

中华人民共和国国家标准

GB/T 7193—2008
代替 GB/T 7193.1～7193.6—1987,部分代替 GB/T 8238—1987

不饱和聚酯树脂试验方法

Test methods for unsaturated polyester resins

(ISO 2554:1997, ISO 584:1982, NEQ)

2008-06-30 发布

2009-04-01 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

本标准对应于 ISO 2554:1997《塑料——不饱和聚酯树脂——羟值测定方法》(英文版)和 ISO 584:1982《塑料——不饱和聚酯树脂——80 ℃下反应活性测定方法(通用方法)》(英文版),与 ISO 2554:1997、ISO 584:1982 的一致性程度为非等效。其中,“羟值测定方法”与 ISO 2554:1997 完全相同,“80 ℃下反应活性测定方法”与 ISO 584:1982 完全相同。

本标准同时代替 GB/T 7193.1—1987《不饱和聚酯树脂 粘度测定方法》、GB/T 7193.2—1987《不饱和聚酯树脂 羟值测定方法》、GB/T 7193.3—1987《不饱和聚酯树脂 固体含量测定方法》、GB/T 7193.4—1987《不饱和聚酯树脂 80 ℃下反应活性测定方法》、GB/T 7193.5—1987《不饱和聚酯树脂 80 ℃热稳定性测定方法》、GB/T 7193.6—1987《不饱和聚酯树脂 25 ℃凝胶时间测定方法》和 GB/T 8238—1987《不饱和聚酯树脂液体和浇铸体折光率的测定》的液体部分。

本标准与 GB/T 7193.1—1987 相比主要变化如下:

- 删除原标准的附录 B;
- 增加了粘度试验原理(见 4.1.1)。

本标准与 GB/T 7193.2—1987 相比主要变化如下:

- 规定了氢氧化钾-甲醇标准溶液的浓度(GB/T 7193.2—1987 中的 3.5,本标准的 4.2.2.6);
- 不给出称取试样的范围(GB/T 7193.2—1987 中的 5.1,本标准的 4.2.4.1);
- 规定了正丁醇/甲苯混合液的用量(GB/T 7193.2—1987 中的 5.4,本标准的 4.2.4.5);
- 规定用于结果计算的 V_1 值是使溶液变蓝的那 1 滴以前所消耗的氢氧化钾-甲醇标准溶液的体积(GB/T 7193.2—1987 中的 5.4,本标准的 4.2.4.7)。

本标准与 GB/T 7193.3—1987 相比主要变化如下:

- 增加了固体含量的定义(见 3.4);
- 分析天平的感量由原来的 0.001 g 修改为 0.1 mg(GB/T 7193.3—1987 中的 4.1,本标准的 4.3.3.1)。

本标准与 GB/T 7193.4—1987 相比主要变化如下:

- 规定试剂过氧化苯甲酰-邻苯二甲酸二丁酯试验前配制(GB/T 7193.4—1987 中的 3.1、3.2、5.1.2,本标准的 4.4.2、4.4.4.1);
- 80 ℃凝胶时间测定方法不再单独列出(GB/T 7193.4—1987 中的 5.2)。

本标准与 GB/T 7193.6—1987 相比主要变化如下:

- 增加了凝胶时间的定义(见 3.6);
- 增加了 25 ℃粘胶时间试验原理(见 4.6.1);
- 删除了凝胶时间测定仪法和搅拌器法(GB/T 7193.6—1987 中的 3.1、3.2);
- 规定了促进剂、引发剂的种类和用量(GB/T 7193.6—1987 中的第 1 章,本标准的 4.6.2)。

本标准与 GB/T 8238—1987 相比主要变化如下:

- 将“不饱和聚酯树脂液体折光率”部分纳入本标准,“浇铸体折光率”部分纳入 GB/T 2567—2008;
- 增加了仪器类型(本标准的 4.7.2.1.1);
- 将稳定时间为 2 min,几次读数之间的相差值改为不大于 0.000 3(GB/T 8238—1987 中的 4.1.2,本标准的 4.7.3.3、4.7.3.9)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国纤维增强塑料标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：北京玻钢院复合材料有限公司、常州天马集团有限公司。

