

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ПЛАСТМАССЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЭПОКСИДНЫХ СМОЛАХ И ЭПОКСИДИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

ГОСТ 17555—72

Издание официальное

Цена 3 коп.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 678.643'42'5 : 543.8 : 006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ПЛАСТМАССЫ

Методы определения содержания гидроксильных групп в эпоксидных смолах и эпоксидированных соединениях

Plastics.
Methods for determination of hydroxyl group content of epoxy resins and epoxidized compositions

ГОСТ 17555—72*

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 16 февраля 1972 г. № 418 срок введения установлен

с 01.01. 1973 г.

Проверен в 1978 г. Срок действия ограничен

до 01.01. 1983 г.

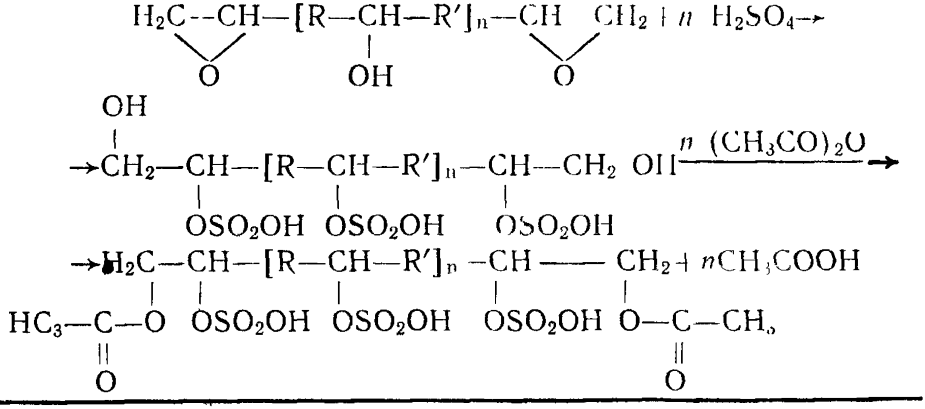
Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на пластмассы и устанавливает два метода определения содержания гидроксильных групп в эпоксидных смолах и эпоксидированных соединениях: химический и ИК-спектроскопии.

Сущность химического метода заключается в ацетилировании гидроксильных групп, содержащихся в смоле и образовавшихся из эпоксидного кольца при расщеплении его под действием ацетилирующей смеси, состоящей из пиридина, уксусного ангидрида и серной кислоты.

Метод не распространяется на эпоксидные смолы и эпоксидированные соединения, содержащие менее 1% гидроксильных групп или азот.

Реакция протекает по следующей схеме:



Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

* *Переиздание (сентябрь 1978 г.) с изменением № 1, опубликованным в апреле 1978 г.*

© Издательство стандартов, 1979

Сущность метода ИК-спектроскопии заключается в измерении оптической плотности аналитической полосы поглощения гидроксильной группы с последующим расчетом ее содержания по градуировочному графику.

Метод не распространяется на эпоксидные смолы и эпоксидированные соединения, содержащие первичные и вторичные аминогруппы.

(**Измененная редакция** — «Информ. указатель стандартов» № 4 1978 г.).

I. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

1.1. Для определения содержания гидроксильных групп должны применяться:

пипетки по ГОСТ 20292—74, вместимостью 1 и 5 мл;

бюретка по ГОСТ 20292—74, вместимостью 50 мл;

цилиндры измерительные по ГОСТ 1770—74, тип 6, с носиком, вместимостью 10 и 50 мл;

колбы конические по ГОСТ 10394—72, тип КнНШ, с пришлифованной пробкой, вместимостью 100 и 250 мл;

пиридин чистый по ГОСТ 2747—67;

ангидрид уксусный по ГОСТ 5815—77, ч. д. а.;

кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч. или ч. д. а.;

калия гидрат окиси (кали едкое) х. ч. или ч. д. а, 0,5 н водный раствор;

фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850—72, 1%-ный спиртовой раствор;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.1. Приготовление ацетилирующей смеси

В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят отмеренные цилиндром 4,5 мл уксусного ангидрида и приливают пипеткой 1 мл серной кислоты. Смесь перемешивают круговым вращением так, чтобы она не касалась пробки колбы. Затем в колбу приливают из цилиндра 33 мл пиридина. Содержимое колбы тщательно перемешивают, колбу закрывают пробкой и оставляют для охлаждения на 20—30 мин.

Ацетилирующая смесь должна быть прозрачной. Смесь, содержащую муть или осадок, не применяют для анализа. Ацетилирующую смесь готовят в вытяжном шкафу.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Около 0,1—0,2 г анализируемого продукта взвешивают с точностью до 0,0002 г, вносят в коническую колбу вместимостью 250 мл и приливают пипеткой 5 мл свежеприготовленной ацетилирующей смеси. Плотно закрывают колбу пробкой и круговым вращением растворяют навеску, после растворения колбу помещают в термошкаф, нагретый до 76—78°С, и выдерживают в нем в течение 1,5 ч.

