



中华人民共和国国家标准

GB/T 13941—2015
代替 GB/T 13941—1992

二苯基甲烷二异氰酸酯

Diphenylmethane diisocyanate

2015-12-31 发布

2016-06-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13941—1992《二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯》，与 GB/T 13941—1992 相比主要变化如下：

- 标准名称修改为二苯基甲烷二异氰酸酯；
- 增加了分类(见第 3 章)；
- 增加了 MDI-50 牌号的要求(见第 4 章)；
- 取消了合格品、一级品和优等品(1992 年版 3.1)；
- 增加外观、2,4'-MDI 含量、4,4'-MDI 含量的要求(见第 4 章中表 2)；
- 凝固点改为结晶点(见第 4 章中表 2,1992 年版 3.1)；
- MDI-100 环己烷不溶物降低为 0.2%(见第 4 章中表 2,1992 年版 3.1)；
- 色度测定方法由 GB/T 3143—1982 改为 GB/T 605—2006(见 5.2,1992 年版 4.1)；
- MDI 含量的测定方法由化学滴定法改为毛细管气相色谱法(见附录 A)；
- 环己烷不溶物的测定方法增加了滤膜法(见附录 C)；
- MDI-100 劣化试验改为型式检验项目(见 6.2,1992 年版 5.4)；
- 延长了固体 MDI-100 产品保质期(见 7.4, 1992 年版 6.4)；
- 增加了液体 MDI-100 和 MDI-50 的保质期(见 7.4)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会聚氨酯塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 8)归口。

本标准负责起草单位：万华化学集团股份有限公司。

本标准参加起草单位：黎明化工研究设计院有限责任公司、甘肃银光聚银化工有限公司、山东一诺威新材料有限公司、浙江华峰新材料股份有限公司。

本标准主要起草人：陈毅峰、孔瑞芳、毛志红、邹淑珍、徐业峰、孟柱、金美金、史淑慧。

本标准于 1992 年 12 月首次发布，本次为第一次修订。



二苯基甲烷二异氰酸酯

1 范围

本标准规定了二苯基甲烷二异氰酸酯(以下简称 MDI)的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于苯胺经缩合、光气化、分离、精馏制得的 MDI。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 605—2006 化学试剂 色度测定通用方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 7533 有机化工产品结晶点的测定方法

GB/T 12009.2 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第2部分:水解氯的测定

3 分类

根据 MDI 产品中 4,4'-MDI 含量分为 MDI-100、MDI-50 两个牌号,用途见表 1。

表 1 MDI 产品牌号及用途

牌号	主要指标	用 途
MDI-100	4,4'-MDI 含量 $\geq 97.0\%$	广泛应用于微孔弹性体、热塑性弹性体、浇铸型弹性体、人造革、合成革、胶粘剂、涂料、密封剂等的制造
MDI-50	4,4'-MDI 含量为 44.5%~49.0%	可广泛应用于高回弹泡沫、半硬泡和微孔弹性体的生产,还广泛应用于弹性体、粘合剂、涂料和密封胶的生产

4 要求

MDI 技术指标应符合表 2 中规定。

表 2 MDI 技术指标

检 验 项 目		技术指标	
		MDI-100	MDI-50
外观		固体为白色至浅黄绿色晶体；液体为透明液体,无机械杂质	无色至粉色液体
色度/黑曾单位		≤ 30	≤ 50
MDI 含量/ %		≥ 99.6	≥ 99.6
2, 4'-MDI 含量/ %		≤ 2.0	50.0~54.0
4, 4'-MDI 含量/ %		≥ 97.0	44.5~49.0
结晶点/℃		≥ 38.1	≤ 15.0
水解氯含量/ %		≤ 0.003	≤ 0.005
环己烷不溶物/ %		≤ 0.2	≤ 0.2
劣化试验	色度/黑曾单位	≤ 50	—
	环己烷不溶物/ %	≤ 1.65	—
注：MDI 含量包括 4,4'-MDI、2,4'-MDI、2,2'-MDI 含量之和。			

5 试验方法

5.1 外观

目测法。

5.2 色度的测定

按 6.3.2 取好的 MDI-100 试样置于 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 油浴中,浸到试样瓶的肩部,在 60 min 内使试样全部熔融,按 GB/T 605—2006 中规定的方法进行。

按 6.3.2 取好的 MDI-50 试样,按 GB/T 605—2006 中规定的方法进行。

5.3 MDI 含量的测定

按附录 A 规定的方法进行。

5.4 2, 4'-MDI 含量、4, 4'-MDI 含量的测定

按附录 A 规定的方法进行。

5.5 结晶点的测定

按 GB/T 7533 中规定的方法进行。

5.6 水解氯含量的测定

按 GB/T 12009.2 中规定的方法进行。该方法的检出限为 0.001 0%,如果测定结果小于 0.001 0%,分析结果为 $\leq 0.001 0\%$,不报告具体数值。

