

前 言

本标准是对 ZB G31 002—1988《制革用丙烯酸树脂乳液测试方法》的修定版,根据国家有关标准编写规定,取消了原标准中“取样”一章,并对原标准中不适合技术和经济发展的内容进行了修改。

本标准从生效之日起,同时代替 ZB G 31002—1988。

本标准由中国轻工总会质量标准部提出。

本标准由全国毛皮制革标准化中心归口。

本标准起草单位:中国皮革工业研究所、北京市皮革工业研究所、北京皮革公司化工厂。

本标准主要起草人:杨建军、王淑萍、陈继和。

制革用丙烯酸树脂乳液测试方法

1 范围

本标准规定了制革用丙烯酸树脂乳液的测试方法。

本标准适用于以丙烯酸酯单体为基础,经乳液聚合反应制成的阴离子型乳状液。丙烯酸树脂乳液主要用途是制作各种面革、服装革、手套革等的涂饰剂或填充剂。

2 测试通则

2.1 进行测试时,必须把样品摇匀后取试样。

2.2 各测试项目,应同时取两份试样(除丙烯酸树脂薄膜的各测试项目外)进行平行试验。

2.3 在测试丙烯酸树脂薄膜时:

a) 测定抗张强度、断裂伸长率和永久变形时,断裂点在标线外其结果作废;

b) 每组试样不少于5个,计算时试样个数不少于原试样60%才能取其算术平均值;

c) 计算结果误差不超过±10%,否则重新取样复测。

2.4 各项测试的分析结果,都应保留一位小数。

2.5 平行试验结果的误差,在允许误差范围内时,取其算术平均值做为测试结果,超过时应另取试样重新测试。

3 测试方法

3.1 外观

用目测法观察乳液有无杂质,有无凝聚物。

3.2 总固体的测定

3.2.1 仪器

a) 磨口带盖平底称量瓶:40mm×25mm;

b) 电热恒温烘箱:0~200℃;

c) 分析天平:感量0.0001g;

d) 干燥器。

3.2.2 步骤

称取1~2g试样(准确至0.0002g)于已烘至恒重的称量瓶内,置于(105±2)℃恒温箱中烘干4h,取出称量瓶,将盖盖好,放在干燥器内冷却30min称重,复烘30min后冷却,称重直至恒重。

3.2.3 计算

$$X = \frac{B-A}{W} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: X——总固体含量, %;

A——空称量瓶质量, g;

B——称量瓶和干燥物质量, g;

W ——试样质量, g。

3.2.4 误差

两次平行试验结果, 误差不大于 0.3%。

3.3 pH 值的测定

3.3.1 仪器

pH 计具有玻璃电极, 测量范围 pH 值 0~14, 刻度 0.1pH 值。

3.3.2 步骤

量取 30mL 试样于 50mL 烧杯中, 在 pH 计上进行测定。

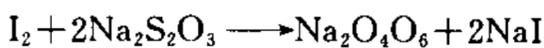
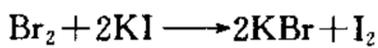
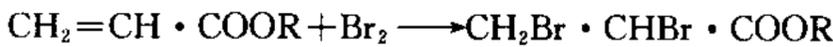
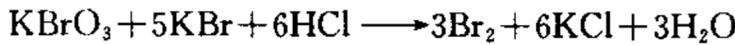
3.3.3 误差

两次平行试验结果, 误差不大于 0.1。

3.4 溴值的测定

3.4.1 原理

本方法是以溴酸钾-溴化钾测定单体中双键为基础。溴酸钾在下列反应中所析出的溴能迅速地在双键的位置上起加成反应, 过量的溴再与碘化钾作用, 最后以硫代硫酸钠滴定被析出的碘。



3.4.2 仪器

- a) 具塞磨口三角瓶: 250mL;
- b) 吸液管: 25mL。

3.4.3 试剂

- a) 0.01mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液

制备方法: 称取 12.5g 溴化钾和 1.5g 溴酸钾于 200mL 烧杯中, 加适量蒸馏水溶解并移入 1000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度, 摇匀;