Через 1,5 ч колбу вынимают из термошкафа, охлаждают 5—10 мин, после чего цилиндром приливают в колбу 50 мл дистиллированной воды и выдерживают в течение 40 мин для полного превращения уксусного ангидрида в уксусную кислоту.

В колбу вносят пипеткой 4—5 капель индикатора фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,5 н раствором гидрата окиси калия до появления разовой окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же реактивами, но без навески анализируемого продукта.

Анализ проводят в вытяжном шкафу.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Содержание гидроксильных групп (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = z - y.$$

$$z = \frac{(V_0 - V) \cdot 0{,}0085 \cdot 100}{m} = \frac{(V_0 - V) \cdot 0{,}85}{m},$$

$$y = 2 \cdot э \cdot 0{,}395 = 0{,}79 \cdot э,$$

где z — сумма гидроксильных групп, состоящая из количества гидроксильных групп, содержащихся в смоле, и количества гидроксильных групп, образовавшихся из эпоксидных групп при их расщеплении, %;

V_0 — объем точно 0,5 н раствора гидрата окиси калия, израсходованный при титровании контрольного опыта, мл;

V — объем точно 0,5 н раствора гидрата окиси калия, израсходованный на титрование анализируемой навески, мл;

0,0085 — количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора гидрата окиси калия, г;

m — навеска анализируемого продукта, г;

y — количество гидроксильных групп, образовавшихся при расщеплении эпоксидных групп, %;

$э$ — массовая доля эпоксидных групп, % (определяют по методу ГОСТ 12497—78, указанному в нормативно-технической документации на материал);

0,395 — коэффициент пересчета эпоксидных групп на гидроксильные группы,

2 — коэффициент расхода двух эквивалентов кислоты на расщепление эпоксидных групп до гидроксила и его ацетилирование.

(**Измененная редакция** — «Информ. указатель стандартов» № 4 1978 г.).

4.2. Допускаемое расхождение между параллельными определениями дано в таблице.

Содержание гидроксильных групп, %	Расхождение между параллельными определениями, %, не более
От 1 до 3	0,2
Св 3 до 6	0,3
Св 6 до 10	0,4
Св 10 до 20	0,5
Св 20 до 30	1,0
Св 30	1,5

II. МЕТОД — ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЭПОКСИДНЫХ СМОЛАХ И ЭПОКСИДИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, РАСТВОРИМЫХ В ПИРИДИНЕ

Аналитическая полоса поглощения 3280 $см^{-1}$.

5.1. *Приборы, посуда, реактивы:*

спектрофотометр инфракрасный двухлучевой любого типа с призмой из фтористого лития;

кюветы из KBr или NaCl толщиной ~ 0,2 мм;

шприц медицинский типа «Рекорд», вместимостью 5 мл;

колбы 2—25—2, 2—50—2 по ГОСТ 1770—74;

пипетки 4—1—1, 7—1—10 по ГОСТ 20292—74;

пиридин по ГОСТ 2747—67, высушенный над щелочью и перегнанный (фракция 114—115°С);

глицерин по ГОСТ 6258—52, ч. д. а., рабочий раствор с концентрацией гидроксильных групп 0,0125 г/мл готовят растворением навески 1,127 г глицерина в пиридине в мерной колбе вместимостью 50 мл.

5.2. *Подготовка к анализу*

Подготовка прибора к анализу и анализ проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл пипеткой вносят 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мл рабочего раствора, доводят до метки пиридином и тщательно перемешивают. Приготовленные растворы содержат 0,00625; 0,0125; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125 г гидроксильных групп соответственно. Рабочую кювету заполняют приготовленными растворами, кювету сравнения — пиридином и записывают спектр в области 3800—2800 $см^{-1}$.

Интенсивность поглощения гидроксильных групп измеряют по максимуму полосы 3280 $см^{-1}$ и вносят поправку на поглощение фона методом базисной линии. Для определения поглощения фона обе кюветы заполняют пиридином и снимают спектр в той же области.

Оптическую плотность (D) вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения;

I — интенсивность прошедшего излучения.

Для каждой концентрации проводят по 3 измерения и определяют среднее значение оптической плотности. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу гидроксильных групп в граммах, а на оси ординат — соответствующее значение оптической плотности.

5.3. *Проведение анализа*

В мерной колбе вместимостью 25 мл взвешивают 2—3 г эпоксидной смолы с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в пиридине, доводят до метки и тщательно перемешивают. Определение оптической плотности проводят по п. 5.2, затем по градуировочному графику находят массу гидроксильных групп в граммах.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЭПОКСИДНО-ДИАНОВЫХ СМОЛАХ, РАСТВОРИМЫХ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Аналитическая полоса поглощения 3620 $см^{-1}$.

