ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ЕДИНАЯ СИСТЕМА ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И СТАРЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ПРИ СТАРЕНИИ

ГОСТ 9.716—91

Издание официальное

БЗ 11—90/896

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
г. Москва

gost.e-ecolog.ru

Редактор Р. С. Федорова
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. М. Смирнова*

Сдано в наб. 18.04.91 Подп. в печ. 21.06.91 1,5 усл. п. л. 1,5 усл. кр.-отт. 1,40 уч.-изд. л.
Тир. 5000 Цена 55 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 9
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 306

УДК 620.197:678.5:543.06:006.354 Группа Т99

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

Единая система защиты от коррозии и старения

МАТЕРИАЛЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Методы определения изменения содержания пластификатора при старении

ГОСТ 9.716—91

Unified system of corrosion and ageing protection. Polymeric materials. Methods of determining variation of plasticizer content with ageing

ОКСТУ 0009

Дата введения 01.01.92

Настоящий стандарт распространяется на пластифицированные полимерные материалы (материалы) и устанавливает методы определения изменения содержания пластификатора при старении.

Методы 1—3 предназначены для оценки изменения содержания пластификатора по изменению массы образца при нагревании. нием газожидкостной хроматографии (метод 1), инфракрасной спектроскопии (метод 2), термогравиметрии (метод 3).

Метод 4 предназначен для прогнозирования изменения содержания пластификатора в образце материала вследствие термического старения путем оценки кинетики диффузионной десорбции пластификатора по изменению массы образца при нагревании. Метод 4 распространяется только на материалы и изделия из поливинилхлорида.

1. МЕТОД 1

1.1. Сущность метода заключается в том, что до и после старения содержание пластификатора в полимерном материале определяется экстрагированием из пробы измельченного материала селективным растворителем, растворяющим пластификатор, но не растворяющим полимерную основу и другие добавки. Идентификацию и количественное определение пластификатора в экстракте осуществляют с применением газожидкостной хроматографии.

1.2. Отбор проб

1.2.1. Для приготовления пробы берут навеску полимерного материала массой по (20±1) г из десяти мест каждой партии материала или изделия.

Издание официальное

★

© Издательство стандартов, 1991

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

1.2.2. Пробу для испытания готовят измельчением полимерного материала до частиц, проходящих без остатка через сетку № 1 и остающихся на сетке № 05 по ГОСТ 3826.

1.2.3. Пробы, полученные по п. 1.2.2, смешивают и методом ручного квартования отбирают среднюю пробу массой (55±1) г.

1.3. Аппаратура. Реактивы. Материалы.

Приспособление для измельчения полимерных материалов;

колбы мерные 2-го класса точности, вместимостью 250 и 50 см³, исполнения 2 по ГОСТ 1770;

насадка для экстрагирования вместимостью 100 см³ из термически стойкого стекла по ГОСТ 25336;

колба круглодонная с взаимозаменяемым конусом, исполнения 1, вместимостью 250 см³ из термически стойкого стекла по ГОСТ 25336;

холодильник шариковый с взаимозаменяемым конусом исполнения 2 из химически стойкого стекла по ГОСТ 25336;

сетки № 1 и 05 по ГОСТ 3826;

весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г;

баня водяная с электрическим обогревом или колбонагреватель;

патроны экстракционные диаметром от 30 до 37 мм и высотой от 90 до 100 мм из фильтровальной бумаги марки Ф по ГОСТ 12026 или патрон стеклянный с пористым дном, который допускается применять, если частицы экстрагируемой пробы не проходят через пористое дно;

хроматограф газожидкостный, снабженный пламенно-ионизационным детектором, аналитические колонки к нему из стекла или нержавеющей стали длиной 1 м, диаметром 3—4 мм из комплекта хроматографа;

микрошприцы вместимостью 50, 10 и 5 мкл из комплекта хроматографа;

азот газообразный ос. ч. по ГОСТ 9293;

водород электролитический по ГОСТ 3022;

сорбент хроматографический для анализа пластификаторов (приложение);

кислота соляная по ГОСТ 3118;

кусочки неглазированного фарфора;

вата по ГОСТ 5556;

растворитель селективный квалификации х.ч. или ч.д.а. (см. приложение);

электропечь лабораторная, обеспечивающая поддержание температуры от 50 до 350°С с погрешностью не более ±2°С по ОСТ 16.0.801.397.

1.4. Подготовка к испытаниям

1.4.1. Готовят образцовый раствор пластификатора для калибровки хроматографа. Для этого навеску пластификатора массой 1,25 г, взвешенную на часовом стекле с погрешностью не более ±0,0002 г, растворяют в селективном растворителе, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, выдерживают при температуре (20±1)°С и доводят растворителем до метки. Концентрация полученного раствора пластификатора 25 мг/см³.

1.4.2. Калибруют хроматограф образцовым раствором пластификатора в селективном растворителе. Для этого в хроматограф микрошприцем вместимостью 50 мкл последовательно вводят 10 доз раствора (5, 10, 15, ..., 50 мкл), при температуре (20±1)°С. При этом содержание пластификатора изменяется от 0,125 до 1,25 мг с градацией 0,125 мг. Количество параллельных проб j для каждой из концентраций (доз) не менее пяти.

Допускается использовать микрошприцы объемом 10 мкл, при этом массу навески пластификатора, равную 6,25 г, растворяют в 50 см³ растворителя. Концентрация полученного раствора пластификатора 125 мг/см³.

1.4.3. Концентрация пластификатора в каждой дозе регистрируется самописцем прибора в виде хроматограмм. При этом высота пиков не должна превышать диапазона шкалы регистрирующего прибора, а высота наименьших пиков должна быть достаточной для расчета, что достигается подбором соответствующей чувствительности прибора.

1.4.4. Температура термостата колонок при изотермическом режиме (200±2)°С, испарителя хроматографа — (250±2)°С; объемный расход газа-носителя (азота) — 30 см³/мин, водорода — 30 см³/мин.

Скорость диаграммной ленты — 10 мм/мин.