- b) 十二烷基硫酸钠: 5%;
- c) 碘化钾溶液: 10%;
- d) 盐酸溶液: 1: 1;
- e) 淀粉溶液: 1% (新配制的或配成后加入少许碘化汞);
- f) 硫代硫酸钠: 0.05mol/L 标准溶液

制备方法: 在粗天平上称取约 25g 的硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 置于 500mL 烧杯中, 加 400mL 刚煮沸过并已冷却至室温的蒸馏水, 完全溶解后加入 0.05g 碳酸钠 (防止溶液分解) 及 0.01g 碘化汞 (防止发霉), 然后转入 1000mL 容量瓶, 并用刚煮沸过的蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 静置过夜或更久 (8~14 天), 再进行标定与应用。

标定方法: 精确称取在 105℃ 烘干过的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.10~0.12g, 加入 30mL 蒸馏水使其溶解, 加 5mL 浓盐酸及 15% 的碘化钾溶液 10mL, 充分混合稀释至 200mL, 用制备的硫代硫酸钠操作溶液滴定到呈淡黄绿色 (稻草色), 然后加入 0.05% 淀粉溶液 5mL, 继续滴定到淡蓝色消失而变成为三价铬离子的绿色为止。

浓度计算:

$$c = \frac{G}{V \times 0.04904} \dots\dots\dots (2)$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

G ——重铬酸钾的质量, g;

V ——消耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

0.049 04—— $\frac{1}{6000}$ 重铬酸钾的摩尔质量。

3.4.4 步骤

称取 0.4~0.6g 试样(准确至 0.0002g)于已装有 5%十二烷基硫酸钠溶液 60mL 的 250mL 具塞磨口三角瓶中,摇匀,用吸液管加入 0.01mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液 25mL,沿瓶壁慢慢加入 1:1 盐酸溶液 10mL,将瓶塞塞紧,摇匀,加碘化钾溶液封口。放置暗处 30min,加 10%碘化钾溶液 10mL,立即用 0.05mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定,将近终点时再加入淀粉指示剂 2mL,然后继续滴定至蓝色完全消失为终点。同时做一空白试验。

3.4.5 计算

$$X = \frac{(V_0 - V) \times c \times 79.9}{1000 \times W} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: X ——溴值, %;

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液, mL;

V ——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

W ——试样质量, g;

79.9——每摩尔溴的克数。

3.4.6 误差

两次平行试验结果误差不大于 0.1。

3.5 热稳定性的测定

3.5.1 原理

本方法是使乳液在一定温度一定时间受热后,视其乳液颗粒增加情况来表示热稳定性。

3.5.2 仪器

a) 电热恒温烘干箱: 0~200℃;

b) 电动离心机: 3500r/min;

c) 广口瓶: 100mL;

d) 玻璃离心管: 10mL。

3.5.3 步骤

取 50mL 试样装在广口瓶中,将盖封严,放置于已调节到(60±1)℃的恒温烘干箱内,连续 120h,取出,冷却至室温,观察,有如下两种情况:

a) 在广口瓶中有明显沉淀物为无热稳定性;

b) 在广口瓶中无明显沉淀物的,分别取受热试样和原试样各 10mL,以转速为 3500r/min,经 10min 离心沉降,停机取出,对比两样品沉淀量,有明显增加者为无热稳定性,无明显增加者为有热稳定性。

3.6 化学稳定性的测定

3.6.1 试剂

a) 5%氢氧化铵溶液;

b) 5%甲醛溶液;