6.1. *Приборы, посуда и реактивы:*

приборы и посуда по п. 5.1;

стеклянные кюветы толщиной 10 мм;

углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, х. ч.;

дифениловый эфир глицерина, дважды перекристаллизованный с температурой плавления 81—82°С; рабочий раствор с концентрацией гидроксильных групп 0,0005 г/мл готовят растворением навески 0,359 г дифенилового эфира глицерина в четыреххлористом углероде в мерной колбе вместимостью 50 мл.

6.2. *Подготовка к анализу*

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вме-

стимостью 25 мл пипеткой вносят 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мл рабочего раствора, доводят до метки четыреххлористым углеродом и тщательно перемешивают. Приготовленные растворы содержат 0,0001; 0,00025; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 г гидроксильных групп соответственно.

Рабочую кювету заполняют приготовленными растворами, кювету сравнения — четыреххлористым углеродом и записывают спектр в области 3700—3400 $см^{-1}$. Интенсивность поглощения гидроксильных групп измеряют по максимуму полосы 3620 $см^{-1}$ методом базисной линии.

Вычисляют оптическую плотность и строят градуировочный график по п. 5.2.

6.3. *Проведение анализа*

В мерной колбе вместимостью 25 мл взвешивают около 0,5 г эпоксидно-дифеновой смолы с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в четыреххлористом углероде, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Определение оптической плотности проводят по п. 6.2, затем по градуировочному графику находят массу гидроксильных групп в граммах.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЭПОКСИДНО-ДИАНОВЫХ СМОЛАХ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

В качестве меры поглощения гидроксильных групп применяют отношение оптических плотностей полос 3450 и 2880 $см^{-1}$. Полоса 2880 $см^{-1}$ характерна для метильных групп, концентрация которых не зависит от молекулярной массы смолы.

7.1. *Приборы:*

спектрофотометр инфракрасный по п. 5.1;

стекла из фотопластин размером 50×25 мм, эмульсионный слой с которых удаляют горячей водой.

7.2. *Подготовка к анализу*

Для построения градуировочного графика используют эпоксидно-дифеновые смолы с различным содержанием гидроксильных групп. Массовую долю гидроксильных групп в процентах в этих смолах определяют по разд. 5, метод II.

Каплю эпоксидно-дифеновой смолы раздавливают между двумя стеклами, помещают в кюветное отделение спектрофотометра и записывают спектр в области 3700—2700 $см^{-1}$. Толщина образца должна быть такой, чтобы значения оптических плотностей находились в пределах 0,15—0,70.

По спектрам методом базисной линии определяют значение оптических плотностей полос поглощения в области 3450 $см^{-1}$ (D_1) и 2880 $см^{-1}$ (D_2) и вычисляют отношение $D = \frac{D_1}{D_2}$.

Значение отношения оптических плотностей вычисляют как среднюю величину трех определений.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массовую долю гидроксильных групп в процентах, а на оси ординат — отношение оптических плотностей (D).

7.3. Проведение анализа

Анализ проводят по п. 7.2. Вычисляют отношение оптических плотностей (D) и по градуировочному графику находят массовую долю гидроксильных групп в процентах.

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

8.1. Массовую долю гидроксильных групп (X) в процентах, определяемую по разд. 5 и 6 метода II, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m — масса гидроксильных групп, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески, г.

Массовую долю гидроксильных групп в процентах, определяемую по разд. 7 метода II, находят по градуировочному графику.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,08% при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Пп. 5—8. (**Введены дополнительно** — «Информ. указатель стандартов» № 4 1978 г.).

Редактор *С. Г. Вилькина*
Технический редактор *Ф. И. Шрайбштейн*
Корректор *Э. В. Митяи*

Сдано в наб 4 01 79 Подп в печ 01 02 79 0,5 п л 0 31 уч изд л Тир 6000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов Москва Д 557 Новопресненский пер, д 3
Вильнюсская типография Издательства стандартов, ул Миндауго, 12/14 Зак 159

Изменение № 2 ГОСТ 17555—72 Пластмассы. Методы определения содержания *гидроксильных групп в эпоксидных смолах и эпоксидированных соединениях*

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 03.08.87 № 3216

Дата введения 01.01.88

Наименование стандарта и вводная часть. Исключить слово: «содержания».

По всему тексту стандарта заменить единицу: мл на $см^3$.

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 2209.

Пункт 1.1. Пятый, шестой абзацы изложить в новой редакции: «колбы Кн-1--100—29/32 ТС или Кн-1--250--29/32 ТС по ГОСТ 25336—82;

пиридин по ГОСТ 13647—78, ч.д.а.»;

девятый абзац изложить в новой редакции: «калия гидроокись по ГОСТ 24363--80, ч.д.а., или х.ч., раствор концентрации $c(KOH)=0,5$ моль/дм (0,5 н.)»;

дополнить абзацем: «весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности по ГОСТ 24104—80».