1.4.5. При вводе каждой из доз раствора измеряют площадь хроматографического пика (S_{kj}), соответствующего количеству введенного пластификатора. Площадь пика, соответствующую каждой из введенных доз каждой из параллельных проб, вычисляют по формуле

$$S_{kj}=h_j b_j, \qquad (1)$$

где h_j — высота пика, мм;

b_j — ширина пика, измеренная на половине его высоты, мм; $j \geqslant 5$.

Среднее арифметическое значение S_k для каждой из доз вычисляют по формуле

$$\overline{S}_k=\frac{\sum\limits_{j=1}^{5} S_{kj}}{5}. \qquad (2)$$

Строят калибровочный график зависимости площадей пиков от количества пластификатора.

1.4.6. Количество пластификатора, находящееся в каждой из доз раствора (a_k), связано с площадью соответствующего хроматографического пика соотношением

$$a_k = L \cdot \bar{S}_k, \tag{3}$$

где a_k — изменяется от 0,125 до 1,250 мг с градацией 0,125 мг;

L — угловой коэффициент.

Угловой коэффициент L вычисляют методом наименьших квадратов по формуле

$$L = \frac{10\sum\limits_{k=1}^{10} \bar{S}_k a_k - \sum\limits_{k=1}^{10} \bar{S}_k \sum\limits_{k=1}^{10} a_k}{10\sum\limits_{k=1}^{10} (\bar{S}_k)^2 - \left(\sum\limits_{k=1}^{10} \bar{S}_k\right)^2}, \tag{4}$$

где $k = 1, 2, \ldots, 10$ — количество доз.

1.4.7. Коэффициент L, определенный по п. 1.4.6, подставляют в формулу (3) и для всех a_k находят расчетные значения $\bar{S}_{k(\text{расч})}$.

1.4.8. Вычисляют отклонение экспериментальных значений $\bar{S}_k$ от расчетных $\bar{S}_{k(\text{расч})}$. Для этого вычисляют среднее квадратическое отклонение (σ_k) экспериментальных значений $\bar{S}_k$ от расчетных $S_{k(\text{расч})}$ по формуле

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{\sum\limits_{k=1}^{10} (\bar{S}_k - \bar{S}_{k(\text{расч})})^2}{9}}. \tag{5}$$

Если значения $\bar{S}_k$ не попадают в интервал $2\sigma_k$, т. е. $\bar{S}_k - \bar{S}_{k(\text{расч})} \leqslant 2\sigma_k$, их исключают из результатов эксперимента и коэффициент L вычисляют вновь по п. 1.4.6 для оставшихся значений $\bar{S}_k$ до тех пор, пока все экспериментальные точки будут попадать в интервал $2\sigma_k$. Количество оставшихся экспериментальных значений S_k должно быть не менее пяти.

1.4.9. Если экспериментальные значения $\bar{S}_k$ не удовлетворяют требованиям п. 1.4.8, испытания повторяют.

1.4.10. Изготовляют модельную композицию пластифицированного материала в количестве (1±0,1) кг по технологии и рецептуре в соответствии с нормативно-технической документацией (НТД) на исследуемый материал. Пробы для испытаний отбирают и подготавливают в соответствии с п. 1.2.

1.4.11. Экстракционные патроны и вату предварительно экстрагируют в экстракторе Сокслета в течение 4 ч и высушивают при 80°С до постоянной массы.

1.4.12. В экстракционный патрон помещают 10 г подготовленной по п. 1.2.3 модельной композиции, взвешенной с погрешностью не более ±0,001 г. Навеску в экстракционном патроне закрывают пробкой из ваты. Количество параллельных определений — не менее пяти.

1.4.13. Экстракционный патрон помещают в экстрактор Сокслета.

1.4.14. В сухую экстракционную колбу с кусочками неглазированного фарфора заливают 180 — 200 см³ селективного растворителя. Колбу соединяют с экстракционной насадкой с помощью шлифов без применения смазки.

1.4.15. Экстракцию осуществляют в течение 8 ч при скорости не менее 10 циклов в 1 ч до полного извлечения пластификатора из исследуемого материала. Признаком полного извлечения является отсутствие пятна пластификатора на фильтровальной бумаге, на которую наносят каплю раствора из последнего цикла экстракции.

1.4.16. После окончания экстракции колбу с экстрактом разъединяют с экстракционной насадкой. В колбу сливают остаток растворителя из насадки, экстракт переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, выдерживают при температуре (20±1)°С, доливают до метки селективным растворителем.

1.4.17. Из мерной колбы с помощью микрошприца отбирают 50 мкл экстракта, вводят в хроматограф и измеряют площадь хроматографического пика, соответствующую концентрации пластификатора.

1.4.18. По площади хроматографического пика, используя формулу (3), вычисляют массу пластификатора ($a_{мкj}$), содержащуюся в 50 мкл экстракта каждой параллельной пробы модельной композиции, в миллиграммах.

1.4.19. Вычисляют массовую долю пластификатора ($C_{пфj}$) в процентах в каждой из параллельных проб модельной композиции материала по формуле

$$C_{пфj} = \frac{5a_{мкj}}{m_{мкj}} \cdot 100, \qquad (6)$$

где $m_{мкj}$ — масса каждой из параллельных проб модельной композиции, взятая по п. 1.4.12, мг;

5 — нормирующий коэффициент;

$a_{мкj}$ — масса пластификатора в каждой из параллельных проб, экстрагированная из модельной композиции, вычисленная по п. 1.4.18, мг.

1.4.20. Вычисляют среднее арифметическое значение содержания пластификатора из всех параллельных проб модельной композиции, взятых для испытаний ($\overline{C}_{пф}$, %), по формуле

$$\overline{C}_{пф} = \frac{\sum_{j=1}^{n} C_{пфj}}{n}, \qquad (7)$$

где n — количество параллельных проб модельной композиции. Допускаемое расхождение между $\overline{C}_{пф}$ и отдельными значениями $C_{пфj}$ не должно превышать 5% отн. Если расхождение больше 5% отн., то испытания повторяют.