c) 3%硫酸钠溶液。

3.6.2 步骤

3.6.2.1 对 5%氢氧化铵溶液稳定性

取 10mL 试样于 50mL 烧杯中,加入 5%氢氧化铵溶液 2mL,搅拌均匀,放置 10min,观察,有凝聚现象为破乳,无凝聚现象为不破乳。

3.6.2.2 对5%甲醛溶液稳定性

取10mL试样于50mL烧杯中,加入5%甲醛溶液2mL,搅拌均匀,放置10min,观察,有凝聚现象为破乳,无凝聚现象为不破乳。

3.6.2.3 对3%硫酸钠溶液稳定性

取10mL试样于50mL烧杯中,加入3%硫酸钠溶液2mL,搅拌均匀,放置10min,观察,有凝聚现象为破乳,无凝聚现象为不破乳。

3.7 制膜

3.7.1 设备

- a) 可调水平台(水磨石或玻璃板):面积 600mm×400mm;
- b) 水平尺;
- c) 膜板(喷聚四氟乙烯膜的玻璃平板):面积 240mm×130mm;
- d) 玻璃棒;
- e) 红外线灯:250W;
- f) 单项调压器:容量 1kVA;
- g) 温度计:分度值为 1℃。

3.7.2 步骤

用水平尺将可调水平台调至水平,将洗净后的膜板置于水平台上。将丙烯酸树脂乳液稀释到固含量约为24%后,称取80~85g,倒在膜板上,用玻璃棒将乳液平推至膜板边缘,使其分布均匀。用调压器调节红外线灯,使烘膜温度为约25℃,当乳液表面成膜后,使温度逐渐升高至40~45℃,直至薄膜透明继续干燥2h。待膜板冷却,在薄膜表面涂少许滑石粉,将膜轻轻取下,备用。

3.7.3 薄膜要求

3.7.3.1 薄膜应均匀平整,不应有气泡、波纹、皱纹、裂纹、损坏等缺陷。

3.7.3.2 薄膜厚度:0.3~0.6mm。

3.7.4 试样预处理

试样试验前应在温度为(20±2)℃,相对湿度为60%~70%放置4h,试验要求在此条件下进行。

3.8 薄膜抗张强度的测定

3.8.1 原理

抗张强度系试样在拉力机上被拉断时,单位截面积上所承受力的负荷数,以牛顿/毫米²表示。

3.8.2 设备

- a) 哑铃形裁刀(如图1、图2所示):尺寸必须符合表1要求;
- b) 500N 拉力机:速度必须均匀且能根据需要进行调节;
- c) 厚度仪

测量范围 0~10mm,分度值 0.01mm;

测量面直径(10±0.1)mm,压角总压力(100±5)g。

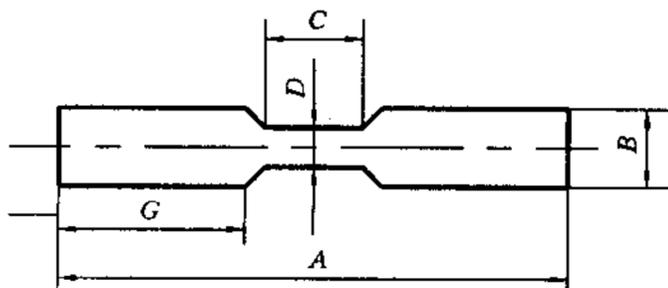


图1 哑铃形裁刀

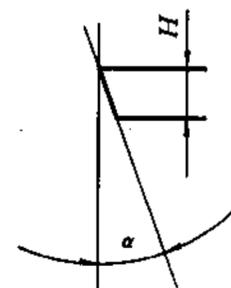


图2 裁刀刃口剖视

表1 哑铃形裁刀的外形尺寸

mm

代号	基本尺寸	允许偏差	代号	基本尺寸	允许偏差
A	80	—	G	23.8	—
B	15	—	H	0.5	—
C	15.0	±0.05	α	20°	±1
D	5.0	±0.05			

3.8.3 步骤

3.8.3.1 在制成的膜上,依次用哑铃形裁刀取试样5个,并编号。在试样中间印15mm距离平行标线,每条标线应与试样中心等距。

3.8.3.2 用厚度仪测量试样标线内的厚度,测量点应不少于3处,取其平均值。

3.8.3.3 将试样夹在拉力机上、下夹持器间,要垂直,拉伸速度为(500±50)mm/min,启动开关,记录断裂时负荷值。

3.8.4 计算

$$X = \frac{F}{S} \dots\dots\dots (4)$$

式中: X——试样抗张强度, N/mm²;