5.7 环己烷不溶物的测定

产品在保质期内按附录 B 的方法进行测定；产品包装前在线取样时按附录 C 或附录 B 的方法进行测定。如果发生质量争议，附录 B 为仲裁方法。

5.8 劣化试验

按附录 D 中规定的方法进行试验。

6 检验规则

6.1 检验分类

本标准检验为型式检验和出厂检验。型式检验项目和出厂检验项目见表 3。

表 3 检验项目表

检验项目	出厂检验	型式检验	要求章条号	检验方法章条号
外观	●	●	4	5.1
色度	●	●		5.2
MDI 含量	●	●		5.3
2, 4'-MDI 含量	●	●		5.4
4, 4'-MDI 含量	●	●		5.4
结晶点	●	●		5.5
水解氯含量	●	●		5.6
环己烷不溶物	●	●		5.7
劣化试验	—	●		5.8
注：●为检验项目；—为不检项目。				

6.2 型式检验

有下列情况之一时，应进行型式检验：

- 新产品的试制、定型、鉴定或者产品转厂生产时；
- 正常生产后，结构、材料、工艺有较大改变时；
- 产品停产一个月，恢复生产时；
- 正常生产时，每三个月进行一次检验；
- 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时。

6.3 出厂检验

6.3.1 批

在同一条生产线和相同生产工艺条件下，生产的产品以每一包装罐为一批，每批不大于 500 t。

6.3.2 取样

按 GB/T 6678、GB/T 6679 和 GB/T 6680 中规定的方法进行，生产厂可在生产线上取样，每批产



品取样量不应少于 1 kg。

6.4 判定规则和复验规则

检验结果均符合本标准要求即为合格。检验结果若有一项不符合本标准要求时,应重新从该批产品两倍的包装件中取样,对不合格项目进行复验,重新检验的结果即使只有一项不符合本标准要求,则整批产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

每批产品应有质量检验报告单,每一包装件上应有清晰、牢固的标志,标明产品名称、批号、净含量、生产日期、保质期、合格证以及生产厂名、本标准编号和防湿、防晒的标志,并标明产品的注意事项、安全事项以及泄漏洒落处理。

7.2 包装

产品包装分桶装和罐装,在包装前需在容器内充干燥氮气密封包装。

7.3 运输

产品在运输过程中,应注意防湿、防晒,并保持其温度与贮存温度一致。

7.4 贮存

7.4.1 固体 MDI-100 应贮存在干燥、密封容器中,贮存温度在 0℃ 以下,产品保质期为三个月;在 -15℃ 以下贮存,产品保质期为六个月。

7.4.2 液体 MDI-100 应贮存在干燥、密封容器中,贮存温度为 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$,产品保质期为 10 d。

7.4.3 MDI-50 产品应贮存在干燥、密封容器中,贮存温度在 25℃~35℃ 范围内,保质期为 3 个月。

7.4.4 产品超过保质期,可按本标准进行复检,如符合本标准规定,仍可使用。



附 录 A
(规范性附录)
MDI 含量的测定

A.1 方法提要

本方法采用毛细管气相色谱法分离, FID 检测器检测, 以面积百分率法定量测定 MDI 异构体中 2,2'-MDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI 的含量。

A.2 试剂

1,2-二氯乙烷:分析纯。

A.3 仪器和器具

A.3.1 气相色谱仪:带有分流装置的毛细管进样口和 FID 检测器及气相色谱工作站。

A.3.2 毛细管色谱柱:固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷, 规格 $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 或类似的毛细管色谱柱。

A.3.3 微量注射器:10 μL 。

A.3.4 具塞三角瓶:50 mL。

A.3.5 移液管:10 mL。

A.4 色谱条件



A.4.1 载气:经净化和干燥的高纯氮气(纯度在 99.999% 以上)。

A.4.2 燃烧气:氢气(纯度在 99.999% 以上), 流速 30 mL/min。

A.4.3 助燃气:净化后干燥的空气, 流速 400 mL/min。

A.4.4 柱流量:1.5 mL/min, 分流比 10 : 1。

A.4.5 柱箱温度:采用程序升温, 210 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.33 min。

A.4.6 进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.4.7 检测器温度:270 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.5 测定步骤

A.5.1 试样溶液的制备

称取约 1 g 试样, 准确至 0.1 mg, 置于具塞三角瓶中, 准确加入 1,2-二氯乙烷 10 mL, 摇匀, 完全溶解后备用。

A.5.2 测定

接通载气, 打开气相色谱仪电源和电脑, 待仪器通过自检后连接色谱工作站, 按 A.4 中的色谱条件

设定仪器的参数。待色谱各参数达到后,用微量注射器抽取 A5.1 中的试样溶液 0.6 μL 注入气相色谱仪。出峰顺序按 2,2'-MDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI 检出。

A.6 结果计算

利用色谱工作站进行数据处理,试样中 2,2'-MDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI 含量按面积百分率法(A/A)计算,数值以%表示。

MDI 含量为 2,2'-MDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI 含量之和,按式(A.1)计算:

$$\text{MDI 含量}(A/A) = 2,2'\text{-MDI 含量}(A/A) + 2,4'\text{-MDI 含量}(A/A) + 4,4'\text{-MDI 含量}(A/A) \quad \cdots (A.1)$$