1.4.21. Вычисляют коэффициент экстракции пластификатора ($K_э$) по формуле

$$K_э = \frac{\overline{C}_{пф}}{C_{мк}}, \qquad (8)$$

где $C_{мк}$ — массовая доля пластификатора в модельной композиции по п. 1.4.10, %;

$\overline{C}_{пф}$ — среднее арифметическое значение содержания пластификатора модельной композиции по п. 1.4.20, %.

1.5. Проведение испытаний

1.5.1. Из средней пробы исследуемого материала, полученной по пп. 1.2.1—1.2.3, отбирают пробы массой 10 г, взвешенные с погрешностью не более ±0,001 г.

1.5.2. Количество параллельных проб (n) вычисляют в соответствии с ГОСТ 9.707 (приложение 3). Если относительная ошибка и вероятность попадания среднего арифметического значения $\overline{C}_{пф}$ в доверительный интервал не задаются, то количество проб должно быть не менее пяти.

1.5.3. Проводят экстракцию пластификатора из каждой из параллельных проб материала до старения селективным растворителем и определяют количество пластификатора, находящееся в 50 мкл экстракта ($a_э$) в соответствии с пп. 1.4.11—1.4.18.

Массовую долю пластификатора в каждой из параллельных проб исследуемой композиции (P_j) в процентах вычисляют по формуле

$$P_j = \frac{5a_э}{m_{икj} \cdot K_э} \cdot 100, \qquad (9)$$

где $a_э$ — содержание пластификатора в 50 мкл экстракта каждого из образцов, мг;

$m_{икj}$ — масса каждой из проб исследуемой композиции, мг;

$K_э$ — коэффициент экстракции, вычисленный по п. 1.4.21;

1.5.4. Массовую долю пластификатора ($\overline{P}$) в процентах в материале до старения вычисляют по формуле

$$\overline{P} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \frac{5a_э}{m_{якj} \cdot K_э}}{n} \cdot 100, \qquad (10)$$

где n — количество параллельных образцов.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов всех параллельных определений, допускаемое расхождение между $\overline{P}$ и отдельными значениями P_j не должно превышать 5% отн. Если расхождение больше 5% отн., испытания повторяют.

1.5.5. Проводят старение исследуемого материала в соответствии с НТД.

1.5.6. После старения исследуемого материала проводят испытания по пп. 1.5.1—1.5.3. Определяют массовую долю пластификатора в исследуемом материале ($\overline{P}'$) в процентах после старения по формуле (10).

1.5.7. Изменение содержания пластификатора (в процентах) вследствие старения материала определяют по разности содержания пластификатора $\overline{P}$, определяемого по п. 1.5.3, и $\overline{P}'$, определяемого по п. 1.5.6.

1.5.8. Результаты испытаний вносят в протокол, в котором должны быть указаны:

1) наименование предприятия-изготовителя;
2) наименование материала, тип и условное обозначение;
3) номер партии и дата изготовления;
4) НТД на старение;
5) тип, марка, НТД на селективный растворитель;
6) марка хроматографа;
7) размеры хроматографической колонки;
8) тип хроматографического сорбента;
9) дата испытаний;
10) обозначение настоящего стандарта;
11) массовая доля пластификатора до старения и после старения;
12) изменение содержания пластификатора в материале после старения;
13) организация, предприятие, должность и фамилия лиц, проводивших испытания.

2. МЕТОД 2

Сущность метода заключается в определении изменения содержания пластификатора в материале до и после старения по изме-

нению оптической плотности плоского образца материала методом инфракрасной спектроскопии.

Метод используют в тех случаях, когда невозможно подобрать селективный растворитель для экстрагирования пластификатора из измельченного образца материала.

2.1. Образцы для испытаний

2.1.1. Образцы представляют собой пластины размерами (35×15)±0,5 мм и толщиной (0,5±0,1) мм.

Образцы группируют парами равной толщины для проведения одного испытания по определению их оптической плотности. Количество пар параллельных образцов устанавливают в соответствии с п. 1.5.2.

2.2. Аппаратура. Материалы. Реактивы.

Спектрофотометр инфракрасный любой конструкции, обеспечивающий получение спектров поглощения в отраженном и проходящем свете при частоте от 400 до 4000 $см^{-1}$. Приставка для исследования многократного нарушенного полного внутреннего отражения при ИК спектроскопии;

пинцет медицинский по ГОСТ 21241;

вата хлопчатобумажная для оптической промышленности;

эфир диэтиловый ч.д.а.;

спирт этиловый по ГОСТ 5962.

2.3. Подготовка к испытаниям

2.3.1. Изготовляют семь стандартных композиций пластифицированного материала по технологии, установленной для изготовления исследуемого материала, в количестве (1±0,1) кг. В числе стандартных композиций с содержанием пластификатора (P_j) должны быть композиции с минимально возможными (P_{min}) и максимально возможными (P_{max}) содержаниями пластификатора, а также промежуточные композиции с градацией содержания в них пластификатора (в процентах), вычисляемой по формуле

$$\frac{P_{max}-P_{min}}{6}\cdot 100\%,$$

2.3.2. Из стандартных композиций пластифицированного материала, полученных по п. 2.3.1, изготавливают образцы. Размеры и количество пар параллельных образцов каждой из композиций берут в соответствии с требованиями п. 2.1.1.

2.4. Проведение испытаний

2.4.1. Образцы очищают тампоном, смоченным в этиловом спирте, измеряют толщину каждого из параллельных образцов с погрешностью не более ±0,01 мм.

2.4.2. Очищают кристалл приставки ватным тампоном, смоченным диэтиловым эфиром.

2.4.3. На каждую из сторон кристалла накладывают по одному образцу стандартных композиций, прижимают их к кристаллу с

помощью металлических пластин и струбцин. Полученную сборку закрепляют в гнезде приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения, а затем помещают в измерительную камеру инфракрасного спектрофотометра.

2.4.4. Испытания выполняют в соответствии с инструкцией к спектрофотометру и записывают спектры поглощения образцов стандартных композиций.

2.4.5. Испытания исследуемых образцов материала до и после старения проводят так же, как и стандартных композиций в соответствии с пп. 2.4.3 и 2.4.4.

