ГОСТ Р 50303—92
(ИСО 4901—85)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УПРОЧНЕННЫЕ ПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА СТИРОЛА

Издание официальное

БЗ 9—92/911

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 678.5.672.543.3:006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УПРОЧНЕННЫЕ ПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Определение содержания остаточного мономера стирола

Reinforced plastics based on unsaturated polyester resins. Determination of residual styrene monomer content

ОКСТУ 2209

ГОСТ Р 50303—92

(ИСО 4901—85)

Дата введения 01.01.94

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает методы определения содержания остаточного мономера стирола в упрочненных пластиках на основе ненасыщенных полиэфирных смол газовой хроматографией и с помощью раствора Вийса.

2. ССЫЛКА

ГОСТ 15820 «Полистирол и сополимеры стирола. Газохроматографический метод определения остаточных мономеров и неполимеризующихся примесей».

3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА СТИРОЛА С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

3.1. Сущность метода

Экстракция дихлорметаном стирола из упрочненных пластиков на основе ненасыщенных полиэфирных смол и определение его с помощью газовой хроматографии.

3.2. Реактивы

3.2.1. Дихлорметан.

3.2.2. Метанол.

3.2.3. *н*-Бутилбензол.

3.2.4. Стирол свежеперегнанный и хранящийся до момента использования при 0°С.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1993

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

При смешивании стирола с равным количеством метанола раствор должен быть прозрачным.

3.2.5. Полиэтиленгликоль с относительной молекулярной массой 15000—20000 (карбовакс 15—20М).

3.2.6. Диатомитовая земля с размером частиц 210—250 мкм (целит, промытый в кислоте).

3.2.7. Гелий в качестве газа-носителя и водород с воздухом в качестве горючих газов.

При применении детектора ионизации в пламени вместо гелия допускается использовать азот. Замена газа-носителя допускается только в том случае, если при этом не изменяются результаты.

3.3. Аппаратура

3.3.1. Режущее устройство или диск с алмазной режущей кромкой, охлаждаемой водой.

3.3.2. Газовый хроматограф с устройством для ввода жидких образцов, детектор ионизации в пламени, записывающее устройство.

Допускается использовать другие типы детектора, например детектор по теплопроводности, имеющий, однако, более низкую чувствительность.

3.3.3. Микрошприц емкостью 1—50 мл.

3.3.4. Аналитические весы с погрешностью взвешивания 1 мг.

3.4. Подготовка образцов

3.4.1. В качестве образцов используют кусочки (стружку) полиэфирной заполимеризованной смолы или пластика на основе этой смолы размером от 1—2 мм до 10 мм, получаемые с помощью режущего устройства (п. 3.3.1). При изготовлении образцов не допускается их нагрев, чтобы не изменилось содержание мономера стирола при испытании.

3.4.2 *Подготовка растворителя для экстрагирования*

В колбе емкостью 25 мл взвешивают (600±1) мг *н*-бутилбензола (п. 3.2.3), переливают в мерную колбу емкостью 1000 мл с отметкой и разбавляют до отметки дихлорметаном (п. 3.2.1). Температура жидкости должна быть при этом (20±0,5) °С.

3.4.3. *Экстракция стирола*

В зависимости от ожидаемого содержания мономера стирола взвешивают с точностью до 1 мг 1—2 г образца (п. 3.4.1) и помещают его в коническую колбу емкостью 50 мл, затем в эту колбу вливают (15±0,1) мл растворителя (п. 3.4.2) и оставляют на 15—20 ч, периодически встряхивая, в закрытой колбе, затем с помощью водоструйного насоса отфильтровывают суспензию и собирают фильтрат.

3.4.4. *Прокаливание остатка после фильтрования*

Остаток (п. 3.4.3) необходимо прокалить согласно приложению. Его масса после прокаливания — m_1.

Допускается вместо остатка использовать любую часть испытуемого образца.

3.5. Проведение испытания

Для испытания необходимо подготовить три пробы (п. 3.4).

3.5.1. *Приготовление калибровочных смесей*

600 мг *н*-бутилбензола с таким же количеством стирола взвешивают с точностью до 1 мг, переливают в мерную колбу емкостью 1000 мл с отметкой и разбавляют до отметки смесью из двух частей дихлорметана (п. 3.2.1) и одной части метанола (п. 3.2.2). Рекомендуемое количество стирола — 100, 200, 500, 800 и 1000 мг. Температура калибровочных смесей при смешивании (20±0,5)°С.

3.5.2. *Рабочие условия для газовой хроматографии*

Применяется колонка (металлическая или стеклянная трубка длиной 4,5 м и внутренним диаметром 4 мм), заполненная стационарной фазой из диатомитовой земли, которая покрыта 10%-ным раствором полиэтиленгликоля (п. 3.2.5). Способы нанесения покрытия и набивки колонки могут быть любыми, обеспечивающими эффективное разделение.

