



中华人民共和国国家标准

GB/T 24148.7—2014

塑料 不饱和聚酯树脂(UP-R) 第7部分：室温条件下凝胶时间的测定

Plastics—Unsaturated polyester resins—
Part 7: Measurement of gel time at ambient temperature

(ISO 2535:2001, Plastics—Unsaturated polyester resins—
Measurement of gel time at ambient temperature, MOD)

2014-07-08 发布

2014-12-01 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

GB/T 24148《塑料 不饱和聚酯树脂(UP-R)》分为以下 9 部分:

- 第 1 部分:命名系统;
- 第 2 部分:试样制备和性能测定;
- 第 3 部分:技术要求;
- 第 4 部分:黏度的测定;
- 第 5 部分:固体含量测定;
- 第 6 部分:130℃反应活性测定;
- 第 7 部分:室温条件下凝胶时间的测定;
- 第 8 部分:铂-钴比色法测定颜色;
- 第 9 部分:总体积收缩率测定。

本部分为 GB/T 24148 的第 7 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用重新起草法,修改采用 ISO 2535:2001《塑料 不饱和聚酯树脂 室温条件下凝胶时间测定》(英文版)。

本部分与 ISO 2535:2001 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线()进行了标示。

本部分与 ISO 2535:2001 的主要技术差异及其原因如下:

- 术语和定义中增加了室温凝胶时间两种状态描述(见 3.1);因为本部分增加了爬杆法、手动法两种测试方法;
- 原理中增加了爬杆法、手动法两种凝胶时间检测(见第 4 章);因为这两种测试方法在我国行业内也普遍采用;
- 对操作步骤做了较详细的说明(见第 7 章);
- 把“规范性引用文件”一章所列的国际标准用对应的等同采用该文件的我国国家标准代替;
- 将 ISO 的精密度改为本部分的附录 C;
- 增加了附录 D 为本标准章条编号与 ISO 2535:2001 的章条编号对照。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改:

- 把“本国际标准”一词改为“本部分”,把“ISO 2535 的本标准”改为“GB/T 24148 的本部分”或“本部分”;
- 删除了 ISO 2535:2001 的前言;
- 增加了国家标准的前言。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会热固性塑料分会(SAC/TC 15/SC 11)归口。

本部分负责起草单位:浙江天和树脂有限公司。

本部分参加起草单位:天津合材树脂有限公司、国家合成树脂质量监督检验中心、江苏亚邦涂料股份有限公司、华东理工大学华昌聚合物有限公司、江苏富菱化工有限公司、常州天马集团有限公司。

本部分主要起草人:马勇、林定多、肖淑红、王永桂、姚元省、杨萌、马跃群、刘华、宣维栋。

塑料 不饱和聚酯树脂(UP-R)

第7部分：室温条件下凝胶时间的测定

1 范围

GB/T 24148 的本部分规定了在室温条件下测定不饱和聚酯树脂凝胶时间的方法，测定的温度范围是 18℃～30℃。推荐温度为 25℃。

本部分适用于液态不饱和聚酯树脂。

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 2035—2008 塑料术语及其定义(ISO 472:1999, IDT)

ISO 4619:1998 色漆和清漆用干燥剂(Driers for paints and varnishes)

ISO 15038:1999 塑料 不饱和聚酯热固性材料的有机聚酯交联剂 活性氧含量的测定(Plastics—Organic perester crosslinking agents for unsaturated polyester thermosetting materials—Determination of active-oxygen content)

3 术语和定义

GB/T 2035—2008 中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

室温凝胶时间 gel time at ambient temperature

引发剂加到树脂中后黏度达到 50 Pa·s，引发剂加到树脂中后试样沿玻璃棒开始上升(爬杆)时，引发剂加到树脂中后出现拉丝状态时的时间。

4 原理

测量时间是指室温(18℃～30℃)，不饱和聚酯树脂(含促进剂、引发剂)的黏度达到 50 Pa·s(作为凝胶时间)；引发剂加到树脂中后试样沿玻璃棒开始上升(爬杆)时，引发剂加到树脂中后试样出现拉丝状态时的时间。