2.4.6. Старение исследуемого материала проводят в соответствии с НТД.

2.5. Обработка разультатов

2.5.1. На спектрах поглощения каждого из параллельных образцов (j) каждой из стандартных композиций (i) находят пик, соответствующий используемому в композициях пластификатору. Измеряют интенсивность пика поглощения (оптическую плотность) D_{ij} в относительных единицах в соответствии с инструкцией к прибору для каждого из параллельных образцов.

Вычисляют среднее арифметическое значение (D_i) для каждой из стандартных композиций по формуле

$$\overline{D_i} = \frac{\sum\limits_{j=1}^{n} D_{ij}}{n}, \qquad (11)$$

где n — количество параллельных образцов в каждой из модельных композиций.

Оптическая плотность D_i связана с содержанием пластификатора (P_i, в процентах) в композиции соотношением

$$\overline{D_i} = \varepsilon_\lambda \cdot P_i \cdot l, \qquad (12)$$

где l — толщина образца, мм;

ε_λ — коэффициент экстинкции (массовый показатель поглощения) для данной длины волны данного пластификатора, вычисляемый методом наименьших квадратов по формуле

$$\varepsilon_\lambda = \frac{7\sum\limits_{i=1}^{7} P_i\overline{D_i} - \sum\limits_{i=1}^{7} P_i \sum\limits_{i=1}^{7} \overline{D_i}}{7\sum\limits_{i=1}^{7} (P_i)^2 - \left(\sum\limits_{i=1}^{7} P_i\right)^2}. \qquad (13)$$

2.5.2. Коэффициент экстинкции ε_λ, вычисленный по формуле (13), подставляют в формулу (12) и для всех значений P_i вычисляют расчетные значения оптической плотности $\overline{D}_{i\text{расч}}$.

2.5.3. Проверяют отклонение экспериментальных значений $\overline{D}_i$ от их расчетных значений $\overline{D}_{i(\text{расч})}$ в соответствии с пп. 1.4.8; 1.4.9.

2.5.4. На спектрах поглощения каждого из образцов исследуемой композиции определяют высоту пика и оптическую плотность $D_{\text{пик}j}$, соответствующие содержащемуся пластификатору, а содержание пластификатора в исследуемой композиции (P_j, %) вычисляют по формуле

$$P_j = \frac{D_{\text{пик}j}}{\varepsilon_\lambda \cdot l}, \qquad (14)$$

где ε_λ — вычисляют по формуле (13).

2.5.5. Изменение содержания пластификатора вследствие старения материала (в процентах) определяют по разности содержания пластификатора в исследуемой композиции до и после старения.

2.5.6. За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов всех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 5% отн. Если расхождение больше 5% отн., испытания повторяют.

2.5.7. Результаты испытаний вносят в протокол, в котором должны быть указаны:

1) наименование материала, тип, условное обозначение;
2) наименование предприятия изготовителя;
3) номер партии и дата изготовления;
4) марка инфракрасного спектрофотометра и приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения;
5) обозначение настоящего стандарта и метода испытаний;
6) содержание пластификатора до старения;
7) изменение содержания пластификатора;
8) организация, предприятие, должность и фамилия лиц, проводивших испытания.

3. МЕТОД 3

Сущность метода заключается в определении потери массы пластифицированного материала до и после старения термогравиметрическим методом (ТГ) в динамическом или статическом режимах при заданных температуре и продолжительности нагрева, при которых обеспечивается полное удаление пластификатора из материала.

3.1. Метод статической термогравиметрии

3.1.1. *Отбор проб*

3.1.1.1. Отбор проб — по п. 1.2.

3.1.1.2. Масса пробы для одного испытания — (0,2—0,001) г.

3.1.1.3. Количество параллельных проб n для одного определения — в соответствии с п. 1.5.2.

3.1.2. *Аппаратура. Материалы. Реактивы*

Приспособление для измельчения материала.

Термоанализатор в соответствии с ГОСТ 9.715, разд. 1.

Термостат с перемешиванием воздуха, обеспечивающий постоянную температуру от 50 до 400°С с погрешностью не более ±3°С.

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

Эксикатор исполнения 1 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 250 мм.

Силикагель технический по ГОСТ 3956.

Тигель фарфоровый низкий № 1 по ГОСТ 9147.

Вальцы лабораторные по ГОСТ 5960.

3.1.3. *Подготовка к испытаниям*

3.1.3.1. Изготовляют семь стандартных композиций материала с различным содержанием пластификатора (п. 2.3.1).

3.1.3.2. Из стандартных композиций изготовляют пробы для испытаний в соответствии с п. 3.1.1 и определяют исходную массу каждой пробы каждой из композиций m_{0ij} взвешиванием с погрешностью не более ±0,0002 г.

3.1.3.3. Включают термостат и устанавливают температуру (350±3)°С.

3.1.3.4. Фарфоровые тигли промывают и прокаливают при температуре (350±3)°С, охлаждают в эксикаторе над силикагелем до температуры (23±2) °С и взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г. Операцию прокаливания и взвешивания проводят до достижения тиглями постоянной массы g_{ij}.

3.1.3.5. В подготовленные по п. 3.1.3.4 тигли помещают пробы каждой из семи композиций. Количество параллельных проб каждой из композиций устанавливают в соответствии с п. 1.5.2. Исходную массу пробы (m_{0ij}) в граммах вычисляют по формуле

$$m_{0ij} = M_{0ij} - g_{ij}, \qquad (15)$$

где M_{0ij} — масса пробы с тиглем по п. 3.1.3.2, г;

g_{ij} — масса тигля по п. 3.1.3.4, г.

3.1.3.6. Помещают тигли с пробами в термостат при температуре (350±3)°С и выдерживают в течение (20±2) мин.

3.1.3.7. Тигли с пробами извлекают из термостата, охлаждают в эксикаторе над силикагелем в течение 1 ч, взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г и определяют массу остатка по формуле

$$m_{ij} = M_{0ij} - M_{ij}, \qquad (16)$$

где M_{ij} — масса остатка пробы с тиглем, г.