F——试样拉断时负荷值, N;

S——试样断点的横断面积, mm²。

3.9 薄膜断裂伸长率的测定

3.9.1 原理

断裂伸长率系试样在拉力机上被拉断时的伸长与原长度的比值,用百分率表示。

3.9.2 试样

断裂伸长率是在测定抗张强度的过程中测定,不必另外取样。

3.9.3 步骤

在测定抗张强度过程中,试样拉伸时,随时测量两个标线间距离,当试样断裂时,两个标线间距离为试样断裂时长度。

3.9.4 计算

$$X = \frac{L_1 - L}{L} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中: X——断裂伸长率, %;

L₁——试样断裂时标线间距离, mm;

L——原试样标线间距离, mm。

3.10 薄膜永久变形的测定

3.10.1 原理

将试样拉伸至断裂,再使其在自由状态下恢复一定时间后所剩余的变形。

3.10.2 试样

永久变形是在测定抗张强度过程中测定,不必另外取样。

3.10.3 步骤

在测定抗张强度过程中,记录断裂时长度,取下已断的试样放置3min,将试样断裂处吻合,用精度为0.5mm的量具测量其标线间的距离。

3.10.4 计算

$$Y = \frac{L_2 - L}{L_1 - L} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中：Y——永久变形，%；

L_1 ——试样断裂时标线间距离，mm；

L_2 ——试样断裂停放了 3min 后标线间距离，mm；

L ——原试样标线间距离，mm。

3.11 薄膜吸水率的测定

3.11.1 原理

试样在水中浸泡 2h 后的吸水量与试样原质量之比，用百分率表示（即为吸水率）。

3.11.2 仪器

a) 分析天平：感量 0.001g；

b) 裁刀： (40 ± 0.01) mm \times (40 ± 0.01) mm；

c) 培养皿：直径 120~140mm；

d) 玻璃球：直径 3~5mm。

3.11.3 步骤

用裁刀裁取试样 3 个，并编号，称取试样质量（准确至 0.001g）。将试样放入已装满蒸馏水的培养皿中（培养皿内放玻璃球）。在室温下经 2h 取出试样，用滤纸轻轻拭掉表面水分，并立即称量（准确至 0.001g）。

3.11.4 计算

$$Z = \frac{W_1 - W}{W} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中：Z——吸水率，%；

W_1 ——试样吸水后质量，g；

W ——试样质量，g。

注：每组试样不少于 3 个，计算时结果不少于 2 个，其误差不得超过 10%，否则重新取样复测。

3.12 薄膜脆化温度的测定

3.12.1 原理

脆化温度系试样在低温下经一定冲击力的作用，试样发生脆裂的最高温度。

3.12.2 设备

a) 裁刀： (100 ± 0.1) mm \times (10 ± 0.1) mm；

b) 低温箱：0~-40℃；

c) 冲击仪

圆形冲击锤：直径为 (30 ± 1) mm，质量为 (150 ± 1) g。

冲击锤距试样为 (200 ± 5) mm，冲击锤底面与仪器底面平行；

d) 低温温度计：分度值为 1℃。

3.12.3 步骤

3.12.3.1 将冲击仪放在低温箱中，使温度降到预定的温度并恒温 30min。

3.12.3.2 用裁刀取试样 5 个，用描图纸条支撑试样成圆套，固定在冲击仪的夹板上，并迅速放在已恒温的冲击仪平面上，经 10min 冷冻。

3.12.3.3 启动冲击仪使冲击锤以自由落体方式冲击试样圆形部位。

3.12.3.4 同一温度测定 5 个试样，其中有 3 个或 3 个以上脆裂，这一温度即为该试样的脆化温度。

注

1 每次冲击使用新试片，不得重复使用试片。

2 每组试样试验温度下降间隔为 (5 ± 1) ℃。

4 试验报告

- a) 说明是否按照本标准试验；
 - b) 试样编号、名称、牌号、试验项目、生产厂；
 - c) 试样预处理与否及其条件；
 - d) 试验条件；
 - e) 试验结果；
 - f) 试验人员及日期。
-