本标准主要起草人：宁珍连、张鸿雁、宣维栋、敖文亮。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

—— GB/T 7193.1～7193.6—1987；

—— GB/T 8238—1987。

不饱和聚酯树脂试验方法

1 范围

本标准规定了测试液体不饱和聚酯树脂性能的试验方法、范围、原理、试样、仪器设备、试验步骤、试验结果及试验报告等。

本标准适用于测定液体不饱和聚酯树脂的绝对粘度、羟值、固体含量、80 ℃下反应活性、80 ℃热稳定性、25 ℃凝胶时间和折射率。

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 2895 不饱和聚酯树脂酸值的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 羟值 hydroxyl value

中和 1 g 不饱和聚酯树脂乙酰化反应所产生的乙酸所消耗的氢氧化钾的毫克数。

3.2 酸值 acid value

在试验条件下中和 1 g 试样所消耗的氢氧化钾的毫克数。

3.3 总酸值 total acid value

中和聚酯中所有羧基、游离酸和游离酸酐所消耗的氢氧化钾的毫克数。

3.4 固体含量 solid content

在特定的测试条件下，不饱和聚酯树脂中所含有的不挥发分的质量分数。

3.5 80 ℃热稳定性 heat stability at 80 ℃

在 80 ℃的温度下，液体不饱和聚酯树脂从开始试验到出现凝胶现象的时间。

3.6 凝胶时间 gel time

从引发剂加入树脂到树脂粘度达到 50 Pa·s 时所用的时间。

4 试验方法

4.1 粘度

4.1.1 原理

转筒或转子在固定的转速下在试样中转动，由于液体具有粘度，转动过程中施加给转筒或转子阻

力,产生扭矩,通过一定的方法测量出此扭矩。

本测量过程是通过螺旋弹簧的压缩导致数字指针的变化实现的,用旋转粘度计测量绝对粘度是通过用系数乘以读数得到的,此系数取决于转速和转筒或转子类型。

4.1.2 试样

4.1.2.1 均匀、无气泡、无杂质。

4.1.2.2 数量能满足粘度计测定需要。

4.1.3 仪器和设备

4.1.3.1 旋转粘度计:转筒型或转子型。

4.1.3.2 恒温水浴:控温精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.3.3 温度计:测量范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$,最小分度值为 0.2°C 。

4.1.3.4 容器:应符合粘度计的要求。

4.1.3.5 秒表。

4.1.4 试验步骤

4.1.4.1 选择旋转粘度计的转筒或转子及转速(参见附录A),使测定读数落在满刻度值的20%~90%,尽可能落在45%~90%。

4.1.4.2 把试样装入容器,将温度调到 25°C 左右,然后把容器放入温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中(或将试样倒入粘度计的测定容器),水浴面应比试样面略高。

4.1.4.3 将粘度计转筒或转子垂直浸入试样中心,浸入深度应符合粘度计的规定,与此同时开始计时。

4.1.4.4 在整个测定过程中,应将试样温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,当转筒或转子浸入试样中达8 min时,开启马达,转筒或转子旋转2 min后读数。读数后关闭马达,停留1 min后再开启马达,旋转1 min后第二次读数。

4.1.4.5 清空容器,重复4.1.4.2~4.1.4.4。

4.1.4.6 每测定一个试样后,应将粘度计转筒或转子等用溶剂清洗干净。

4.1.5 试验结果

4.1.5.1 每个试样测定两次,将读数按粘度计规定进行计算,以算术平均值表示,取三位有效数字。

4.1.5.2 测定结果以 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 为单位。

4.2 羟值

4.2.1 原理

本方法是以对甲苯磺酸作催化剂,在乙酸乙酯中,利用乙酸酐与羟基乙酰化反应进行的。

过量的乙酸酐用吡啶/水混合液水解,产生的乙酸用氢氧化钾-甲醇标准溶液滴定。滴定中,存在于树脂中的游离酸和游离酸酐也被碱中和。羟值是在单独测定总酸值后,最后计算求得,酸值的测定按GB/T 2895进行。

