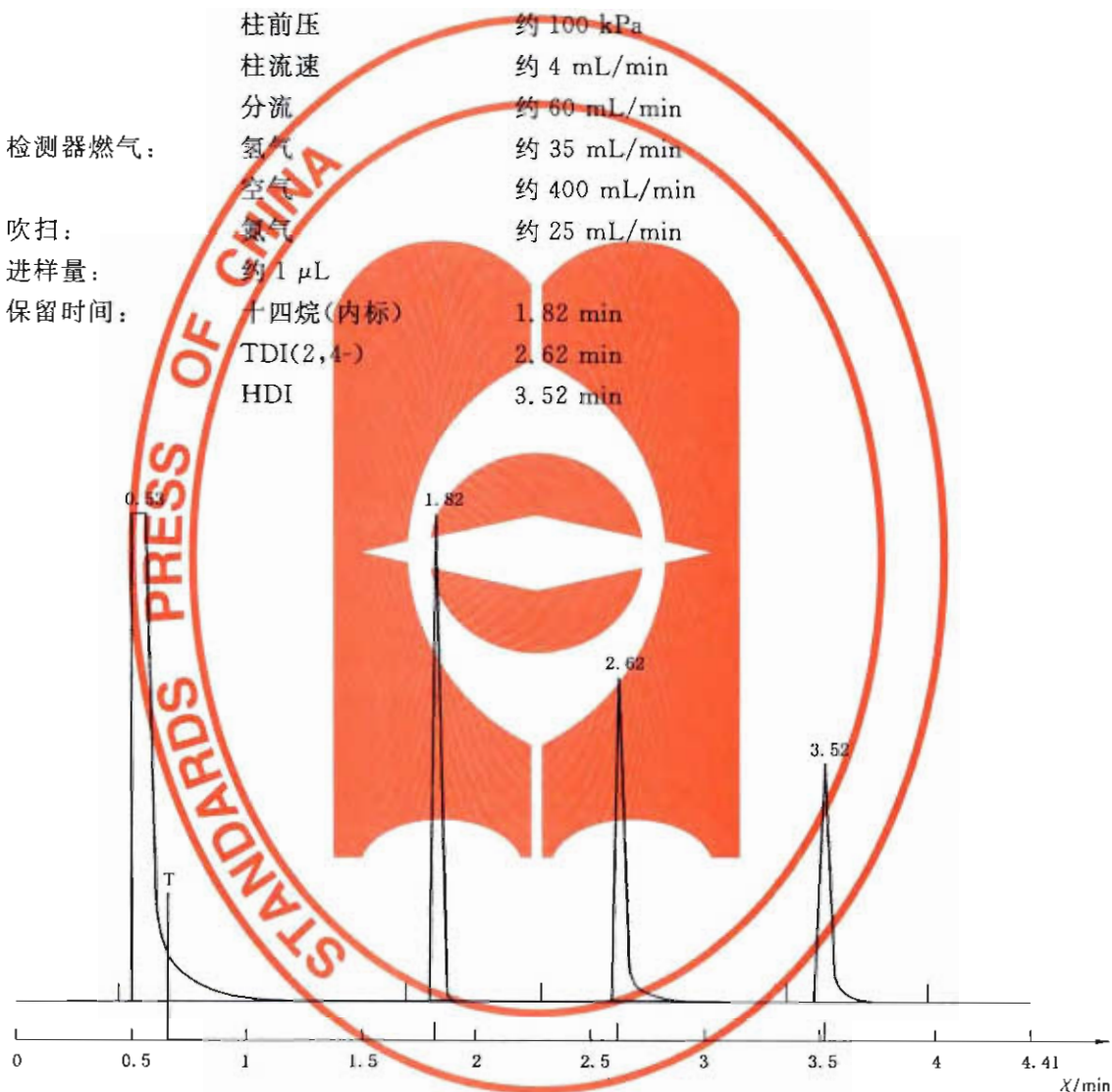


图 1 六亚甲基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯的气相色谱图

8.1.2 示例:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(例 1)

色谱柱: 石英毛细管,长 15 m,内径 0.32 mm
 柱填料: 苯基甲基聚硅氧烷树脂(OV[®]1701),膜厚 0.25 μm。
 温度: 进样口 160 °C
 柱温 140 °C
 检测器 250 °C

