



中华人民共和国国家标准

GB/T 33312—2016

色漆和清漆用漆基 多异氰酸酯树脂 通用试验方法

Binders for paints and varnishes—Polyisocyanate resins—General methods of test

(ISO 11909:2007, MOD)

2016-12-13 发布

2017-07-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用国际标准 ISO 11909:2007《色漆和清漆用漆基 多异氰酸酯树脂通用试验方法》。

本标准与 ISO 11909:2007 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,附录 B 中给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本标准还做了下列编辑性修改:

——增加了资料性附录 B。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院有限公司、广州标格达实验室仪器用品有限公司、合众(佛山)化工有限公司、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、嘉宝莉化工集团股份有限公司、深圳市广田环保涂料有限公司。

本标准主要起草人:於杰、沈苏江、王崇武、康伦国、师华、陈荣华、胡基如。

色漆和清漆用漆基 多异氰酸酯树脂 通用试验方法

1 范围

本标准规定了用作色漆、清漆和相关产品漆基的多异氰酸酯树脂和多异氰酸酯树脂溶液的通用试验方法。

本标准适用于色漆、清漆和相关产品漆基用多异氰酸酯树脂和多异氰酸酯树脂溶液的测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 1725 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定(GB/T 1725—2007,ISO 3251:2003,IDT)
- 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)
- GB/T 5208 闪点测定法 快速平衡闭杯法(GB/T 5208—2008,ISO 3679:2004,IDT)
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)
- GB/T 6750 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法(GB/T 6750—2007,ISO 2811-1:1997, IDT)
- GB/T 9281.1 透明液体 加氏颜色等级评定颜色 第1部分:目视法(GB/T 9281.1—2008,ISO 4630-1:2004, IDT)
- GB/T 9282.1 透明液体 以铂-钴等级评定颜色 第1部分:目视法(GB/T 9282.1—2008,ISO 6271-1:2004,MOD)
- GB/T 18446 色漆和清漆用漆基 多异氰酸酯树脂中二异氰酸酯单体的测定(GB/T 18446—2009,ISO 10283:2007, IDT)
- GB/T 21059 塑料 液态或乳液态或分散体系聚合物/树脂 用旋转黏度计在规定剪切速率下黏度的测定(GB/T 21059—2007,ISO 3219:1993, IDT)
- GB/T 21775 闪点的测定 闭杯平衡法(GB/T 21775—2008,ISO 1523:2002, IDT)
- GB/T 21862.2 色漆和清漆 密度的测定 第2部分:落球法(GB/T 21862.2—2008,ISO 2811-2:1997, IDT)
- GB/T 21862.3 色漆和清漆 密度的测定 第3部分:振动法(GB/T 21862.3—2008,ISO 2811-3:1997, IDT)
- GB/T 21862.4 色漆和清漆 密度的测定 第4部分:压杯法(GB/T 21862.4—2008,ISO 2811-4:1997, IDT)
- ISO 4630-2 透明液体 加氏颜色等级评定颜色 第2部分:分光光度法(Clear liquids—Estimation of colour by the Gardner colour scale—Part 2;Spectrophotometric method)
- ISO 6271-2 透明液体 以铂-钴等级评定颜色 第2部分:分光光度法(Clear liquids—Estimation of colour by the platinum-cobalt scale—Part 2;Spectrophotometric method)

GB/T 33312—2016

3 定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

异氰酸酯树脂 isocyanate resin

含有游离的或封闭的异氰酸酯基团,可以是芳香族、脂肪族或脂环族的异氰酸酯的合成树脂。

4 性能和试验方法

除另有商定外,多异氰酸酯树脂需要测定的性能及采用的试验方法应按表 1 的规定。

表 1 性能和试验方法

性能	试验方法
颜色	GB/T 9282.1 或 ISO 6271-2 GB/T 9281.1 或 ISO 4630-2
黏度	GB/T 21059
不挥发物	GB/T 1725 以及表 2
闪点	GB/T 21775 或 GB/T 5208
密度	GB/T 6750、GB/T 21862.2~GB/T 21862.4
异氰酸酯含量	附录 A
二异氰酸酯单体含量	GB/T 18446