Пункт 3.1. Первый абзац. Заменить слова: «с точностью до 0,0002 г» на «результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака»;

третий абзац. Заменить слова: «0,5 н. раствором гидрата окиси калия» на «раствором гидроокиси калия концентрации 0,5 моль/$дм^3$».

Пункт 4.1. Заменить слово: «Содержание» на «Массовую долю»;

формула. Экспликация. Второй — шестой абзацы изложить в новой редакции: «V_0 — объем раствора гидроокиси калия концентрации точно 0,5 моль/$дм^3$ (0,5 н.), израсходованный при титровании контрольного опыта, $см^3$;

V — объем раствора гидроокиси калия концентрации точно 0,5 моль/$дм^3$ (0,5 н.), израсходованный на титрование анализируемой навески $см^3$;

0,0085 — титр раствора гидроокиси калия концентрации точно 0,5 моль/$дм^3$ (0,5 н.) по гидроксилу, г/$см^3$;

m — масса навески, г;

y — массовая доля гидроксильных групп, образовавшихся при расщеплении эпоксидных групп, %».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсо-

(Продолжение см. с. 250)

лютное значение расхождения между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, указанного в таблице.

Массовая доля гидроксильных групп, %	Допускаемое расхождение	Пределы допускаемой относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$ %
От 1 до 3	0,2	±10,0
Св. 3 до 6	0,3	±4,7
» 6 » 10	0,4	±3,3
» 10 » 20	0,5	±2,4
» 20 » 30	1,0	±2,4
» 30	1,5	±2,4

Разделы 5—7. Наименования. Исключить слово: «содержания».

Пункт 5.1. Первый абзац. Заменить слова: «с призмой из фтористого лития» на «с диапазоном волновых чисел 4000—2500 $см^{-1}$»;

второй абзац дополнить словами: «допускается использование кювет другой толщины и из других оптических материалов»;

заменить ссылки: ГОСТ 2747—67 на ГОСТ 13647—78, ГОСТ 6258—52 на ГОСТ 6258—85.

Пункты 5.3, 6.3. Заменить слова: «с погрешностью не более 0,0002 г» на «и результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака».

Пункт 6.1. Второй абзац дополнить словами: «допускается использование кювет другой толщины и из других оптических материалов».

Пункт 8.1. Последний абзац после слова «определений» изложить в новой редакции: «абсолютное значение расхождения между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного 0,08 %. Пределы допускаемой абсолютной суммарной погрешности результата анализа ±0,04 при доверительной вероятности $P=0,95$».

(ИУС № 12 1987 г.)

Изменение № 3 ГОСТ 17555—72 Пластмассы. Метод определения гидроксильных групп в эпоксидных смолах и эпоксидированных соединениях

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 04.06.90 № 1388

Дата введения 01.01.91

Пункт 1.1. Второй—четвертый абзацы изложить в новой редакции: «пипетки 1—2—1 или 4—2—1, 2—2—5 по ГОСТ 20292—74;

бюретка 3—2—50—0,1 по ГОСТ 20292—74;

цилиндры 1—10, 1—50 или 3—50 по ГОСТ 1770—74»;

девятый абзац изложить в новой редакции: «натрий гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор концентрации $c(NaOH) = 0{,}5$ моль/дм³; готовят по ГОСТ 25794.1—83»;

(Продолжение см. с. 146)

десятый абзац Исключить ссылку ГОСТ 5850—72,

двенадцатый абзац Заменить ссылку ГОСТ 24104—80 на ГОСТ 24104—88;

дополнить абзацами «холодильник ХШ-1—300—29/32 ХС или ХШ-1—400—29/32 по ГОСТ 25336—82,

термошкаф или другое обогревающее устройство обеспечивающее поддержание температуры 76—78 °С,

часы»

Пункт 3 1 Первый абзац Заменить значение 41,5 ч на (90±5) мин,

второй абзац Заменить значения 1,5 ч на (90±5) мин, 40 мин на 40—50 мин

Пункт 5 1 Второй абзац изложить в новой редакции «кюветы с толщиной слоя 0,1—0,2 мм из оптического материала для волновых чисел 4000—2500 $см^{-1}$»,

дополнить абзацем «Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104—88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г».

Пункт 6 1 Второй абзац изложить в новой редакции «кюветы с толщиной слоя 9,5—10,5 мм из оптического материала для диапазона волновых чисел 4000—2500 $см^{-1}$

Допускаются кварцевые кюветы»

(ИУС № 9 1990 г)

gost.e-ecolog.ru