Колонку необходимо продуть газом-носителем в течение 24 ч при температуре газового потока 150°С.

Допускаются изменения насадки и размеров колонки, если это не влияет на результаты хроматографирования.

Изотермическая температура колонки 80°С.

Температура испарителя 150°С.

Температура детектора 150°С.

Газ-носитель — гелий (или азот согласно п. 3.2.7).

Скорость потока газа-носителя — 100 мл/мин, скорости потоков водорода и воздуха устанавливаются таким образом, чтобы обеспечить:

а) высокую чувствительность;

б) линейную зависимость в диапазоне избираемых концентраций;

в) незначительное влияние небольших скоростей потока на высоту пика или чувствительность.

Рекомендуемая скорость записывающего устройства — 0,5 см/мин.

3.5.3. *Хроматографический анализ пробы и калибровочных смесей*

В зависимости от чувствительности используемого газового хроматографа вводят необходимый объем пробы (п. 3.4.3) или калибровочной смеси (п. 3.5.1). Вводимый объем не учитывается при расчете результатов, но должен быть одинаковым для калибровочных смесей.

Хроматографирование проводят до тех пор, пока не выйдет *н*-бутилбензол.

3.5.4. *Расчет пиков газовых хроматограмм*

Время удерживания стирола и *н*-бутилбензола относительно друг друга должно быть известно. Точные значения изменяются в зависимости от плотности набивки, времени использования колонки и других газохроматографических параметров.

Примечание. Время удерживания стирола при условиях, указанных в п. 3.5.2, составляет ~16,5 мин, *н*-бутилбензола (стандартного) ~20,5 мин, время удерживания стирола относительно *н*-бутилбензола ~0,8 мин

Площади пиков (A) стирола и *н*-бутилбензола могут быть определены с помощью электронного интегрирования, планиметрии и на основе уравнения

$$A = h \cdot w,$$

где h — высота пика;

w — ширина пика на половине его высоты.

При серийных определениях достаточно измерить высоту пика на хроматограммах пробы и калибровочных смесей.

Выбранный метод определения площади пиков должен быть одинаков для пробы и калибровочной смеси.

3.6. Обработка результатов

3.6.1 *Расчет по градуировочному графику*

3.6.1.1. *Построение градуировочного графика*

Строят градуировочный график зависимости отношения площадей пиков стирола и *н*-бутилбензола от соответствующих концентраций, выраженных в миллиграммах на миллиметры (мг/мм):

$$\frac{A'_a}{A'_s},$$

где A'_a — площадь пика стирола калибровочной смеси;

A'_s — площадь пика *н*-бутилбензола в калибровочной смеси.

3.6.1.2. *Определение процентного содержания стирола*

Определяют отношение площадей пиков в анализируемой пробе:

$$\frac{A_a}{A_s},$$

где A_a — площадь пика стирола в анализируемой пробе;

A_s — площадь пика *н*-бутилбензола в анализируемой пробе.

Концентрацию стирола (c), выраженную в миллиграммах на миллиметр, находят по градуировочному графику. Зная концентрацию, определяют процентное содержание стирола (P) (по массе) в образце по уравнению

$$P = \frac{1,5 \cdot c}{m_p},$$

где m_p – масса образца, г.

3.6.2. *Расчет результатов по одной точке градуировки*

При линейной зависимости между площадями пиков и соответствующими концентрациями стирола применяют следующее уравнение:

$$P = 1{,}5\,\frac{m'_a \cdot A_a \cdot A'_s}{m_p \cdot A'_a \cdot A_s},$$

где A'_a, A'_s, A_a, A_s, m_p имеют такие же значения, как и в п. 3.6.1;

m_a — масса стирола в 1000 мл калибровочной смеси (п. 3.5.1).

3.6.3. *Расчет содержания мономера стирола*

Для расчета содержания мономера стирола с учетом содержания смолы в испытуемом образце необходимо заменить m_p на $m_p - m_f$ в уравнениях пп 3.6.1.2 и 3.6.2, в которых m_f является массой остатка после прокаливания в граммах (п. 3.4.4).

3.6.4. *Точность измерения*

Разброс результатов трех измерений содержания мономера стирола в одном образце не должен превышать 0,01 %.

4. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА СТИРОЛА С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРА ВИЙСА

4.1. Сущность метода

Экстракция стирола из упрочненных пластиков на основе ненасыщенных полиэфирных смол дихлорметаном с последующей реакцией с раствором Вийса.