4.2.2 试剂

分析过程中,使用分析纯以上级试剂及GB/T 6682中规定的3级以上水。

4.2.2.1 酸酐乙酰化溶液,约1 mol/L。

将1.4 g纯净、干燥的对甲苯磺酸溶于111 mL无水乙酸乙酯中,当完全溶解时,在搅拌下缓慢加入12 mL新蒸馏的乙酸酐。保存在干燥器中。

4.2.2.2 乙酸乙酯,无水。

4.2.2.3 吡啶/水混合液,3+2(体积比)。

将3体积吡啶和2体积水混合。

注1:吡啶有毒,不要吸入蒸汽,避免接触皮肤和眼睛。操作时在通风橱中或通风好的地方进行。

4.2.2.4 正丁醇/甲苯混合液,2+1(体积比)。

将2体积正丁醇和1体积甲苯混合。

4.3 固体含量

4.3.1 方法原理

加热已知质量的试样，蒸发掉在此条件下可挥发的物质，再测定残留物的质量。

4.3.2 试样

试样应从不少于 100 mL 均匀、无机械杂质的样品中称取。

4.3.3 仪器和设备

- 4.3.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。
 - 4.3.3.2 电热恒温鼓风干燥箱:控温精度 ± 2 °C。
 - 4.3.3.3 干燥器:用无水氯化钙或变色硅胶作干燥剂。
 - 4.3.3.4 称量瓶:5 mL~10 mL。
 - 4.3.3.5 培养皿或金属盘:直径 75 mm。

4.3.4 试验步骤

- 4.3.4.1 把清洁的培养皿或金属盘做好标记,放入 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥30 min,取出后放入密闭的干燥器中冷却到室温,再在天平上称量(m_1),称准至0.1 mg。

4.3.4.2 摆匀样品倒入清洁干燥的称量瓶内。

4.3.4.3 用减量法称取 $2\text{ g}\pm 0.2\text{ g}$ 试样(m_2),称准至0.1 mg,放入培养皿或金属盘内,并仔细地展平整个底部。

4.3.4.4 把培养皿或金属盘水平地放入预先恒温 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并鼓风的干燥箱最上层。

4.3.5 试验结果

- 4.3.5.1 固体含量按式(2)计算,取三位有效数字。

式中：

SC——不饱和聚酯树脂的固体含量(质量分数), %;

m_3 ——培养皿和残留试样的质量,单位为克(g);

m_1 ——培养皿的质量,单位为克(g);

m_2 —试样的质量,单位为克(g)。

- 4.3.5.2 测试结果以两个平行试样测定值的算术平均值表示。两个试样的结果相对误差不得超过0.5%，否则应重新进行试验。

4.4 80 °C下反应活性

4.4.1 原理

将 100 份树脂和 1 份引发剂的混合液, 注入规定尺寸的试管中, 置于 80 ℃恒温水浴中加热, 观察(或记录)混合液的温度变化情况。

4.4.2 试剂

分析过程中，只使用分析纯试剂

过氧化苯甲酰,引发剂

注1：纯的过氧化苯甲酰是危险品，注意保管。

50% (质量比)的过氧化苯甲酰-邻苯二甲酸二丁酯混合液,活性氧含量在3.25%~3.33% (质量分数),用已知的分析方法分析过。

4.4.3 仪器

- 4.4.3.1 水浴,恒温 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,具有温度自动调节器和循环水泵或搅拌器。

4.4.3.2 试管,硼硅酸盐玻璃或其他已知成分的玻璃,内径 $18\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$,长 $210\text{ mm} \pm 5\text{ mm}$,壁厚 $1\text{ mm} \pm 0.2\text{ mm}$ 。