表 2 测定不挥发物的试验条件

树脂基体 ^a	加热时间 h	试验温度 ^b ℃
HDI 缩二脲	1	80
HDI 氰脲酸酯	1	105
TDI 和 MDI 多异氰酸酯、加成物及预聚物	1	125
IPDI 多异氰酸酯	1	150

^a HDI=六亚甲基二异氰酸酯;TDI=甲苯二异氰酸酯;MDI=4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯;IPDI=异佛尔酮二异氰酸酯。

^b 对于可溶于高挥发性溶剂的漆基,可采用较低的温度。

附录 A

(规范性附录)

异氰酸酯含量的测定(以异氰酸酯基团质量分数计)

A.1 原理

多异氰酸酯树脂与过量的二丁胺发生反应后用溴酚蓝作指示剂或用电位滴定法,用盐酸滴定过量的二丁胺。

A.2 试剂

A.2.1 一般规定

本标准所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的纯度至少为 3 级以上的水。试验中所用标准滴定溶液、试剂和制品,在没有注明其他规定时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定配制。

A.2.2 二丁胺溶液的配制和标定

浓度约 2 mol/L 和 0.2 mol/L。

制备浓度约 2 mol/L 的二丁胺溶液:将 65 g 蒸馏过的无水二丁胺(1.033 kPa 时沸点为 157 °C ~ 162 °C)溶解于甲苯(见 A.2.3)中,置于 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度处。准确移取该溶液 20 mL,用浓度为 1 mol/L 的盐酸标准溶液(见 A.2.4)滴定。

用同样的方法,以 6.5 g 二丁胺制备浓度约为 0.2 mol/L 的二丁胺溶液,准确移取该溶液 20 mL,用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸标准溶液(见 A.2.4)滴定。

A.2.3 甲苯

预先用氯化钙干燥并过滤。

A.2.4 盐酸标准溶液

浓度 $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$ 或 0.1 mol/L 。

A.2.5 乙醇

无水乙醇。

A.2.6 溴酚蓝溶液

将 1 g 溴酚蓝在研钵中研碎加入 1.5 mL 浓度 $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钠溶液,再溶于 20 mL 乙醇(见 A.2.5)和 10 mL 水的混合液中。

A.3 仪器设备

A.3.1 天平:精度 0.1 mg。

GB/T 33312—2016

A.3.2 锥形瓶:容量为 250 mL 和 500 mL,配有磨口玻璃塞。

A.3.3 电位滴定仪:配有玻璃电极和参比电极(用于深色树脂,见 A.5)。

A.4 取样

按 GB/T 3186 规定取有代表性的受试样品。

A.5 操作步骤

以一式两份试样进行平行测定。

按表 A.1,称取适宜的试样质量,如不知异氰酸酯的大致含量,则称取 3.5 g 试样进行预测。

称取适宜质量的试样,精确至 1 mg(或 0.1 mg),置于 500 mL 锥形瓶中,将其溶解于 25 mL 甲苯中(见 A.2.3),必要时加热。冷却至室温后,用移液管移取 20mL 合适浓度的二丁胺溶液(见 A.2.2)置于锥形瓶中。盖好锥形瓶,放置 15 min 并不时摇动。用 150 mL 乙醇(见 A.2.5)稀释,加几滴溴酚蓝溶液(见 A.2.6)并用适宜浓度的盐酸溶液(见 A.2.4)滴定,直至颜色变黄。如滴定过程中发生分层,则需再加入乙醇(见 A.2.5)。

表 A.1 试样质量和两结果间允许差

异氰酸酯含量(以质量分数表示) %	试样的最大质量 g	单个值与平均值间的允许差(绝对值) %
<1	25	0.15
≥1 且 ≤10	12	
>10 且 ≤20	6	
>20 且 ≤25	5	
>25 且 ≤30	4	0.2
>30 且 ≤40	3.5	
>40 且 ≤50	3	

若使用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸溶液进行滴定,则试样称样应精确至 0.1 mg,试样质量应为表 A.1 中的十分之一,并采用浓度为 0.2 mol/L 的二丁胺溶液。

对于深色树脂,应采用电位滴定法进行滴定。

A.6 结果的表示

用式(A.1)计算异氰酸酯的含量 IC,以质量分数(%)表示:

$$IC = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.0420}{m} \times 100 \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