Примечания:

1. Если ненасыщенная полиэфирная смола, кроме ненасыщенной дикарбоновой кислоты, содержит другие ненасыщенные компоненты, то на реакцию с раствором Вийса могут влиять вещества, экстрагированные из этих компонентов. В этом случае результаты определения стирола могут быть выше, чем его фактическое содержание. Это относится к ненасыщенным полиэфирным смолам, содержащим тетрагидрофталевую кислоту, но не относится к смолам, содержащим НЕТ-кислоту. В этом случае содержание стирола необходимо определять с помощью газовой хроматографии.

2. При использовании диметиланилина или диэтиланилина и им подобных в качестве ускорителей в количествах 0,1—0,2% содержание стирола будет приблизительно на 0,05—0,1% выше фактического, потому что эти анилины реагируют с раствором Вийса.

Присутствие акрилового и метакрилового эфиров во внимание принимать не следует.

4.2. Реактивы

При проведении испытания следует применять дистиллированную воду.

4.2.1. Дихлорметан.

4.2.2. Ледяная уксусная кислота

4.2.3. Йодид калия, раствор массовой концентрации 100 г/дм³, не содержащий йодатов.

4.2.4. Раствор Вийса.

Растворяют (8±1) г трихлорида йода и (9±0,1) г йода в смеси из 300 мл четыреххлористого углерода и 700 мл ледяной уксусной кислоты. Вместо трихлорида йода можно использовать монохлорид йода.

Раствор темного цвета отфильтровывают и хранят в темном месте.

Раствор Вийса используют через три дня после приготовления.

4.2.5. Тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), раствор концентрации 0,05 моль/дм³.

4.2.6. Раствор крахмала концентрации 10 г/дм³, стабилизированный йодидом ртути (II) концентрации 10 мг/дм³ или салициловой кислотой концентрации 1 мг/дм³.

4.3. Аппаратура

4.3.1. Режущее устройство или диск с алмазной режущей кромкой, охлаждаемой водой.

4.3.2. Аналитические весы с погрешностью взвешивания 1 мг.

4.4. Подготовка образцов

4.4.1. В качестве образцов используют кусочки (стружку) полиэфирной заполимеризованной смолы или пластика на основе этой смолы размером от 1—2 мм до 10 мм, получаемые с помощью режущего устройства (п. 4.3.1). При изготовлении образцов не допускается нагрев, чтобы не изменилось содержание мономера стирола при испытании.

4.4.2. *Экстракция стирола*

0,5—2 г образца (п. 4.4.1) взвешивают с точностью до 1 мг для определения содержания стирола (начальная масса m_1) и 2—3 г образца для определения содержания активного кислорода (начальная масса m_2). Навески помещают в конические колбы емкостью 500 мл.

Для пластиков на основе ненасыщенных полиэфирных смол, упрочненных стеклянными или другими волокнами, масса образца должна быть увеличена с тем, чтобы содержание смолы в нем соответствовало вышеуказанному.

К навеске добавляют 100 мл дихлорметана, суспензию выдерживают в закрытой колбе 15—20 ч, периодически встряхивая, далее с помощью водоструйного насоса собирают фильтрат в коническую колбу емкостью 500 мл.

Примечание. Испытания можно проводить и без отделения остатка, однако абсорбция йода на поверхности смолы может привести к завышению результата.

4.4.3. *Прокаливание отфильтрованного остатка*

Отфильтрованный остаток (п. 4.4.2) прокаливают согласно приложению (масса после прокаливания m_3 и m_4).

4.5. Проведение испытания

Для испытания необходимо подготовить три пробы (п. 4.4).

4.5.1. *Реакция с раствором Вийса и титрование*

В фильтрат (п. 4.4.2) добавить (10,0±0,05) мл раствора Вийса для определения стирола, закрыть пробкой колбу и поставить в темное место при комнатной температуре на 15—45 мин, затем добавить 20 мл ледяной уксусной кислоты (п. 4.2.2) и 15 мл раствора йодида калия (п. 4.2.3), неплотно закрыть колбу пробкой и дать отстояться в темноте 30—60 мин, встряхивая при этом 2—3 раза.

После добавления 100 мл воды фильтрат титруют раствором тиосульфата натрия (п. 4.2.5), сильно встряхивая колбу. К концу титрования добавляют в качестве индикатора раствор крахмала (п. 4.2.6).

Холостое титрование проводят, используя те же реактивы и условия.

Если после реакции фильтрата с раствором Вийса расходуется менее 25% раствора Вийса (масса холостой пробы взята за 100%), то это определение считается недействительным и оно должно быть повторено с навеской меньшей массы — 0,2—0,3 г, либо с той же массой образца, но с добавлением двойного количества раствора Вийса. Холостую пробу необходимо также титровать с двойным количеством раствора Вийса.