3.1.3.8. Вычисляют потерю массы каждой пробы каждой из композиций (Δm_{ij}) в граммах по формуле

$$\Delta m_{ij} = m_{0ij} - m_{ij}, \qquad (17)$$

3.1.3.9. Для каждой из композиций вычисляют среднюю арифметическую относительную потерю массы ($\overline{\Delta m_i}$) по формуле

$$\overline{\Delta m_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta m_{ij}}{m_{ij}}}{n}, \qquad (18)$$

где n — число параллельных проб в каждой из композиций.

3.1.3.10. Каждое из параллельных определений не должно отличаться от среднего арифметического более чем на 5% отн. Если расхождение более 5% отн., то испытания повторяют.

3.1.3.11. Зависимость между средней арифметической потерей массы каждой из композиций Δm_i и массовой долей пластификатора в ней (P_i) выражают уравнением

$$P_i = a\overline{\Delta m_i} + b, \qquad (19)$$

где P_i — массовая доля пластификатора в каждой из стандартных композиций, %.

Коэффициент a и b уравнения (19) вычисляют методом наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{7\sum_{i=1}^{7} \overline{\Delta m_i} P_i - \sum_{i=1}^{7} \overline{\Delta m_i} \sum_{i=1}^{7} P_i}{7\sum_{i=1}^{7} (\overline{\Delta m_i})^2 - \left(\sum_{i=1}^{7} \overline{\Delta m_i}\right)^2}, \qquad (20)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{7} P_i \sum_{i=1}^{7} (\overline{\Delta m_i})^2 - \sum_{i=1}^{7} \overline{\Delta m_i} \sum_{i=1}^{7} \overline{\Delta m_i} P_i}{7\sum_{i=1}^{7} (\overline{\Delta m_i})^2 - \left(\sum_{i=1}^{7} \overline{\Delta m_i}\right)^2}, \qquad (21)$$

где i — число композиций с различным содержанием пластификатора, $i = 1, 2 \ldots, 7$.

3.1.3.12. Коэффициенты a и b, определенные по формулам (20) и (21), подставляют в формулу (19) и для всех значений P_i вычисляют расчетные потери массы $\Delta m_{i(\text{расч})}$.

3.1.3.13. Проверяют отклонения экспериментальных значений $\overline{\Delta m_i}$ от их расчетных значений $\Delta m_{i(\text{расч})}$ в соответствии с пп. 1.4.8 и 1.4.9.

3.1.4. *Проведение испытаний*

3.1.4.1. Из исследуемого материала до и после старения готовят пробы в соответствии с п. 3.1.1. Старение проводят в соответствии с НТД.

3.1.4.2. Проводят испытания проб материала, полученных по п. 3.1.4.1, в соответствии с пп. 3.1.3.3 — 3.1.3.7 и вычисляют потерю массы каждой из параллельных проб исследуемого материала ($\Delta m_{ик j}$) до и после старения по п. 3.1.3.8.

3.1.5. *Обработка результатов*

3.1.5.1. Вычисляют среднюю арифметическую относительную потерю массы из всех параллельных проб до и после старения по формуле

$$\Delta\overline{m}_{ик}=\frac{\sum\limits_{j=1}^{n}\frac{\Delta m_{ик j}}{m_j}}{n}, \qquad (22)$$

где n — число параллельных проб;

m_j — масса остатка в каждой из исследуемых проб материала, г;

$\Delta m_{ик j}$ — потеря массы каждой из параллельных проб, определенная по п. 3.1.3.8, г.

3.1.5.2. Каждое из параллельных определений не должно отличаться от среднего арифметического значения более чем на 5% отн. Если расхождения более 5% отн., испытания повторяют.

3.1.5.3. Вычисляют содержание пластификатора в исследуемом материале $\overline{P}_{ик}$ в процентах до и после старения по формуле

$$\overline{P}_{ик}=a\Delta\overline{m}_{ик}+b. \qquad (23)$$

Значения a и b вычислены по формулам (20) и (21) соответственно.

3.1.5.4. Изменение содержания пластификатора определяют по разности массовой доли пластификатора в исследуемом материале до и после его старения.

3.2. Метод динамической термогравиметрии

3.2.1. *Отбор образцов*

3.2.1.1. Подготовка проб — по пп. 1.2.1 и 1.2.2.

3.2.1.2. Масса и количество параллельных проб для каждой из композиций в соответствии с ГОСТ 9.715, разд. 1.

3.2.2. *Аппаратура. Материалы. Реактивы*

Аппаратура, материалы и реактивы — по ГОСТ 9.715, разд. 1.

3.2.3. *Подготовка к испытаниям*

3.2.3.1. Изготовляют стандартные композиции материала с различным содержанием пластификатора в соответствии с пп. 3.1.3.1 и 3.1.3.2.

3.2.3.2. Подготовка термоанализатора к работе — по ГОСТ 9.715, разд. 1.

3.2.3.3. Испытания проб стандартных композиций проводят на термоанализаторе в воздушной среде при скорости нагрева 10°С/мин до температуры (350±0,5)°С.

3.2.3.4. По термогравиметрическому графику определяют начальную массу каждой пробы каждой из стандартных композиций (m_{0ij}) и массу остатка проб после нагревания до температуры (350±0,5)°С (m_{ij}).

3.2.3.5. Проводят обработку данных испытаний проб стандартных композиций материала в соответствии с пп. 3.1.3.8—3.1.3.10.

3.2.4. *Проведение испытаний*

3.2.4.1. Подготовка проб и испытания исследуемого материала до и после старения — по пп. 3.2.1, 3.2.2; 3.2.3.1, 3.2.3.2, 3.2.3.3, 3.2.3.4.

Старение проводят в соответствии с НТД.