式中:

A/A——气相色谱法面积百分率,以%表示。

两次平行测定结果之差应不大于 0.02%,取其算术平均值为分析结果。

附录 B

(规范性附录)

环己烷不溶物的测定——砂芯漏斗抽滤法

B.1 方法提要

MDI 中有少量的二聚体和脲,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。

B.2 试剂

环己烷:分析纯,用 4A 分子筛脱水后使用。

B.3 仪器

B.3.1 恒温水浴(带磁力搅拌器):(30±2)℃。

B.3.2 抽滤装置。

B.3.3 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。

B.3.4 真空干燥箱:温度能达到 50℃,真空度能达到 6.7 kPa。

B.3.5 具塞三角瓶:300 mL。

B.3.6 量筒:200 mL。

B.3.7 干燥器:内装硅胶。

B.4 分析步骤

B.4.1 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 预先恒温至 (30±2)℃ 的环己烷。

B.4.2 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。

B.4.3 用已经干燥并恒重(精确至 0.000 1 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。用室温环己烷冲三次过滤完的三角瓶,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。

B.4.4 取下过滤器,置于真空干燥箱中,在 50℃、6.7 kPa 真空度条件下干燥 1 h,取出放入干燥器中冷却至室温,称量,精确至 0.000 1 g。

B.5 结果计算

环己烷不溶物含量以质量分数 w_1 计,数值以 % 表示,按式(B.1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

m_1 ——玻璃过滤器和环己烷不溶物的质量的数值，单位为克(g)；

m_0 ——玻璃过滤器的质量的数值，单位为克(g)；

m ——试样的质量的数值，单位为克(g)。

平行测定结果的相对误差应不大于 20%，结果以其算术平均值表示。

附 录 C
(规范性附录)

环己烷不溶物的测定——滤膜法

C.1 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。

C.2 试剂

环己烷:分析纯。

C.3 仪器

C.3.1 恒温水浴(带磁力搅拌器): $(30\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

C.3.2 抽滤装置。

C.3.3 过滤装置。

C.3.4 滤膜:聚四氟乙烯, $\phi=47\text{ mm}$,孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

C.3.5 真空干燥箱:温度能达到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空度能达到 6.7 kPa 。

C.3.6 具塞三角瓶:300 mL。

C.3.7 量筒:250 mL。

C.3.8 干燥器:内装变色硅胶。

C.3.9 铝箔锡纸杯。

C.4 分析步骤

C.4.1 滤膜和铝箔锡纸杯的前处理

C.4.1.1 先将洗干净的铝箔锡纸杯放入 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 6.7 kPa 真空度条件下的真空干燥箱内干燥至恒重,放在干燥器内备用。

C.4.1.2 将滤膜放在已干燥恒重的铝箔锡纸杯内,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 6.7 kPa 真空度条件下的真空干燥箱内干燥 30 min,取出,放在干燥器内冷却至室温,备用。

C.4.2 试样分析

C.4.2.1 称取试样约 10 g,精确至 0.01 g,放入洁净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。

C.4.2.2 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静置 10 min。

C.4.2.3 将 C.4.1.2 滤膜放在 C.4.1.1 的铝箔锡纸杯内,称重,将滤膜取出,放在过滤装置的砂芯上,将滤膜展平,用环己烷湿润,然后安装好过滤装置。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。用室温环己烷冲洗过滤完的三角瓶三次,每次 10 mL,冲洗液全部移入过滤装置中;冲

洗过滤装置三次,每次 10 mL;然后再围绕过滤装置外壁连接处转圈冲洗一次。

C.4.2.4 取下滤膜,将滤膜放在铝箔锡纸杯内,置于干燥箱中,在 50 ℃、6.7 kPa 真空度条件下的真空干燥箱内干燥 30 min,取出放入干燥器中冷却至室温,称量,精确至 0.000 1 g。

C.5 结果计算

环己烷不溶物的含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(C.1)计算。

$$w_2 = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

m_2 ——滤膜和铝箔锡纸杯和环己烷不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——滤膜和铝箔锡纸杯的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

平行测定结果的相对误差应不大于 20%,结果以其算术平均值表示。



附 录 D
(规范性附录)
劣化试验

D.1 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。

D.2 方法提要

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

D.3 仪器

D.3.1 恒温油浴:(110 ± 1)℃。



D.3.2 比色管:100 mL。

D.4 试验条件

D.4.1 试验温度:(110 ± 1)℃。

D.4.2 试验时间:4 h。

D.5 试样的劣化试验

将 100 mL 液体试样,置于清洁干燥的比色管中,冲入氮气迅速密封,然后放入(110 ± 1)℃的恒温油浴中,恒温 4 h 后取出,测定色度和环己烷不溶物。

D.6 劣化试验后色度的测定

按 GB/T 605—2006 中规定的方法进行。

D.7 劣化试验后环己烷不溶物的测定

将测定色度后的试样,按附录 B 中规定的方法进行。