试验方法如下：

方法 A1：使用自动释放装置(见附录 A)，玻璃棒在装有树脂混合物的试管中旋转，当树脂的黏度达到 50 Pa·s 时，玻璃棒就会自动停止旋转。

方法 A2：也使用自动释放装置，不同的是树脂混合物放在烧杯里。

方法 B1：使用连续测量装置(见附录 B)，玻璃棒在装有树脂混合物的试管中来回水平振荡，黏度会被连续地测量，是对应一段时间连续区段的黏度。

方法 B2：也使用连续测量装置，不同的是树脂混合物放在烧杯里。

方法 C：使用搅拌器测定，玻璃棒在装有树脂混合物的烧杯中旋转，试样沿玻璃棒开始上升(爬杆)

时状态。

方法 D: 使用手动测定, 玻璃棒在装有树脂混合物的烧杯中试验试样流动情况, 直至出现拉丝状态。

5 试剂

仅使用分析纯的试剂。

5.1 甲苯

5.2 参考促进剂: 含 0.6% (质量分数) 钴的异辛酸钴溶液。

此溶液的配制方法如下:

用移液管移取 5 mL 钴的质量分数为 6% 钴的异辛酸钴溶液到带磨砂玻璃塞的容量瓶中, 加入惰性溶剂 (如脂肪族酯类), 然后用甲苯 (5.1) 将溶液稀释至 50 mL, 并摇匀使其充分混溶。

1 mL 这样的溶液相当于 0.100 g 含 0.6% (质量分数) 钴的异辛酸钴溶液。

测定溶液中钴的含量, 参照 ISO 4619:1998。

5.3 参考引发剂: 在邻苯二甲酸二甲酯中, 当过氧化甲乙酮的质量分数达到 50% 时, 测得活性氧含量为 9%。

测定活性氧的含量, 参照 ISO 15038:1999 指定的方法。

过氧化物溶液适宜在低温 (如 5 ℃) 下储存, 如在冰箱中。在这种情况下, 溶液需在室温下保持 24 h 后方能使用。

警告: 严禁将过氧化甲乙酮和异辛酸钴溶液混合, 以防爆炸。要分别将这两种试剂加入不饱和聚酯树脂中。

6 仪器

6.1 测量容器: 测量容器容积应能满足指定测试所需的树脂的量。

方法 A1 和方法 B1 使用硼硅玻璃试管: 长度最小 150 mm, 内径 18 mm。

方法 A2 和方法 B2 使用聚丙烯材料的烧杯: 容积 50 mL。

方法 C 和方法 D 使用玻璃烧杯: 容积 50 mL。

6.2 黏度测量装置: 此种装置应能被校正并在对树脂混合物的黏度性能影响最小的情况下, 测量的黏度为 50 Pa·s (±2 Pa·s)。剪切速率可以被忽略。

注: 性能优良的自动释放装置和连续测量装置的描述分别参见附录 A 和附录 B。

6.3 恒温水浴: 试验温度的精度为 ±0.5 ℃ (测定温度在 18 ℃~30 ℃之间), 水浴要远离光源。

6.4 烧杯: 100 mL, 用于树脂混合。

6.5 移液管: 容量 1 mL, 最小分度值 0.01 mL。

警告: 移液管应明确标识 (促进剂、引发剂), 以免发生混淆。

6.6 天平: 精确至 0.01 g。

6.7 玻璃棒: 直径 6 mm。

6.8 秒表: 精确至 1 s。

6.9 温度计: 应能测量 18 ℃~30 ℃ 的温度, 精确至 ±0.5 ℃。

6.10 电动搅拌器: 30 W。

7 操作步骤

试验在室温 (18 ℃~30 ℃) 下进行, 试验步骤见 7.1~7.4, 推荐测定温度为 25 ℃。为了获得较高的

精确度,试验中测定用的容器和试剂温度都应测试温度相近。对于预促进树脂省略 7.1.4。

7.1 黏度法(方法 A1,方法 A2,方法 B1,方法 B2)

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

7.1.2 称取 $50\text{ g} \pm 0.1\text{ g}$ 试样,加入烧杯中。

7.1.3 将烧杯放进水浴中(试样液面低于水面 2 mm)恒温,至试样温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.4 用移液管移取 0.5 mL 参考促进剂加入烧杯中,将试样搅拌均匀。

7.1.5 用另一根移液管移取 0.7 mL 参考引发剂加入烧杯中。

7.1.6 启动秒表开始计时,将试样混合 30 s。

7.1.7 把混合物转移到测量容器中并把测量黏度的装置按照附录 A 或附录 B 描述操作过程放在适当的位置。

7.1.8 当黏度达到 $50\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,凝胶时间测定仪自动停止运动,记录下凝胶时间。

7.2 爬杆法(方法 C)