载气:	氦气	
	柱前压	约 120 kPa
	柱流速	约 6 mL/min
	分流	约 60 mL/min
检测器燃气:	氢气	约 35 mL/min
	空气	约 400 mL/min
吹扫:	氮气	约 25 mL/min
进样量:	约 1 μ L	
保留时间:	IPDI I	1.89 min
	IPDI II	2.08 min
	蒎(内标)	3.74 min

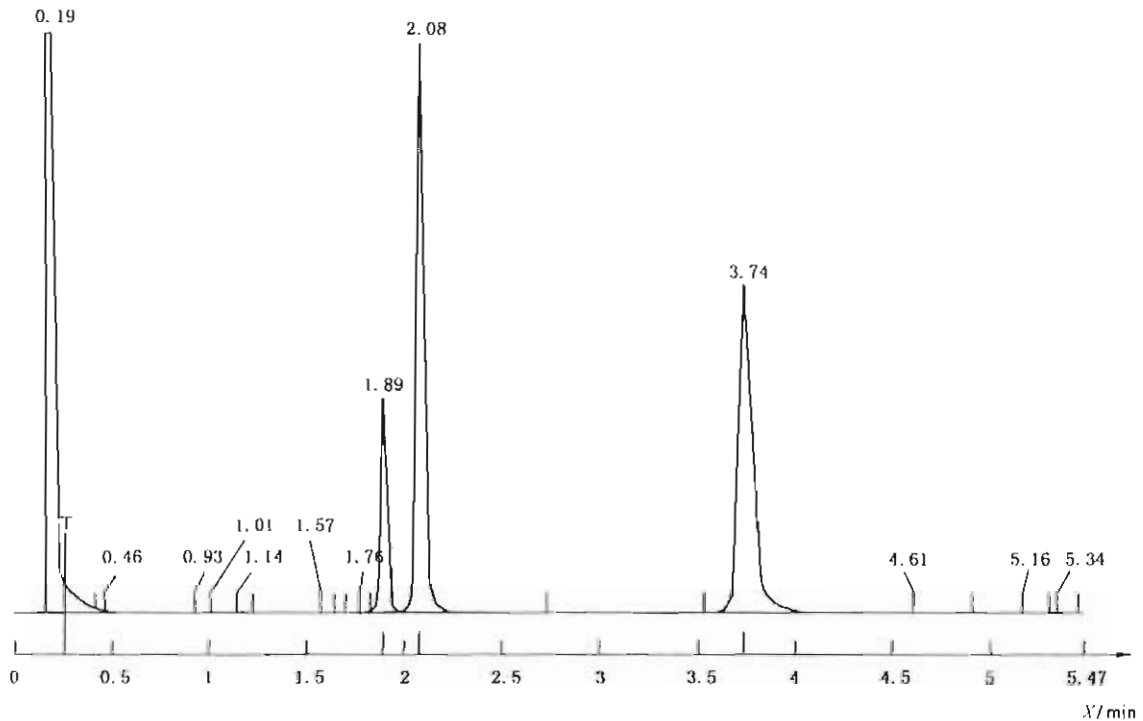
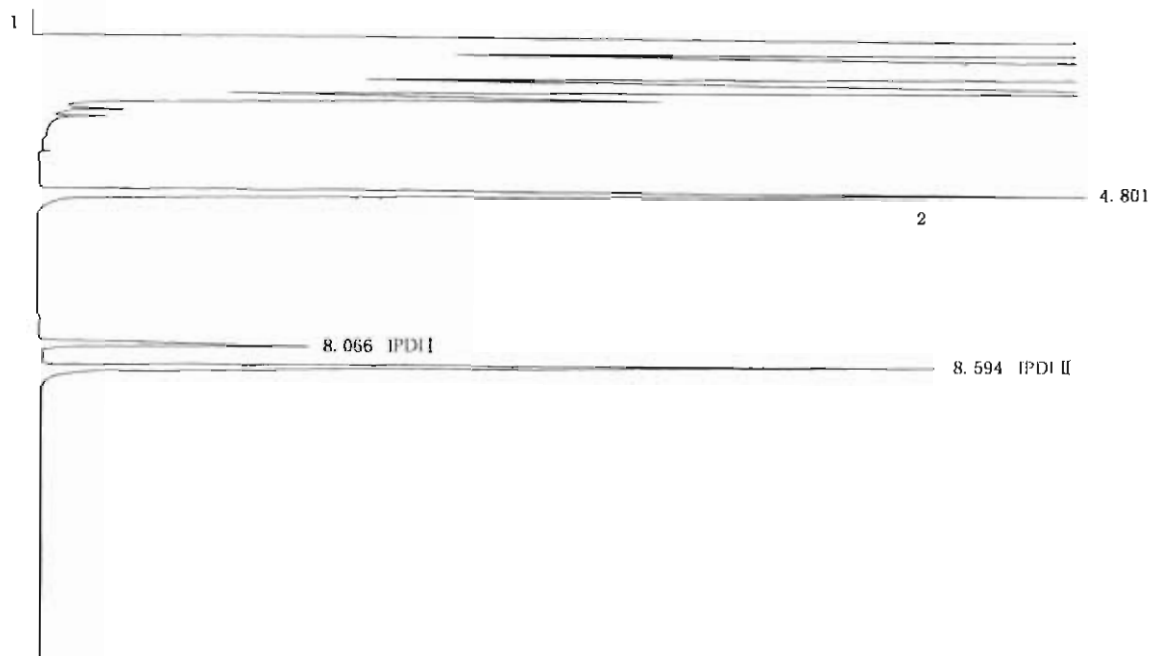