- V₁ —— 滴定 20 mL 二丁胺溶液所消耗的盐酸体积,单位为毫升(mL);
- V₂ —— 测定试样所消耗的盐酸体积,单位为毫升(mL);
- c —— 所用盐酸的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m —— 试样质量,单位为克(g);

0.042 0——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 $[c(\text{HCl})=1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的,以克表示的异氰酸酯的质量。

A.7 精密度

重复性 r 和再现性 R 取决于试验产品,见表 A.2。

注:曾得到以甲醇作为溶液的精密度数据。

表 A.2 精密度

试验产品	重复性 r	再现性 R
IPDI 三聚体 NCO 含量约 12%(质量分数)	0.11	0.34
HDI 缩二脲 NCO 含量约 16%(质量分数)	0.36	0.50
TDI 加成物 NCO 含量约 13%(质量分数)	0.19	0.27
MDI 预聚物 NCO 含量约 7%(质量分数)	0.55	0.67

A.8 试验报告

试验报告应至少包括下列内容:

- 识别受试产品所有必要细节;
- 注明参照本标准(GB/T 33312—2016);
- 按 A.6 的要求表示试验结果;
- 与规定试验方法的任何偏离;
- 试验日期。

附录 B

(资料性附录)

本标准与 ISO 11909:2007 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 11909:2007 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 11909:2007 的技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
2	<p>关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下:</p> <ul style="list-style-type: none"> —增加了国家标准 GB/T 601 和 GB/T 603(见 A.2.1); —删除了国际标准 ISO 385 和 ISO 648; —用等同采用国际标准 ISO 3251:2003 的 GB/T 1725—2007 代替 ISO 3251:2003,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标 ISO 15528:2000 的 GB/T 3186—2006 代替 ISO 15528:2000,但本标准不注日期引用(见 A.4); —用等同采用国际标准 ISO 3679:2004 的 GB/T 5208—2008 代替 ISO 3679:1983,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用修改采用国际标准 ISO 3696:1987 的 GB/T 6682—2008 代替 ISO 3696:1987,但本标准不注日期引用(见 A.2); —用等同采用国际标准 ISO 2811-1:1997 的 GB/T 6750—2007 代替 ISO 2811-1:1997,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 4630-1:2004 的 GB/T 9281.1—2008 代替 ISO 4630-1:2004,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用修改采用国际标准 ISO 6271-1:2004 的 GB/T 9282.1—2008 代替 ISO 6271-1:2004,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 10283:2007 的 GB/T 18846—2009 代替 ISO 10283:2007,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 3219:1993 的 GB/T 21059—2007 代替 ISO 3219:1993,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 1523:2002 的 GB/T 21775—2008 代替 ISO 1523:2002,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 2811-2:1997 的 GB/T 21862.2—2008 代替 ISO 2811-2:1997,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 2811-3:1997 的 GB/T 21862.3—2008 代替 ISO 2811-3:1997,但本标准不注日期引用(见第 4 章); —用等同采用国际标准 ISO 2811-4:1997 的 GB/T 21862.4—2008 代替 ISO 2811-2:1997,但本标准不注日期引用(见第 4 章) 	<p>本标准中引用的国际标准目前有的已陆续被修订,且均有对应的国家标准。为了便于使用,将原引用文件用现行的国家标准代替。同时考虑到这些标准将会陆续修订,为了不影响今后的使用,均采用不注年代号的相应国家标准</p>
	增加了 GB/T 601、GB/T 602 的规范性引用文件	表述更清晰
3.1	删除了国际标准中关于异氰酸酯树脂定义的引用文件	重复描述

表 B.1 (续)

本标准的章条编号	技术性差异	原因
A.2.1	增加了标题	符合 GB/T 1.1—2009 的起草规则
A.3	删除了普通实验室仪器和符合 ISO 385 和 ISO 648 规定的玻璃器皿及以下仪器设备	普通实验室都已具备,无需冗述
A.3	增加了 A.3.1 中的天平作为仪器设备	表述更清晰
A.6	增加了 A.6 中常数“0.042 0”定义的描述	表述更清晰
A.7	将精密度以表格的形式描述	表述更清晰