7.2.1 取样和恒温及操作步骤同 7.1.1~7.1.5。

7.2.2 启动秒表开始计时,用玻璃棒将试样混合 30 s,并将下端圆滑的直径 6 mm 的玻璃棒装在搅拌器上,开动搅拌器使速度为 60 r/min,并使其玻璃棒插在试样中央。

7.2.3 当试样沿玻璃棒开始上升(爬杆)时停止秒表,记录下秒表所示的时间即凝胶时间。

7.3 手动法(方法 D)

7.3.1 取样和恒温及操作步骤同 7.1.1~7.1.5。

7.3.2 启动秒表开始计时,用玻璃棒搅匀试样,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,记录下秒表所示的时间即凝胶时间。

7.4 测量次数和测量要求

对于黏度法、爬杆法和手动法,均应在相同的条件下进行第二次测量,两次测量的误差不超过 10%。测量误差超过 10%,就要重新测量,直至达到测量要求为止。

8 结果表示

室温下的凝胶时间为两次测量的算术平均数,单位用分和秒表示。

9 精密度

本部分未能获得足够的实验室内和实验室间数据,故暂无精密度。

注:相应的 ISO 精密度见附录 C。

10 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- 注明采用本部分;
- 所测样品的必要标识;
- 所用的方法(方法 A1、方法 A2、方法 B1、方法 B2、方法 C、方法 D)和所用仪器的细节;

GB/T 24148.2—2011

a) 试验温度;

b) 测试时间;

c) 测试时间。

附录 A
(规范性附录)
自动释放装置

A.1 基本原理

将直径为 6 mm 的玻璃棒插入装有树脂混合物的试管中 50 mm 处(方法 A1)或者插入装有树脂混合物的烧杯中 15 mm 处(方法 A2),见图 A.1。玻璃棒通过一个扭转钢丝线连接到电动机上,并以非常低的速度绕轴旋转(通常频率为 1 Hz 到 2 Hz 之间)。当扭转丝线扭转一定的角度使树脂黏度达到 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,完成凝胶时间的测量。此时,自动释放装置关闭电机并记录相应时间。

单位为毫米

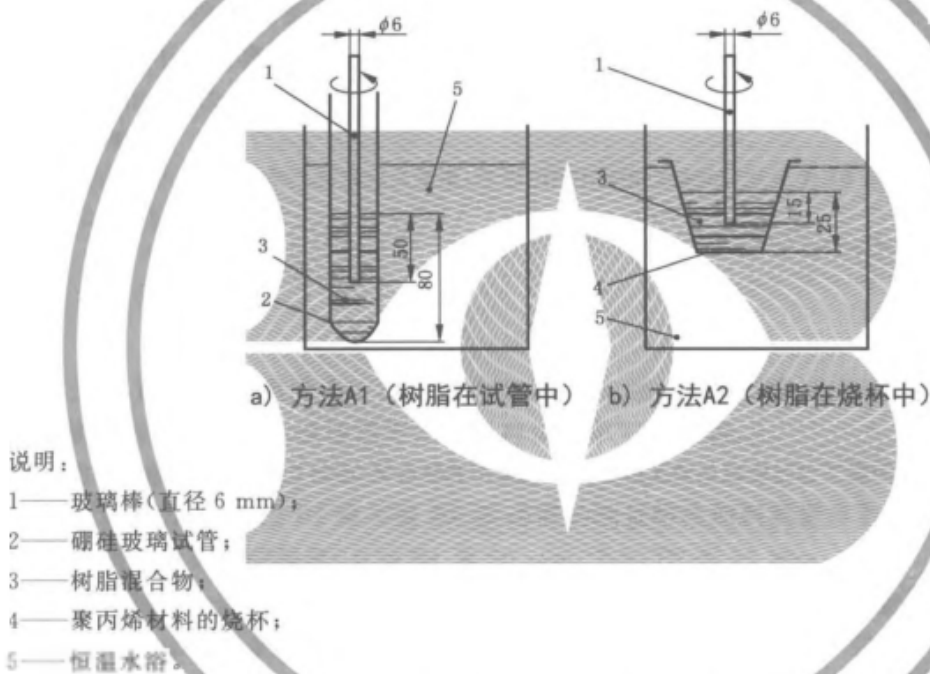


图 A.1 自动释放装置简图

A.2 校正过程

A.2.1 购买如下标准油:温度为 x 时黏度为 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,温度为 y 时黏度为 $48 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (标准油的校准证书中应给出准确的测试温度),这些黏度是在低剪切速率下测定的。