3.2.5. *Обработка результатов*

3.2.5.1. Вычисляют среднюю арифметическую относительную потерю массы исследуемого материала ($\Delta\overline{m}_{ик}$) до и после старения по формуле

$$\Delta\overline{m}_{ик}=\frac{\sum\limits_{j=1}^{n}\frac{\Delta m_{икj}}{m_j}}{n}, \qquad (24)$$

где m_j — масса остатка пробы исследуемого материала, по п. 3.2.3.4, г;

$\Delta m_{икj}$ — потеря массы каждой из параллельных проб исследуемого материала, по п. 3.1.3.8, г;

n — число параллельных проб.

3.2.5.2. Каждое из параллельных определений не должно отличаться от среднего арифметического значения более чем на 5% отн. Если расхождение более 5% отн., испытания повторяют.

3.2.5.3. Вычисляют содержание пластификатора в исследуемой композиции ($\overline{P}$) в процентах до и после старения по формуле (23).

3.2.5.4. Изменение содержания пластификатора в материале вследствие старения определяют по п. 3.1.5.4.

3.3. Результаты испытаний вносят в протокол, в котором должны быть указаны:

1) наименование материала, тип и условное обозначение;
2) наименование предприятия-изготовителя;
3) номер партии и дата изготовления;
4) марка термоанализатора;
5) обозначение настоящего стандарта и метода испытаний;
6) содержание пластификатора до и после старения;
7) изменение содержания пластификатора в материале;
8) организация, предприятие, должность и фамилия лиц, проводивших испытания.

4. МЕТОД 4

Сущность метода заключается в нагревании образца материала в изотермических условиях в интервале температур при заданной продолжительности, при которых изменение массы образца происходит за счет процессов диффузионной десорбции пластификатора, выявлении кинетики диффузионной десорбции пластификатора в заданных условиях и прогнозировании на основе выявленных кинетических закономерностей изменения содержания пластификатора после заданной продолжительности старения.

Прогнозирование изменения содержания пластификатора в полимерном материале при термическом старении осуществляют для заданного соотношения поверхности и объема изделия.

4.1. Образцы для испытаний

4.1.1. Образцы для испытаний изготовляют из материалов и изделий из них в виде пластин. Отношение поверхности образцов к их объему должно соответствовать этому соотношению в изделиях.

4.1.2. Масса образца должна быть от 150 до 200 мг в зависимости от вида материала. Количество параллельных образцов n для каждого из режимов испытаний устанавливают в соответствии с п. 1.5.2. Параллельные образцы для всех режимов испытаний должны быть равной массы с отклонением не более $\pm 0{,}001$ г.

4.2. Аппаратура. Материалы. Реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы — по п. 3.2.2.

Хроматограф газожидкостный любого типа, снабженный пламенно-ионизационным детектором, аналитические колонки к нему из стекла или нержавеющей стали длиной 1 м.

Сорбент хроматографический для анализа пластификаторов.

Газ-носитель для хроматографии.

Петля накопительная из нержавеющей стали вместимостью 2 см^3 из комплекта хроматографа.

Термоанализатор в соответствии с ГОСТ 9.715 разд. 1.

4.3. Подготовка к испытаниям

4.3.1. Подготовка термоанализатора к работе — по п. 3.2.3.2.

4.3.2. Подготовка хроматографа и накопительной петли — в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

4.4. Проведение испытаний

4.4.1. Испытания проводят на термоанализаторе в изотермическом режиме в интервале температур, которые устанавливают экспериментально в зависимости от типа пластификатора, как указано в пп. 4.4.3—4.4.5.

4.4.2. Содержание пластификатора в исследуемом материале (P_0, %) до испытаний определяют по методу 1. Массу пластифи-

катора в каждом из параллельных образцов для испытаний при каждой температуре (g_{0ij}) вычисляют по формуле

$$g_{0ij} = \frac{m_{0ij} \cdot P_0}{100}, \quad (25)$$

где m_{0ij} — исходная масса каждого из параллельных образцов при каждой из температур испытаний, г;

i — число температур, $i = 1, \ldots, 7$;

j — количество параллельных образцов, $j = 1,2, \ldots, n$.

4.4.3. Минимальная температура испытаний должна быть не менее 60°С.

4.4.4. Максимальная температура испытаний не должна приводить к изменению массы материала, связанной с выделением летучих веществ вследствие процессов термодеструкции.

Максимальную температуру испытаний устанавливают, как указано в пп. 4.4.4.1—4.4.4.12.

4.4.4.1. Образцы для испытаний — по пп. 4.1.1, 4.1.2.

4.4.4.2. Вычисляют массу пластификатора в каждом из параллельных образцов по формуле

$$g_{0jT_{max}} = \frac{m_{0jT_{max}} \cdot P_0}{100}, \quad (26)$$

где $m_{0jT_{max}}$ — исходная масса каждого из параллельных образцов, взятых для испытаний при максимальной температуре.

Вычисляют среднюю арифметическую массу пластификатора в образцах, взятых для испытаний по п. 4.4.4.1, по формуле

$$\overline{g}_{0T_{max}} = \frac{\sum_{j=1}^{n} g_{0jT_{max}}}{n}. \quad (27)$$

4.4.4.3. Образцы для испытаний взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г и помещают в ячейку — держатель термоанализатора, которую затем вводят в нагретый до предварительно заданной максимальной температуры (T_{max}) блок термоанализатора.

Предварительно заданная максимальная температура испытаний должна быть на 50°С меньше температуры кипения исследуемого пластификатора.

Выдерживают образец в термоанализаторе при этой температуре (120±0,5) мин.

4.4.4.4. По графику, полученному с использованием ТГ, определяют потерю массы каждым из параллельных образцов ($\Delta m_{jT_{max}}$) и вычисляют среднюю арифметическую потерю массы образцами

после испытаний при предварительно заданной максимальной температуре по формуле

$$\Delta\overline{m}_{T_{max}}=\frac{\sum\limits_{j=1}^{n}\Delta m_{jT_{max}}}{n}. \qquad (28)$$

4.4.4.5. Каждое из параллельных определений не должно отличаться от среднего арифметического значения более чем на 5% отн. Если расхождение более 5% отн., испытания повторяют.

