

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂

Solvent-free polyurethane resin for garment synthetic leather

(报批稿)

(本稿完成日期：2020.11)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件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/TC15/SC8）归口。

本文件负责起草单位：浙江华峰合成树脂有限公司。

本文件参加起草单位：旭川化学（苏州）有限公司、浙江禾欣科技有限公司、福建元发树脂有限公司、黎明化工研究设计院有限责任公司。

本文件主要起草人：张初银、金美金、石磊、张大华、马元明、王怡怡、蒋红梅、史淑慧、朱海军。

服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂

1 范围

本文件规定了服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂的术语和定义、分类、要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于多元醇混合物，异氰酸酯预聚体等组成的双组分服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂，也适用于由异氰酸酯、多元醇、添加剂等原辅材料经化学反应、物理混合形成的单组分服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 2918-2018 塑料 试样状态调节和试验的标准环境
- GB/T 6672-2001 塑料薄膜与薄片厚度测定 机械测量法
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 7193-2008 不饱和聚酯树脂试验方法
- GB/T 12008.3-2009 塑料 聚醚多元醇 第3部分：羟值的测定
- GB/T 12009.4-2016 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第4部分：异氰酸根含量的测定
- GB/T 22313-2008 塑料 用于聚氨酯生产的多元醇 水含量的测定
- GB/T 23990-2009 涂料中苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量的测定 气相色谱法
- GB/T 34706-2017 涂料中有机锡含量的测定 气质联用法
- GB/T 34715-2017 热塑性弹性体 邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法
- QB/T 4197-2011 合成革用聚氨酯树脂
- QB/T 4201-2011 皮革化学品 树脂中甲醛含量的测定
- QB/T 5158-2017 人造革合成革试验方法 二甲基甲酰胺含量的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

A组分A component

双组分服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂中多元醇混合物称为A组分。

3.2

B组分B component

双组分服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂中异氰酸酯预聚体称为B组分。

3.3

成肌性Thickness ratio

树脂成膜厚度与涂布棒间隙的比值，也称得膜率。

4 分类

服装合成革用无溶剂聚氨酯树脂按产品形态分为 I 类和 II 类，见表 1。

表 1 按产品形态分类

类 别	产品形态	
I 类	双组分	A 组分
		B 组分
II 类	单组分	

5 要求

5.1 外观

产品的外观应符合表2的规定。

表 2 外观

产品类别		指 标
I 类	A 组分	无色或乳白色液体
	B 组分	无色或淡黄色透明液体
II 类		无色或淡黄色黏稠液体

5.2 理化性能

产品的理化性能应符合表3的规定。

表 3 理化性能

检 验 项 目	指 标	
水的质量分数，%	I 类 A 组分	≤0.85
	II 类	≤0.30
羟值，mgKOH/g	I 类 A 组分	80.0~160.0
异氰酸酯基(-NCO)含量，%	I 类 B 组分	9.00~18.00
黏度(25℃)，Pa·s	II 类	60.0~80.0

5.3 物理力学性能

产品制成薄膜的物理力学性能应符合表4的规定。

表4 物理力学性能

检验项目	指标	
	I类	II类
成肌性（得膜率），%	40.0~100.0	80.0~90.0
100%模量，MPa	0.10~3.50	1.50~2.50
拉伸强度，MPa	0.50~3.50	≥5.00
断裂伸长率，%	≥300	≥600

5.4 安全技术要求

产品的安全技术要求应符合表5的规定。

表5 安全技术要求

单位为毫克每千克

检验项目	要求
有机溶剂质量分数	N,N-二甲基甲酰胺（DMF）
	苯、甲苯、二甲苯
有机锡质量分数	丁基锡（MBT、DBT、TBT）
	甲基锡（MMT、DMT）
邻苯二甲酸酯类质量分数	邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）
	邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）
	邻苯二甲酸二丁酯（DBP）
	邻苯二甲酸甲苯基丁酯（BBP）
	邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP）
	邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）
甲醛质量分数	不得检出

注：甲醛质量分数的检出限为20 mg/kg。

6 试验方法

6.1 试样状态调节和试验环境

试样的状态调节按GB/T 2918-2018的规定，在温度（23±2）℃、相对湿度（50±10）%的标准环境下进行，薄膜试样的状态调节时间不少于24h，并在此环境条件下进行试验。

6.2 外观

对于（23±2）℃下呈液态的产品，自然光下目测；对于（23±2）℃下呈固态或蜡状的产品，放置60℃~80℃烘箱下烘至熔融、均一状态，降温至40℃~45℃后，自然光下目测。