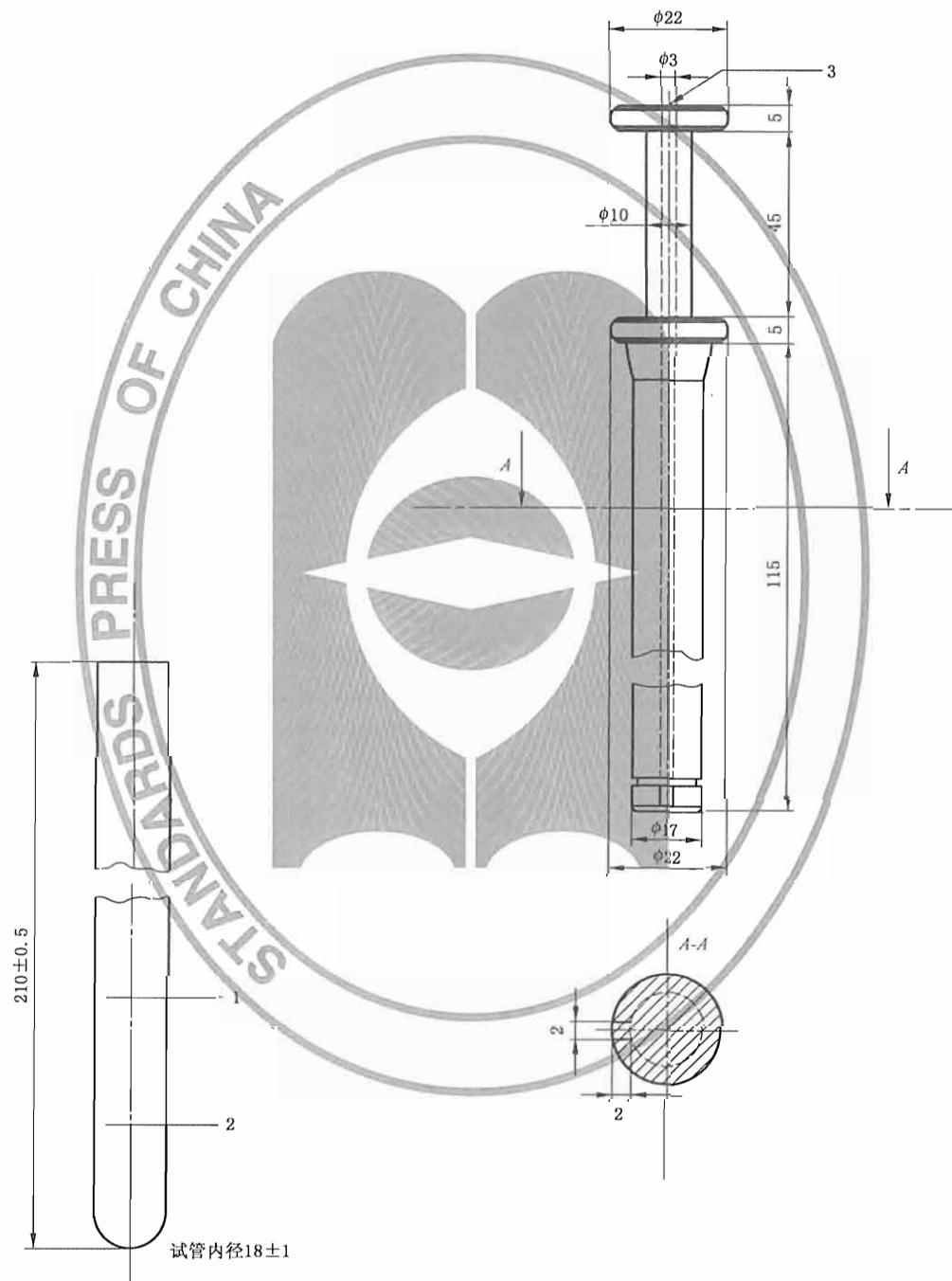
4.4.3.3 铁-康铜热电偶, 直径 $1\text{ mm}\pm0.05\text{ mm}$, 焊接点最大直径 2 mm , 可测量 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度的记录仪, 刻度分度为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

注 2: 最理想的是使用带保护套管的热电偶, 以便定位在正中心。

4.4.3.4 如果有记录仪, 所用记录纸应保证其温度准确至 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间准确至 15 s 。

4.4.3.5 装置, 将热电偶固定在试管的中心, 如图 1 所示。

单位为毫米



1——混合液液面;

2——热电偶位置;

3——热电偶插入孔。

图 1 热电偶在试管中的位置示意图

4.4.3.6 天平,感量 0.01 g。

4.4.3.7 秒表。

4.4.4 试验方法

4.4.4.1 称取 $2\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 过氧化苯甲酰-邻苯二甲酸二丁酯混合液放入 250 mL 玻璃烧杯中,加入 $100\text{ g} \pm 1\text{ g}$ 树脂,置于 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,连续搅拌 2 min~3 min。

4.4.4.2 立即将混合液倒入试管至 7 cm~8 cm,将热电偶插入混合液中心处,然后将试管放入 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,使试样液面低于水浴面。