图 2 异佛尔酮二异氰酸酯的气相色谱图(例 1)

8.1.3 示例:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(例 2)

色谱柱:	石英毛细管,长 30 m,内径 0.25 mm
柱填料:	SE-51 FS
温度:	进样口 200 $^{\circ}$ C
	柱温 140 $^{\circ}$ C 0 min,以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C
	检测器 250 $^{\circ}$ C
载气:	氦气
	柱前压 约 150 kPa
	分流比 1 : 200
检测器燃气:	氢气 约 35 mL/min
	空气 约 300 mL/min

进样量: 0.8 μL
 运行时间: 约 10 min
 保留时间: 十四烷(内标) 4.801 min
 IPDI I 8.066 min
 IPDI II 8.594 min



1—开始;
 2—内标。

图3 异佛尔酮二异氰酸酯的气相色谱图(例2)

8.1.4 示例:二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)

色谱柱: 石英毛细管,长 15 m,内径 0.32 mm
 柱填料: 苯基甲基硅酮树脂(OV[®]1701),膜厚 0.25 μm 。
 温度: 进样口 200 $^{\circ}\text{C}$
 柱温 160 $^{\circ}\text{C}$
 检测器 250 $^{\circ}\text{C}$
 载气: 氮气或氢气
 柱前压 约 200 kPa
 柱流速 约 12 mL/min
 分流 约 60 mL/min
 检测器燃气: 氢气 约 35 mL/min
 空气 约 400 mL/min
 吹扫: 氮气 约 25 mL/min
 进样量: 约 1 μL
 保留时间: 蒎(内标) 1.12 min
 MDI(2,2-) 2.23 min
 MDI(2,4-) 2.93 min
 MDI(4,4-) 4.13 min