注:使用的油是 Cannon 或是硅油,并且每种油都附有按照相关标准制定的校正说明书。

A.2.2 按照测量方法(方法 A1 或方法 A2)所必需的油加到测量容器中。

A.2.3 将玻璃棒插到相应深度(方法 A 为 50 mm,方法 B 为 15 mm)。

A.2.4 将整个装置放到温度为 x 的恒温水槽中直到温度恒定,然后将装置置于测量仪器下面。

A.2.5 开启测量仪器并把自动释放装置调整到测量的极限值,然后停止测量仪器。

A.2.6 将温度调到 y 直到温度恒定。

A.2.7 开启测量仪器,并确保在温度 y 下释放装置没有释放,同时测量仍然继续。

为了使试验能在合适的条件下进行,温度 t 应在规定的范围内将特性值在 20°C — 60°C 之间。
记录:

S-1000 低, 20~30	
温度	试验的结果
20 °C	GB Pa = 0
30 °C	GB Pa = 0
40 °C	GB Pa = 0

修正或列表上给出测量的温度和标准值。

附录 B

(规范性附录)

连续测量装置

B.1 基本原理

将直径为 6 mm 的玻璃棒插入装有树脂混合物的试管中 50 mm 处(见方法 B1)或者插入装有树脂混合物的烧杯中 15 mm 处(见方法 B2)(见图 B.1)。

玻璃棒将在低频率(<2 Hz)和低振幅(<2 mm)进行水平振荡运动(既不转动也不摇摆)。混合物反应中给玻璃棒的力可用传感器测量。当这个力与 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (见 B.2 描述的校正过程)的黏度相当时,记录相应的时间。

此后,为了获得完整的交联曲线,校正继续进行,否则就停止校正。

将热电偶置于测量容器[图 B.1b)]中,以测试散热速率(见图 B.2)。

注 1: 方法 B1 和方法 B2 更适合于完全固化的试验,以及进行不同混合物量的试验以评价质量对反应活性和放热性的影响。

注 2: 在方法 B2 中,为了提高测量的灵敏度,可以用配有酚醛塑料球(直径为 16 mm)的螺纹金属棒来代替直径为 6 mm 的玻璃棒。

B.2 校正过程

B.2.1 购买如下标准油:温度为 x 时黏度为 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,温度为 y 时黏度为 $48 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (标准油的校准证书中应给出准确的测试温度),这些黏度是在低剪切速率下测定的。

注:使用的油是 Cannon 或是硅油,并且每种油都附有按照相关标准制定的校正说明书。

B.2.2 按照测量方法(方法 B1 或方法 B2)所必需的油量将油加到测量容器中。

B.2.3 将玻璃棒插到相应深度(方法 B1 为 50 mm,方法 B2 为 15 mm)。

B.2.4 将整个装置放到温度为 x 的恒温水槽中直到温度稳定,然后将装置置于测量仪器下面。

B.2.5 开启测量仪器记录测量值,此测量值应与相应测量条件下黏度为 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的树脂黏度相当。

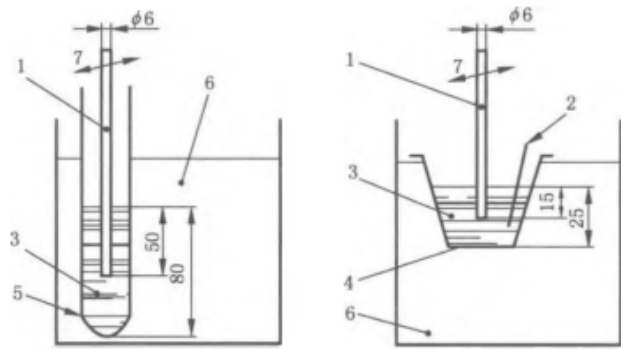
为了保证校准能在适宜的条件下进行,温度 x 和 y 的变动范围将被控制在 $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 之间。

示例:

Cannon 油, No.600	
温度	对应的黏度
25 $^\circ\text{C}$	60 $\text{Pa} \cdot \text{s}$
35 $^\circ\text{C}$	50 $\text{Pa} \cdot \text{s}$
50 $^\circ\text{C}$	40 $\text{Pa} \cdot \text{s}$