4.4.4.3 如果使用记录仪,应在整个反应过程中开启并运行;或者,记录混合液所达到的最高温度,以及从 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升到最高温度所用的时间,如果最高温度超过 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,记录温度从 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所用的时间。

4.4.4.4 重复试验,直到两次连续测定温度差不大于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间差不大于 10%。

4.4.5 试验结果

两次试验的最高温度单值及平均值;从 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至最高温度所用时间的单值及平均值;若最高温度超过 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,从 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所用时间的单值及平均值。

4.5 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热稳定性

4.5.1 仪器和设备

4.5.1.1 电热鼓风干燥箱:控温精度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.5.1.2 磨口白色广口瓶:125 mL。

4.5.1.3 天平:感量 0.2 g。

4.5.2 试验步骤

4.5.2.1 称取试样 $100\text{ g} \pm 1\text{ g}$ 于清洁干燥的白色广口瓶中,盖紧玻璃塞作好标记。每两个试样为一组。

4.5.2.2 将装有试样的白色广口瓶放入恒温 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热鼓风干燥箱内,开始试验并记录时间。

4.5.2.3 每隔 2 h 倒置白色广口瓶检查气泡,当气泡不能畅通、试样出现粘稠结块现象时,即试样已经出现凝胶,记录出现凝胶的时间。

4.5.3 试验结果

试样 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热稳定性以小时为单位,用每组中时间较短的值作为试验结果。

4.6 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 凝胶时间

4.6.1 原理

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和一定的配方(树脂、促进剂、引发剂)下,树脂粘度达到 $50\text{ Pa} \cdot \text{s}$ (通常认为凝胶状态的粘度)时所用的时间。

4.6.2 试剂

引发剂、促进剂种类和使用量可根据树脂的种类和用途选择。

建议引发剂使用过氧化环己酮邻苯二甲酸二丁酯糊或过氧化甲乙酮,促进剂使用环烷酸钴苯乙烯溶液或萘酸钴溶液。引发剂、促进剂的使用量为 4%。

4.6.3 仪器和设备

4.6.3.1 恒温水浴:控温精度为 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.6.3.2 秒表。

4.6.3.3 150 mL 直筒形烧杯。

4.6.3.4 温度计:最小分度值为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.6.3.5 天平:最大称量 200 g,读数精度 0.2 g。

4.6.3.6 移液管:容量 5 mL,最小分度值 0.05 mL。

4.6.3.7 滴瓶:50 mL。

4.6.4 试验步骤

4.6.4.1 将水浴温度调节至 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

4.6.4.2 以烧杯为容器,用天平称量 100 g 试样及引发剂,称准至 $\pm 0.2\text{ g}$ 。将烧杯放在水浴中(试样液面低于水面 2 cm)恒温,小心搅拌均匀。

4.6.4.3 当试样温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 时,用移液管准确加入促进剂,当加入最后一滴时,启动秒表,搅匀试样。

4.6.4.4 每隔 30 s 观察,用玻璃棒试验试样流动情况,直至出现拉丝状态时,停止秒表,记下秒表所示的时间即凝胶时间。

4.6.5 试验结果

凝胶时间以分、秒计。进行两次平行试验,两次试验结果的相对误差不超过 10%,超过 10% 时应重新进行试验。取其算术平均值作为测定的最终结果。

4.7 折射率

4.7.1 原理

折射率是光线从一种介质进入另一种介质时,入射角 i 和折射角 r 的正弦之比。

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

n —物质的折射率;

i —光线的入射角;

r —光线的折射角。

当温度、压力及入射光波长一定时,物质的折射率是定值。折射率一般用钠光 D 线,温度 20°C 时,取相对于空气的值,计作 n_D^{20} 。

光通过折射率为 N 的棱镜入射到折射率为 n 的物质时,若入射角 i 为 90° ,按式(4)计算:

$$\frac{1}{\sin r} = \frac{N}{n} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

r —光线的折射角;

N —棱镜的折射率;

n —物质的折射率。

棱镜的折射率 N 为已知值,故测定了折射角 r 的值,可求得 n 。

4.7.2 仪器和材料

4.7.2.1 仪器

4.7.2.1.1 阿贝折射仪或能得到同样结果的其他折射仪。仪器的测量范围从 1.300 至 1.700,测量精度不小于 0.000 3,需要为样品和棱镜提供温度控制装置。