6.3 水的质量分数

按GB/T 22313-2008的规定进行测定。

6.4 羟值

按GB/T 12008.3-2009的规定进行测定。

6.5 异氰酸酯基(-NCO)含量

按GB/T 12009.4-2016中方法A的规定进行测定。

6.6 黏度

按GB/T 7193-2008中4.1的规定进行测定。

6.7 成肌性(得膜率)

6.7.1 试验步骤

I类产品按附录A中A.1的规定制备薄膜试样,记录涂布棒间隙为 D_0 ,按GB/T 6672-2001的规定测试薄膜厚度,记录为 D ,数值精确至0.01mm。

II类产品按附录B中B.1的规定制备薄膜试样,记录涂布棒间隙为 D_0 ,按GB/T 6672-2001的规定测试薄膜厚度,记录为 D ,数值精确至0.01mm。

6.7.2 结果计算

成肌性(得膜率)结果按公式(1)计算。

$$\text{成肌性} = \frac{D}{D_0} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

D ——为薄膜厚度,单位为毫米(mm);

D_0 ——为涂布棒间隙,单位为毫米(mm)。

6.8 100%模量、拉伸强度和断裂伸长率

6.8.1 试样制作

I类产品薄膜试样按附录A的规定进行制备,II类产品薄膜试样按附录B的规定进行制备。

6.8.2 试验步骤与结果计算

按QB/T 4197-2011中5.5.2的规定进行测定。

6.9 安全技术要求

6.9.1 有机溶剂质量分数

6.9.1.1 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

6.9.1.1.1 待测液的制备

称取约0.2g试样，精确至0.0001g，置于10 mL的容量瓶中，用甲醇定容，用聚四氟乙烯过滤头进行过滤，得到待测液，待用。

6.9.1.1.2 试验步骤

称取一定量的待测液于气相色谱-质谱联用仪样品瓶中并用聚四氟乙烯塞密封。按QB/T 5158-2017中3.4的规定进行测定。

6.9.1.2 苯、甲苯、二甲苯

按GB/T 23990-2009中方法B的规定进行测定。

6.9.2 有机锡质量分数

按GB/T 34706-2017的规定进行测定。

6.9.3 邻苯二甲酸酯类质量分数

6.9.3.1 待测液的制备

称取约0.2g试样，精确至0.0001g，置于10 mL的容量瓶中，用正己烷定容，用聚四氟乙烯过滤头进行过滤，得到待测液，待用。

6.9.3.2 试验步骤

称取一定量的待测液于气相色谱-质谱联用仪样品瓶中并用聚四氟乙烯塞密封。按GB/T 34715-2017的规定进行测定。

6.9.4 甲醛质量分数

按QB/T 4201-2011的规定进行测定。

7 检验规则

7.1 检验分类

本产品检验分为型式检验和出厂检验。

7.2 型式检验

型式检验项目见表6。有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品或老产品转厂的试制鉴定；
- b) 正式生产后，如生产地、配方、原料、工艺有重大改变时；
- c) 正常生产时，每12个月至少一次；
- d) 产品长期停产六个月以上恢复生产时；
- e) 出厂检验结果与上次型式检验存在较大差异时；
- f) 国家质量监督部门提出要求时。

表 6 检验项目

检验项目		型式检验	出厂检验	要求章条号	试验方法章条号
外观		●	●	5.1	6.2
水的质量分数		●	●	5.2	6.3
羟值		●	●		6.4
异氰酸酯基(-NCO)含量		●	●		6.5
黏度		●	●		6.6
成肌性(得膜率)		●	—		6.7
100%模量		●	—	5.3	6.8
拉伸强度		●	—		6.8
断裂伸长率		●	—		6.8
有机溶剂质量分数	N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	●	—	5.4	6.9.1.1
	苯、甲苯、二甲苯	●	—		6.9.1.2
有机锡质量分数	丁基锡(MBT、DBT、TBT)	●	—		6.9.2
	甲基锡(MMT、DMT)	●	—		6.9.2
邻苯二甲酸酯类质量分数		●	—		6.9.3
甲醛质量分数		●	—	6.9.4	

注：●为检验项目；—为不检验项目。

7.3 出厂检验

7.3.1 检验项目

出厂检验项目见表6。

7.3.2 组批规则与抽样方案

7.3.2.1 批

同一反应釜同一反应周期生产的产品为一批。

7.3.2.2 抽样方案

按GB/T 6678和GB/T 6680进行，取样瓶应干燥清洁。I类产品A组分、B组分和II类产品取样量均不得少于500g，将取得的样品均分为两组，分别装入干燥、清洁的样品瓶中密封，注明产品名称、型号、批号、生产日期和取样时间，一组用于检验，另一组保存备查。