4.4.4.6. Каждый из испытанных по п. 4.4.4.3 образцов помещают в термоанализатор, соединенный с газожидкостным хроматографом через накопительную петлю, нагревают образцы со скоростью 20°С в мин в токе газа-носителя хроматографа до температуры кипения пластификатора и выдерживают при этой температуре в течение времени, при котором на хроматограмме исчезает пик, соответствующий данному пластификатору.

4.4.4.7. По площади хроматографического пика, полученного по п. 4.4.4.6, используя формулу (2), вычисляют количество пластификатора, оставшегося в каждом из образцов после испытаний по п. 4.4.4.3 ($g_{jT_{max}}$). Вычисляют среднее арифметическое значение массы пластификатора (в граммах), оставшегося в образцах после испытаний по п. 4.4.4.3, по формуле

$$\overline{g}_{T_{max}}=\frac{\sum\limits_{j=1}^{n}g_{jT_{max}}}{n}. \qquad (29)$$

4.4.4.8. Каждое из параллельных определений ($g_{jT_{max}}$) не должно отличаться от среднего арифметического значения более чем на 5% отн. Если расхождения более 5% отн., испытания повторяют.

4.4.4.9. Сравнивают сумму потери массы образцом ($\Delta\overline{m}_{T_{max}}$) и массы остатка пластификатора ($\overline{g}_{T_{max}}$) в образце после термообработки с исходным количеством пластификатора в образце, определенным по методу 1. Эта сумма должна удовлетворять неравенству

$$0{,}95\overline{g}_{0T_{max}}\leqslant\Delta\overline{m}_{T_{max}}+\overline{g}_{T_{max}}\leqslant\overline{g}_{0T_{max}}. \qquad (30)$$

Если сумма потери массы образцом $\Delta\overline{m}_{T_{max}}$ и остатка пластификатора в образце после термообработки при T_{max} больше фактической массы пластификатора в образце $g_{0T_{max}}$, определенной по формуле (25), то предварительно заданную максимальную температуру испытаний снижают на 10°С и вновь проводят испыта-

ния по пп. 4.4.4.1—4.4.4.7 до тех пор, пока результаты эксперимента не будут удовлетворять неравенству (30).

Если эта сумма меньше 0,95 $g_{\sigma T_{max}}$, предельно заданную максимальную температуру испытаний повышают на 10°С и вновь проводят испытания по пп. 4.4.4.1—4.4.4.7 до тех пор, пока результаты эксперимента будут удовлетворять неравенству (30). Полученную температуру принимают за максимальную температуру испытаний.

4.4.5. Устанавливают семь температур испытаний с градацией

$$\frac{T_{max}-T_{min}}{6}.$$

4.4.6. Каждый из образцов для каждой из температур испытаний, установленных по п. 4.4.5, взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г и помещают в ячейку-держатель термоанализатора, которую затем вводят в предварительно нагретый до каждой из заданных температур испытаний блок термоанализатора. Регистрируют на термоаналитических кривых процессы, происходящие в материале в течение (120±0,1) мин при заданной постоянной температуре.

Отсчет продолжительности выдержки образцов при заданной температуре начинают с момента установления этой температуры в образце.

4.5. Обработка разультатов

4.5.1. На графике, полученном по п. 4.4.6, отмечают время установления изотермического режима испытаний, соответствующую ему массу образца (m_{0ij}) и определяют изменяющуюся массу образца (m_{ijf}) за время изотермического нагрева в течение 120 мин с градацией (5±0,1) мин, где f изменяется от 1 до 24.

4.5.2. Вычисляют параметры процесса диффузионной десорбции при каждой из температур испытаний по формуле

$$m_{ijf}=m_{0ij}e^{-K_i\tau_{ijf}^{a_{ij}}}, \qquad (31)$$

где K_i — константа скорости процесса диффузионной десорбции пластификатора при T_i, $с^{-1}$;

a_{ij} — показатель степени;

m_{ijf} — текущее значение массы образца через каждые (5±±0,1) мин нагрева, мг;

m_{0ij} — масса каждого образца до испытаний;

τ_{ijf} — продолжительность испытаний по п. 4.4.5.

Формулу (31) записывают в логарифмическом виде

$$\ln\ln\frac{m_{0ij}}{m_{ijf}}=\ln K_i+a_{ij}\ln\tau_{ijf}. \qquad (32)$$

Значение α_{ij} и $\ln K_i$ при каждой температуре для каждого из образцов вычисляют методом наименьших квадратов по формулам:

$$\alpha_{ij}=\frac{24\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\tau_{ijf}\ln\ln\frac{m_{0ij}}{m_{ijf}}-\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\tau_{ijf}\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\ln\frac{m_{0ijf}}{m_{ijf}}}{24\sum\limits_{f=1}^{24}(\ln\tau_{ijf})^2-\left(\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\tau_{ijf}\right)^2}, \qquad (33)$$

$$\ln K_i=\frac{\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\ln\frac{m_{0ij}}{m_{ijf}}\sum\limits_{f=1}^{24}(\ln\tau_{ijf})^2-\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\tau_{ijf}\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\tau_{ijf}\cdot\ln\ln\frac{m_{0ij}}{m_{ijf}}}{24\sum\limits_{f=1}^{24}(\ln\tau_{ijf})^2-\left(\sum\limits_{f=1}^{24}\ln\tau_{ijf}\right)^2}. \qquad (34)$$

4.5.3. Подставляют значения α_{ij} и $\ln K_i$, полученные по формулам (33) и (34), в уравнение (32) и вычисляют расчетные значения $m_{ijf(\text{расч})}$.

4.5.4. Проверяют отклонение экспериментальных значений m_{ijf} от их расчетных значений $m_{ijf(\text{расч})}$ в соответствии с пп. 1.4.8, 1.4.9.

4.5.5. Вычисляют среднее значение $\bar{\alpha}$ по формуле

$$\bar{\alpha}=\frac{\sum\limits_{i=1}^{7}\sum\limits_{j=1}^{n}L_{ij}}{7\cdot n}, \qquad (35)$$

Каждое из значений α_{ij} не должно отличаться от среднего арифметического значения более чем на 10% отн. Если расхождение более 10% отн., то испытания повторяют.