4.7.2.1.2 白光光源或钠灯光源。

4.7.2.1.3 恒温器,精确至 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

注:循环水应用蒸馏水或去离子水。

4.7.2.2 材料

接触液,a-溴代萘。

4.7.3 试验步骤

4.7.3.1 校准仪器。用仪器自带的标准块定期检查折射仪的准星。如果读数和标准块的值相差大于测量精度,根据使用手册调节仪器。使用阿贝折射仪时,可用标准块校正,亦可用二次蒸馏水校正。 20°C 时水的折射率为 1.333 0; 30°C 时为 1.332 0。温度系数为 $-0.000 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.7.3.2 将折射仪放在光线充足的位置,与恒温器连接,调节折射仪棱镜的温度至20℃。保持水的循环以保证所需的温度及保持在±0.1℃之内。

4.7.3.3 每次测试前根据使用手册清洁仪器的棱镜表面。如果没有特别说明,用无水乙醇和擦镜纸清洁棱镜,并立即用干的擦镜纸将棱镜擦干净。在往棱镜上放试样之前等待2min以使温度稳定。

4.7.3.4 用一根圆头玻璃棒或移液管在折射棱镜表面上加入试样,使棱镜完全吻合。等待2min以使温度稳定。

4.7.3.5 调节光源,使发散光照射到棱镜上。调节仪器的螺旋至视场出现。如果仪器无装备补偿棱镜,再调节光源,使视场边界清晰,明暗对比达到最大。

4.7.3.6 如果仪器装备有补偿棱镜,调节补偿棱镜直到视场出现明暗两部分,彩色条纹边界消失。

4.7.3.7 转动拇指调节旋钮,使明暗分界线对准在十字线上。

4.7.3.8 通过显微镜从分度刻度盘上读数,估读到小数点后第4位。

4.7.3.9 用不同的试样重复测试,直到得到3个读数且相差不大于0.0003。结果取平均值,保留四位有效数字。

5 试验报告

试验报告应包括以下部分或全部内容:

- a) 依据本标准;
- b) 试样名称、牌号、编号;
- c) 试样来源、送样日期;
- d) 粘度试验所用粘度计名称、型号规格、使用的转筒或转子号数及转速;
- e) 80℃下反应活性试验所用热电偶型号,是否带保护套管等;
- f) 折射率试验所用阿贝折射仪(或其他折射仪)的型号;
- g) 试样的测试温度和环境温度;
- h) 试验结果;
- i) 测试人员、日期。

附录 A
(资料性附录)
转筒或转子与转速配合

测定常用不饱和聚酯树脂粘度时,可按表 A.1 和表 A.2 选用转筒或转子及转速。

表 A.1 转筒或转子与转速配合

粘度计	NDJ-79 型 旋转粘度计		NDJ-I 型 旋转粘度计		NDJ-II 型 旋转粘度计	
粘度范围	转筒与转速					
	转筒或转子	转速/(r/min)	转筒或转子	转速/(r/min)	转筒或转子	转速/(r/min)
(0.2~0.5)Pa·s	II单元 因子为 100 的转筒	750	2 号	30	DN _A	11.5
(0.6~0.9)Pa·s	II单元 因子为 10 的转筒	750	2 号	12	DN _A	4.35
(1.0~2.0)Pa·s	II单元 (1.0~1.5)Pa·s, 因子为 20 的转筒; (1.6~2.0)Pa·s, 因子为 50 的转筒	750	2 号	12	DN _C	11.5
(2.1~4.0)Pa·s	II单元 因子为 100 的转筒	750	2 号	6	DN _B	4.35

中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

不饱和聚酯树脂试验方法

GB/T 7193—2008

*

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 1 字数 21 千字

2008 年 10 月第一版 2008 年 10 月第一次印刷

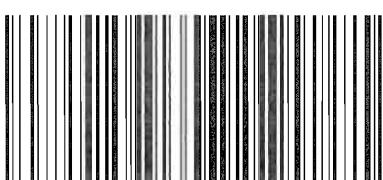
*

书号: 155066 · 1-33633

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 7193-2008