4.5.2. *Поправка на содержание активного кислорода*

К фильтрату добавляют 4 мл раствора йодида калия (п. 4.2.3) и 50 мл ледяной уксусной кислоты (п. 4.2.2), сильно встряхивают, быстро закрывают коническую колбу и помещают ее в темное место на 30—60 мин, периодически встряхивая при этом 2—3 раза. Затем добавляют 50 мл воды и титруют раствором тиосульфата натрия (п. 4.2.5), сильно встряхивая колбу. К концу титрования добавляют крахмальный раствор (п. 4.2.6). Холостое титрование проводят, используя те же реактивы в тех же условиях.

4.6. Обработка результатов

Содержание мономера стирола (P) в процентах определяют либо по общей массе анализируемой пробы

$$P = 10{,}4\,c\left(\frac{V_1-V_2}{m_1}+\frac{V_3-V_4}{m_2}\right),$$

либо по массе смолы в анализируемой пробе

$$P = 10{,}4\,c\left(\frac{V_1-V_2}{m_1-m_3}+\frac{V_3-V_4}{m_2-m_4}\right),$$

где V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, используемого при холостом титровании мономера стирола, мл,

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия, используемого при титровании пробы (п. 4.5.1), мл;

V_3 — объем раствора тиосульфата натрия, используемого при титровании активного кислорода (п. 4.5.2), мл;

V_4 — объем раствора тиосульфата натрия, используемого при холостом титровании при определении активного кислорода, мл;

c — фактическая концентрация раствора тиосульфата натрия, используемого при титровании, моль/дм^3;

m_1 — начальная масса пробы для определения мономера стирола, г;

m_2 — начальная масса пробы для определения активного кислорода, г;

m_3 — масса пробы после прокаливания для определения мономера стирола, г;

m_4 — масса пробы после прокаливания для определения активного кислорода, г.

Примечание. При прокаливании стекловолокна выжигается замасливатель, который влияет на значения m_1—m_3 и m_2—m_4

5. ОТЧЕТ ОБ ИСПЫТАНИИ

Отчет об испытании должен включать следующую информацию:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) обозначение испытуемого материала;

в) продолжительность и температуру хранения, если это необходимо;

г) примененный метод испытания;

д) отдельные значения и среднее арифметическое содержания остаточного мономера стирола в упрочненных пластиках на основе ненасыщенных полиэфирных смол, рассчитанные по общей массе или по содержанию смолы в испытуемом материале.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Обязательное

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕРИ МАССЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Метод заключается в определении потери массы образца стеклопластика при прокаливании при температуре (625±20)°С до постоянной массы.

Примечание. Для нестойких к воздействию указанной температуры упрочняющих волокон можно выбирать температуру в диапазоне от 500 до 600°С. Температура должна быть постоянной с точностью до ±20°С.

1. Оборудование

Фарфоровые тигли или лодочки по ГОСТ 9147.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Печь муфельная

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Кальция хлорид свежепрокаленный или хлорат магния безводный (ангидрон).

2. Отбор образцов для испытания

Для испытания отбирают не менее четырех образцов массой не менее 2 г каждый и толщиной не более 5 мм.

Допускается использовать образцы, на которых проводились механические испытания. В этом случае разрушенные участки удаляются.

3. Кондиционирование

При необходимости проводят кондиционирование образцов в термошкафу с воздушной вентиляцией. Процедура считается законченной, если разность массы до и после сушки не превышает 0,001 г.

4. Проведение испытания

Навеску образца помещают в чистый предварительно прокаленный до постоянной массы тигель и взвешивают на весах с погрешностью не более ±0,001 г. Тигель с образцом помещают в муфельную печь при температуре (625±20)°С или при выбранной температуре и прокаливают до постоянной массы.

Затем тигель с остатком образца охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

5. Обработка результатов

Для каждого образца вычисляют массовую долю потерь при прокаливании (m), выраженную в процентах от первоначальной массы образца, по формуле

$$m = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса тигля, г;
m_2 — масса тигля с образцом, г;
m_3 — масса тигля с образцом после прокаливания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение массовых долей потерь всех образцов. Результат испытания вычисляют до второго знака после запятой и округляют до первого.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН ТК 63 «Стеклопластики, стекловолокно и изделия из них»**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Н. В. Корольков, И. М. Рыбкина, В. Е. Леликова, Е. А. Липатов, Л. И. Чепелева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 24.09.92 № 1271**
   Настоящий стандарт подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 4901—85 «Пластмассы, упрочненные на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Определение содержания остаточного мономера стирола» и полностью ему соответствует

3. **Срок проверки — 1998 г.**

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела
ГОСТ 15820—70	2

Редактор *Н. П. Щукина*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. И. Кануркина*

Сдано в наб. 27.10.92 Подп. в печ. 14.12.92 Усл. п. л. 0,75. Усл. кр.-отт. 0,75. Уч.-изд. л. 0,70. Тир. 266 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1609

gost.e-ecolog.ru