校正说明书上给出准确的温度和黏度值。

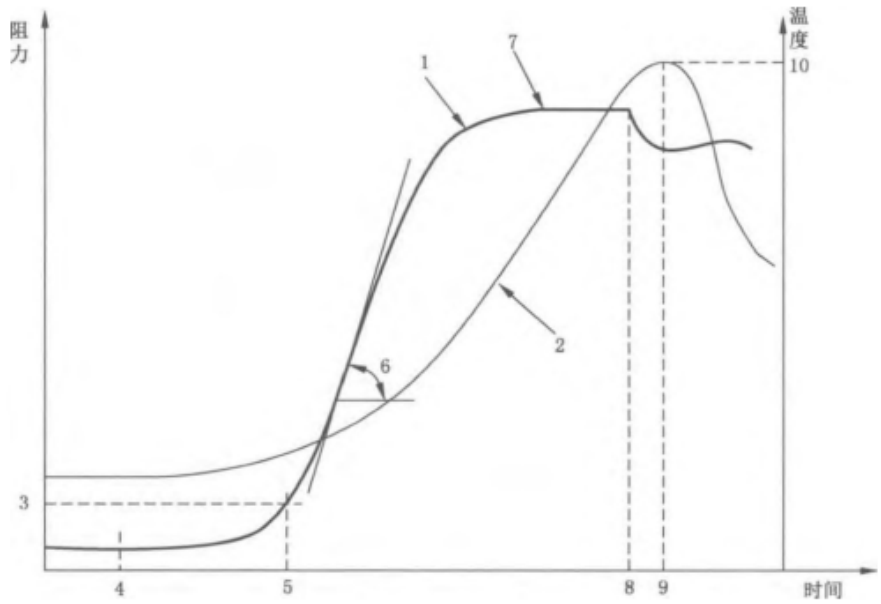
单位为毫米



a) 方法B1 (树脂在试管中) b) 方法B2 (树脂在烧杯中)

- 说明:
- 1——玻璃棒(直径 6 mm);
 - 2——热电偶;
 - 3——树脂混合物;
 - 4——聚丙烯材料的烧杯;
 - 5——恒温水浴;
 - 6——硅酸盐玻璃试管;
 - 7——水平振荡位移器(既不旋转也不摆动)。

图 B.1 连续测量装置简图



- 说明:
- 1 —— 力-时间曲线;
 - 2 —— 温度-时间曲线;
 - 3 —— 相当于 50 Pa·s 的力(校正值);
 - 4 —— 凝胶起始点;
 - 5 —— 凝胶时间;
 - 6 —— 指示树脂活性的拐点斜率;
 - 7 —— 聚合终点;
 - 8 —— 开始收缩的时间;
 - 9 —— 到最大放热峰的时间;
 - 10 —— 最大放热峰。

图 B.2 由方法 B1 和方法 B2 得到的力-时间和温度-时间曲线

附录 C
(资料性附录)
ISO 精确性的实验

数据的精确性是由八个欧洲实验室于 2000 年用方法 B2 进行的时间轮转盘实验来测量的。他们分析了两种具有不同凝胶时间的商用树脂,得出的结果符合 ISO 5725-2:1994《测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第 2 部分:确定标准测试方法重复性和可再现性的基本方法》。此数据可从 ISO/TC 61/SC 12 中获得。

由时间轮转盘数据计算得到的重复性和再现性如表 C.1 所示。

表 C.1 重复性和再现性

样本	平均凝胶时间 s	重复性 S_r	再现性 S_R
UPR A	667	17	34
UPR B	2 758	73	196

S_r ——指实验结果的标准偏差,此实验结果是由同一个操作人员在同一个实验室用相同的设备和标准的测量方法在很短的时间间隔内对同样的材料测量得到。

S_R ——是指实验结果标准偏差,此实验结果是由不同的操作人员在不同的实验室用标准化方法对相同材料测量得到的。

附录 D

《材料性能表》

本部分附录编号与 ISO 24168.101 附录编号相同

表 D.1 给定工作温度条件下附录 D.1 附录编号与材料性能表一列表

表 D.1 本部分附录编号与 ISO 24168.2001 附录编号对照

本部分附录编号	附录 D.1 附录 D.1 附录编号
1	1
2	2
3	3
3.1	3.1
4	4
5	5
5.1~5.2	5.1~5.2
6	6
6.1~6.2	6.1~6.2
6.3	—
7	7
8~10	8.1
11.1.1.1~11.1.1.3	11.1~11.3
11.1.1.4~11.1.1.5	—
11.1.1.6~11.1.1.7	—
11.1	11.1
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100