7.3.3 判定规则

检验结果若全部项目合格，则判该批产品合格。若有不合格项，应在原批中重新双倍取样，分别对不合格项进行复验，复验结果若全部合格，则判合格，否则判该批产品为不合格。

8 标志、标签和随行文件

产品包装容器上应粘有明显的产品标签，标签内容应包含：产品名称、生产单位和地址、生产日期或生产批号、保质期（或有效期）、净质量、本标准编号、产品检验合格证、产品型号及商标等。

产品随行文件应有产品说明书，产品说明书上应包含产品使用说明等。

9 包装、运输、贮存

9.1 包装

采用洁净、干燥的镀锌桶、铁桶、不锈钢罐包装，I类产品B组分包装时需充氮气。

9.2 运输

运输过程中轻装轻卸，勿日晒雨淋，保持包装、标识完整。

9.3 贮存

产品贮存在通风、干燥的仓库内，避免露天堆放，防止日晒雨淋，防止严寒，远离热源。产品自生产之日起，保质期不超过六个月；超过六个月，若检验外观、理化性能、物理力学性能合格，仍可使用。

附录 A

(规范性)

I 类产品薄膜试样的制备

A.1 试样的制备

A.1.1 仪器、设备

A.1.1.1 电动搅拌机。

A.1.1.2 聚氨酯低压浇注机。

A.1.1.3 平纹或镜面离型纸。

A.1.1.4 涂布棒，涂布间隙0.2mm~0.3mm。

A.1.1.5 电热恒温鼓风干燥箱。

A.1.1.6 裁刀。

A.1.2 制备步骤

A.1.2.1 按产品说明书配制A组分混合液，用电动搅拌机搅拌10min，加入聚氨酯低压浇注机的A组分储罐中，将B组分加入聚氨酯低压浇注机的B组分储罐中。

A.1.2.2 设置聚氨酯低压浇注机的A组分储罐温度为20℃~40℃，低速搅拌，循环20min；设置B组分储罐温度为20℃~40℃，不搅拌，循环20min后；

A.1.2.3 按产品说明书确定聚氨酯发泡反应中心A组分混合液和B组分的比例，调整聚氨酯低压浇注机的计量泵；

A.1.2.4 设置混合搅拌转速为3000r/min，启动搅拌。

A.1.2.5 把平板玻璃固定在合适的水平平台上，裁取合适大小的离型纸，平铺并固定于玻璃板上。

A.1.2.6 用涂布棒将混合后的AB组分涂刮于离型纸上（见图A.1）。涂刮时压力要均匀，以保证刮出的薄膜厚度均匀。

A.1.2.7 将带有涂层的离型纸平置于预先设定并恒温于（135±2）℃的烘箱内4min~5min后取出，冷却至室温静置6h。

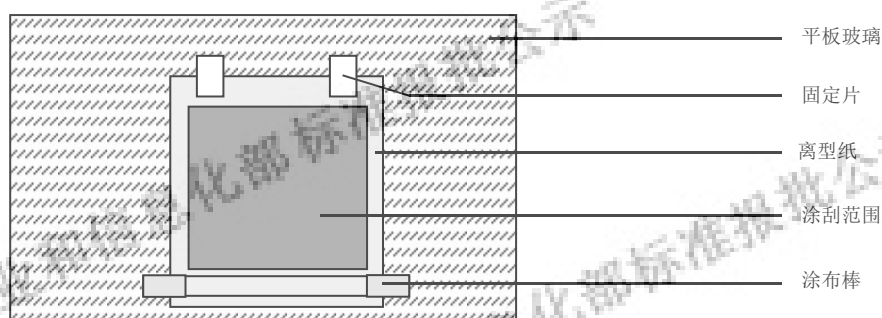


图 A.1 涂刮薄膜试样示意图

A.2 试样的裁取

A.2.1 试样规格

试样宽度25mm，总长度75mm，长度方向上中间量取35mm，两边划标志线，保证两标志线间距即标距为35mm，线外两边夹持位长度各20mm。

A.2.2 试样数量

试样数量不少于3片。

A.2.3 裁样方法

A.2.3.1 在离型纸上的样品中间选择表面平坦、无异常的部位，按图A.2的示意裁取试样。

A.2.3.2 平置于标准环境中进行试样调节不少于24h。

A.2.3.3 将试样从离型纸上剥离下来。

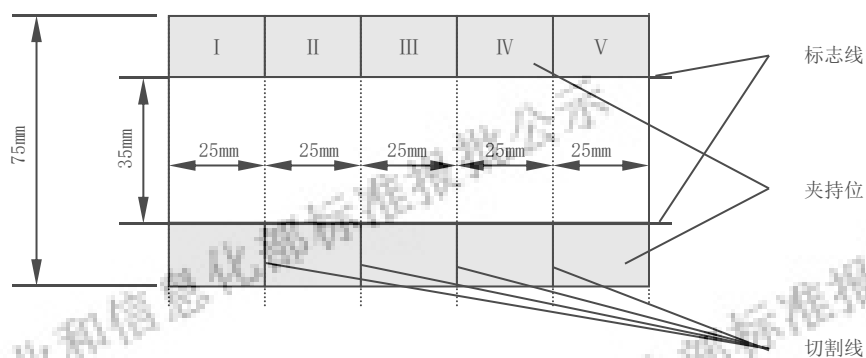


图 A.2 裁取试样示意图

附录 B

(规范性)