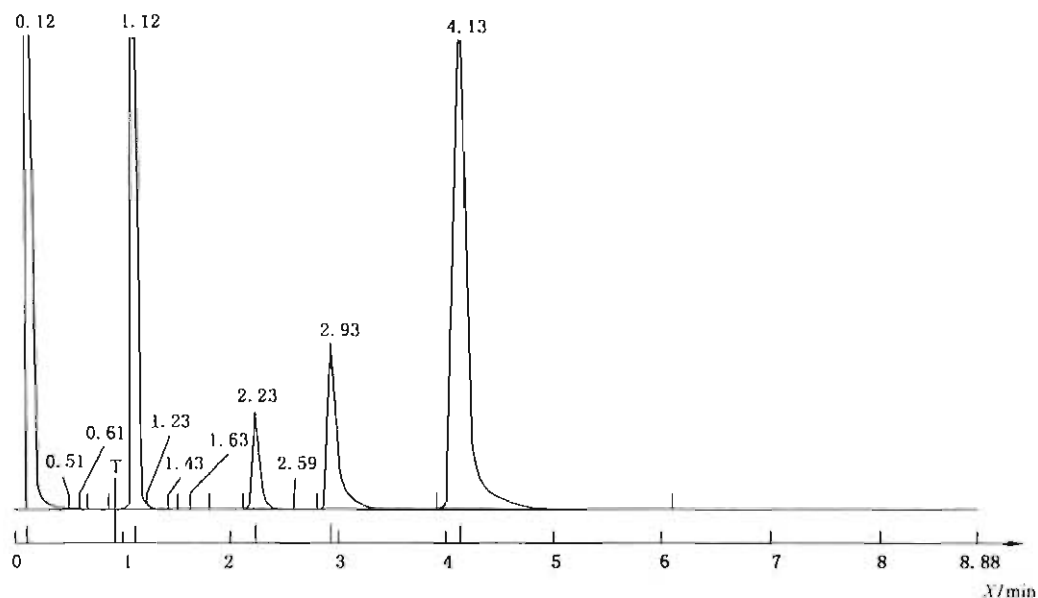


图 4 二苯基甲烷二异氰酸酯的气相色谱图

8.2 色谱柱条件

每次分析之前,重复注入校准溶液,直至测定的二异氰酸酯单体的峰面积与内标物的峰面积的比值恒定,使色谱柱处于最佳状态。

在调节分离柱时应经常注入校准溶液,直至峰面积比值恒定。然而,循环式试验已表明在注入五次校准溶液后即可得到一个近似的恒定值。

选择合适的载气流速、柱填料和柱长,以使运行时间不超过 10 min。

8.3 气相色谱测定

相对校正因子的测定,按照 8.1 中规定的色谱条件,注入 1 μL 校准溶液,至少注入二次。

试样的称样量取决于预期的二异氰酸酯含量(见表 1)。

表 1

预计的二异氰酸酯含量/%(质量分数)	试样的称样量/g
≤ 0.5	2
>0.5 但 ≤ 1	1
>1 但 ≤ 2	0.5
>2 但 ≤ 4	0.2
>4	0.1

称取试样,准确至 0.1 mg(质量 m_0),置于锥形瓶(6.2)中,用移液管(6.3)移取 10 mL 内标溶液(5.7)⁴⁾。加入约 25 mL 的乙酸乙酯,密封锥形瓶并充分摇晃使样品溶解。

注:试样也可以称准至 0.1 mg,置入配有隔膜密封的 50 mL 样品瓶中。在样品瓶中加入约 (15 ± 0.1) mg 的内标物,用 40 mL 的乙酸乙酯稀释溶解样品。

取 1 μL 这种溶液(试验溶液)进行气相色谱分析。

每次测定应遵循下列顺序:

- 注入校准溶液至少二次;
- 注入试验溶液二次。

4) 称取约 15 mg 准确至 ± 0.1 mg 的内标能用来代替内标溶液。

9 结果的表示

9.1 相对校正因子的测定

对每一次的校正色谱图,用式(1)计算相对校正因子 f :

$$f = \frac{m_{DI} \times A_{SI}}{m_{SI} \times A_{DI}} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_{SI} ——内标溶液中(5.7)内标物(十四烷或葱)的质量;

m_{DI} ——标准溶液(5.8)中二异氰酸酯单体的质量;

A_{DI} ——标准溶液中二异氰酸酯单体的峰面积;

A_{SI} ——内标物的峰面积。

9.2 二异氰酸酯单体含量的计算

用式(2)按峰面积计算二异氰酸酯单体的含量 w_{DI} :

$$w_{DI} = \frac{m_1 \times A_2 \times f}{m_2 \times A_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——试验溶液中内标物的质量;

m_2 ——试样的质量;

A_2 ——试验溶液中二异氰酸酯单体的峰面积;

A_1 ——试验溶液中内标物的峰面积。

计算两次测定结果的平均值,该平均值是每次测定值通过相对校正因子平均值校正后计算所得。

检出限:在 8.1 规定的条件下为 0.01%(质量分数)的二异氰酸酯单体。

10 精密度

在二异氰酸酯单体含量为(0.50±0.05)%(质量分数)时的精密度。

10.1 重复性(r)

同一操作者在同一实验室用标准的试验方法,对同一样品在短时间内得到的两个单一试验结果(每个结果均为两个试样的平均值)之间的绝对差低于 0.02%,可预计其置信度为 95%。

10.2 再现性(R)

不同操作者在不同实验室用标准的试验方法,对同一样品测得的两个试验结果。(每个结果均为两个试样的平均值)之间的绝对差低于 0.05%,可预计其置信度为 95%。

11 试验报告

试验报告应至少包括下列内容

- a) 识别受试产品所必需的全部细节;
- b) 注明本标准编号;
- c) 二异氰酸酯单体含量的单个值和平均值(9.2 中说明);
- d) 与规定方法的任何不同之处;
- e) 试验日期。

中华人民共和国
国家标准
色漆和清漆用漆基 异氰酸酯树脂中
二异氰酸酯单体的测定
GB/T 18446—2009/ISO 10283:2007

*
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 17 千字
2009年10月第一版 2009年10月第一次印刷

*
书号: 155066·1-38623 定价 16.00 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 18446-2009

打印日期: 2009年11月10日