4.5.6. Зависимость между константой скорости процесса диффузионной десорбции (K_i) и температурой испытаний (T_i) описывают уравнением

$$\ln K_i=\ln K_0-\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_i}, \qquad (36)$$

где K_0 — предэкспоненциальный множитель;

E — коэффициент температурной зависимости процесса диффузионной десорбции, кДж/моль;

T_i — температура испытаний, К;

R — универсальная газовая постоянная ~8,314 Дж/моль·К.

4.5.7. Значение E и K_0 вычисляют методом наименьших квадратов по формулам:

$$E=R\cdot\frac{7\sum\limits_{i=1}^{7}\frac{1}{T_i}\ln K_i-\sum\limits_{i=1}^{7}\frac{1}{T_i}\sum\limits_{i=1}^{7}\ln K_i}{7\sum\limits_{i=1}^{7}\left(\frac{1}{T_i}\right)^2-\left(\sum\limits_{i=1}^{7}\frac{1}{T_i}\right)^2}, \qquad (37)$$

$$\ln K_{\text{э}}=\frac{\sum\limits_{i=1}^{7}\ln K_i\sum\limits_{i=1}^{7}\left(\frac{1}{T_i}\right)^2-\sum\limits_{i=1}^{7}\frac{1}{T_i}\sum\limits_{i=1}^{7}\frac{1}{T_i}\ln K_i}{7\sum\limits_{i=1}^{7}\left(\frac{1}{T_i}\right)^2-\left(\sum\limits_{i=1}^{7}\frac{1}{T_i}\right)^2}. \qquad (38)$$

4.5.8. Прогнозирование изменения содержания пластификатора в полимерном изделии и (или) эксплуатации материала ($\Delta g_{\text{прогн}}$, %) проводят при эквивалентной температуре $T_{\text{э}}$, определяемой по ГОСТ 9.707 (приложение 5) для заданной продолжительности старения τ_0.

Вычисляют $K_{T_{\text{э}}}$ при эквивалентной температуре $T_{\text{э}}$ по формуле (36).

Вычисляют $\Delta g_{\text{прогн}}$ по формуле

$$\Delta g_{\text{прогн}}=(1-e^{K_{T_{\text{э}}}\tau_0^{\bar{\alpha}}})\cdot 100, \qquad (39)$$

где $K_{T_{\text{э}}}$ — константа скорости процесса диффузионной десорбции при $T_{\text{э}}$, К;

τ_0 — заданная продолжительность старения, для которой проводят прогнозирование изменения содержания пластификатора, сут;

$\bar{\alpha}$ — по п. 4.7.5.

4.5.9. Результаты испытаний вносят в протокол, в котором должны быть указаны:

1) наименование и марка материала;
2) наименование и марка пластификатора;
3) завод — изготовитель материала;
4) номер партии и дата изготовления;
5) условия хранения или эксплуатации;
6) обозначение НТД на метод испытаний;
7) содержание пластификатора до старения материала;
8) прогнозируемое содержание пластификатора после заданной продолжительности старения.

4.5.10. Держателем программы автоматизированной обработки результатов испытаний по методу 4 является НПО «ВНИИКП».

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. Требования безопасности труда — по ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.3.002 и ГОСТ 12.3.019.

5.2. Требования пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004.

5.3. Метеорологические условия, уровень звукового давления, уровни звука и содержание вредных примесей в рабочей зоне помещений для испытаний не должны превышать норм, установленных СН-245—71 и утвержденных Госстроем СССР.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Справочное

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ПФ И СОРБЕНТОВ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Наименование полимера	Наименование пластификатора	Наименование растворителя	Наименование сорбента
Поливинилхлорид	Диоктилфталат, диоктилсебацинат, дидодецилфталат	Ацетон—по ГОСТ 2603, Толуол—по ГОСТ 5789, Диоксан—по ГОСТ 10455	Chromotron пропитанный 15% apiezon «Z»
Полиэтилен	Диоктилфталат, трикрезилфосфат	Пиридин—по ГОСТ 13647, Диметилформамид—по ГОСТ 20289	Порапак *Q*
Ацетилцеллюлоза	Трифенилфосфат, диэтилсебацинат	Ацетон—по ГОСТ 2603	Порапак *Q*

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Государственным Комитетом СССР по управлению качеством продукции и стандартам

РАЗРАБОТЧИКИ

Х. Н. Фидлер, канд. техн. наук; **В. В. Скрибачилин,** канд. техн. наук; **Р. П. Брагинский,** канд. техн. наук; **К. З. Гумаргалиева,** канд. хим. наук; **Л. П. Котова; Д. В. Замбахидзе,** канд. техн. наук; **О. А. Хачатурова; А. А. Рыжков,** канд. хим. наук; **А. И. Соловьев, Т. В. Головина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 22.03.91 № 317

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ:**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, приложения
ГОСТ 9.715—86	3.1.2
ГОСТ 12.1.004—85	Разд. 5
ГОСТ 12.1.007—76	Разд. 5
ГОСТ 12.1.019—79	Разд. 5
ГОСТ 12.3.002—75	Разд. 5
ГОСТ 12.3.019—80	Разд. 5
ГОСТ 1770—74	1.3
ГОСТ 2603—79	Приложение
ГОСТ 3022—80	1.3
ГОСТ 3118—77	1.3
ГОСТ 3826—82	1.2.2, 1.3
ГОСТ 3956—76	3.1.2
ГОСТ 5556—81	1.3
ГОСТ 5789—78	Приложение
ГОСТ 5960—72	3.1.2
ГОСТ 5962—67	2.2, 3.2, 1.2, 3.2.3.2
ГОСТ 9147—80	3.1.2
ГОСТ 9293—74	1.3
ГОСТ 10456—80	Приложение
ГОСТ 12026—76	1.3
ГОСТ 13647—78	Приложение
ГОСТ 20289—74	Приложение
ГОСТ 21241—89	2.2
ГОСТ 24104—88	1.3, 3.1.2
ГОСТ 25336—82	1.3, 3.1.2
ОСТ 16.0.801.397—87	1.3

gost.e-ecolog.ru