II类产品薄膜试样的制备

B.1 试样的制备

B.1.1 仪器、设备

B.1.1.1 电动搅拌机。

B.1.1.2 脱泡机。

B.1.1.3 平板玻璃。

B.1.1.4 离型纸。

B.1.1.5 涂布棒，涂布间隙 $0.2\text{mm}\sim 0.3\text{mm}$ 。

B.1.1.6 电热恒温鼓风干燥箱。

B.1.1.7 裁刀。

B.1.2 制备步骤

B.1.2.1 按产品说明书的要求配制工作液，低速搅拌20min以上，工作液均匀，脱泡完全，备用。

B.1.3.2 把平板玻璃固定在合适的水平平台上，裁取合适大小的离型纸，平铺并固定于玻璃板上。

B.1.3.3 用涂布棒将上述工作液涂刮于离型纸上（见图 B.1），静置 5s，让夹带的气泡消除。涂刮时压力要均匀，以保证刮出的薄膜厚度均匀。

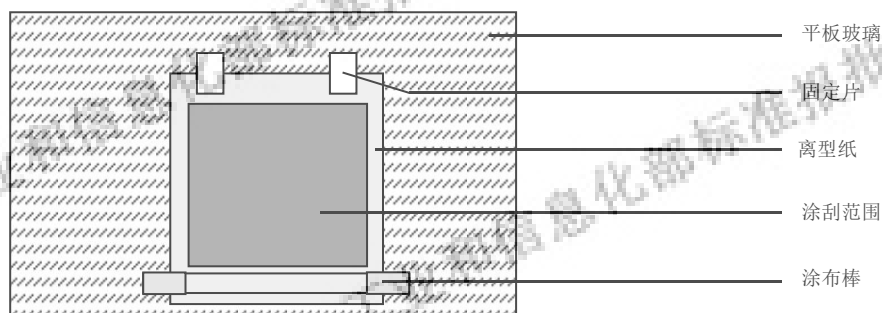
B.1.3.4 将带有涂层的离型纸平置于预先设定好温度的鼓风干燥箱中，程序升温烘烤，先 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2min，再 $145^{\circ}\text{C}\sim 165^{\circ}\text{C}$ 升温烘烤 5min，取出，备用。

图 B.1 涂刮薄膜试样示意图

B.2 试样的裁取

B.2.1 试样规格

试样宽度25mm，总长度75mm，长度方向上中间量取35mm，两边划标志线，保证两标志线间距即标距为35mm，线外两边夹持位长度各20mm。

B.2.2 试样数量

试样数量不少于3片。

B.2.3 裁样方法

B.2.3.1 在离型纸上的样品中间选择表面平坦、无异常的部位，按图B.2的示意裁取试样。

B.2.3.2 平置于标准环境中进行试样调节，不少于24h。

B.2.3.3 将试样从离型纸上剥离下来。

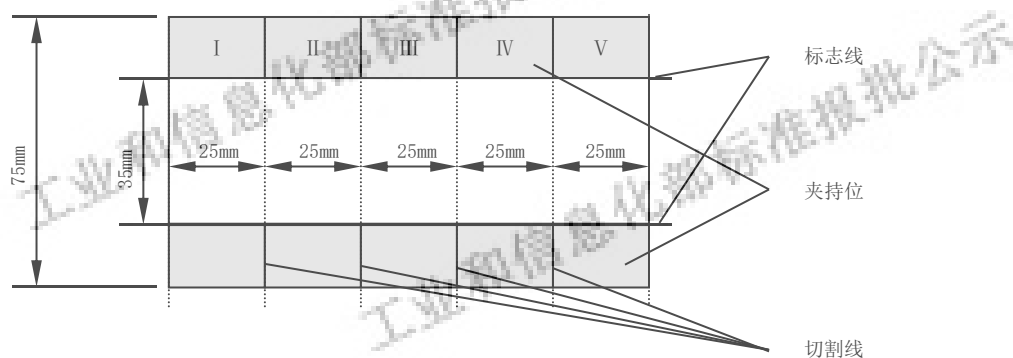


图 B.2 裁取试样示意图