

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ПЛАСТМАССЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП

ГОСТ 12497—78

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
Москва

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАН Украинским научно-исследовательским институтом пластмасс

Директор **Б. И. Круглов**
Руководители темы: **Н. П. Пасальская, Л. Н. Жуковская**
Исполнители: **И. М. Шологон, М. К. Пактер, Т. М. Ярошевская, Г. П. Журавлева, Ж. И. Степанищенко**

ВНЕСЕН Министерством химической промышленности

Член коллегии **В. Ф. Ростунов**

ПОДГОТОВЛЕН К УТВЕРЖДЕНИЮ Всесоюзным научно-исследовательским институтом стандартизации (ВНИИС)

Директор **А. В. Гличев**

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24 февраля 1978 г. № 555

Редактор *А. С. Пшеничная*
Технический редактор *В. Ю. Смирнова*
Корректор *Е. И. Евтеева*

Сдано в наб. 14.03.78 Подп. в печ. 11.04.78 0,5 п. л. 0,38 уч.-изд. л. Тир. 12000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов. Москва, Д-557, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 393

УДК 678.5.01 : 543.06 : 006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ПЛАСТМАССЫ

Методы определения содержания эпоксидных групп

Plastics. The method of epoxy group content determination

ГОСТ 12497—78

Взамен ГОСТ 12497—67

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24 февраля 1978 г. № 555 срок действия установлен

с 01.01. 1979 г.
до 01.01. 1984 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на эпоксидные соединения (эпоксидные мономерные соединения, эпоксидные смолы, эпоксидные модифицированные смолы) и устанавливает методы определения содержания эпоксидных групп: прямой и обратный. Прямой метод не распространяется на эпоксидные соединения, содержащие в своем составе аминный азот.

Стандарт соответствует международному стандарту ИСО 3001—75 (Е) в части, касающейся прямого метода определения содержания эпоксидных групп визуальным или потенциометрическим титрованием раствором хлорной кислоты.

1. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1.1. Пробы для анализа и для установления титра растворов взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

1 2. Эквивалентную точку при установке титра раствора титранта определяют тем же методом, которым определяют содержание эпоксидных групп.

2. ПРЯМОЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Сущность метода состоит в реакции эпоксидных групп с бромистым водородом, который содержится в растворе бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте, или образуется при

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

©Издательство стандартов, 1978

действии раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте на бромистый тетраэтиламмоний.

Конечную точку титрования определяют с помощью кристаллического фиолетового индикатора, а для окрашенных в темный цвет продуктов — потенциометрическим методом.

2.2. Реактивы, посуда и аппаратура

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, ледяная.

Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815—69, ч. д. а.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74, 1-й сорт.

Хлорбензол по ГОСТ 13488—68, ч. д. а.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, ч. д. а.

Метанол-яд по ГОСТ 6995—77, ч. д. а.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63, х. ч.; прокаливают при 270—300°С до постоянной массы.

Натрий бромистый по ГОСТ 4169—76, ч. д. а., раствор в ледяной уксусной кислоте, 3 г/л.

Кристаллический фиолетовый (индикатор), pH 0,0—2,0,1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77, ч. д. а., 0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте; готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят 100 мл ледяной уксусной кислоты, приливают 15 мл бромистоводородной кислоты, перемешивают и доливают до метки уксусной кислотой. Титр раствора устанавливают по углекислому натрию визуально в присутствии кристаллического фиолетового или потенциометрически.

Кислота хлорная х. ч., 0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте; готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят 300 мл ледяной уксусной кислоты, приливают 12 мл 57%-ной хлорной кислоты, затем 40 мл уксусного ангидрида и доводят объем до метки ледяной уксусной кислотой, тщательно перемешивая. Титр раствора устанавливают по углекислому натрию в присутствии кристаллического фиолетового или потенциометрически.

Тетраэтиламмоний бромистый ч.; раствор в ледяной уксусной кислоте готовят следующим образом: 100 г бромистого тетраэтиламмония растворяют в 400 мл ледяной уксусной кислоты.

Для эпоксидных соединений с низкой реакционной способностью рекомендуется применять йодистый тетрабутиламмоний в твердом виде или в виде 10%-ного раствора в хлороформе. Работу следует проводить только со свежеприготовленным раствором и по возможности предохранять от света.

Колбы Кн КШ-100—29/32 по ГОСТ 10394—72.

Стаканы ВН-100 по ГОСТ 10394—72.

Колба 2—1000—2 по ГОСТ 1770—74.

Цилиндры 1—25.50 и 100 по ГОСТ 1770—74.

Пипетка 2—1—10 по ГОСТ 20292—74.

pH-метр, приведенная погрешность которого не превышает ±2,5%.

Электрод сравнения типа ЭВЛ-1М или ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором хлористого калия (ГОСТ 4234—77 ч. д. а.) в метаноле.

Электрод индикаторный стеклянный выдерживают в течение 2 ч в смеси ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом (10 : 1); затем промывают уксусной кислотой, метанолом и водой, хранят в дистиллированной воде.

Мешалка магнитная типа ММ-2 или ММ-3М.

Термометр 4-Б 2 по ГОСТ 215—73.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Визуальное титрование раствором бромистоводородной кислоты*

В коническую колбу вносят 0,1—0,2 г анализируемого продукта, добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают до растворения навески. Если навеска в ледяной уксусной кислоте не растворяется, ее растворяют в 10 мл хлороформа, хлорбензола или четыреххлористого углерода. Затем добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 4—6 капель раствора кристаллического фиолетового и титруют 0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте до появления устойчивой зеленой окраски.

2.3.2. *Визуальное титрование раствором хлорной кислоты*

В коническую колбу вносят 0,1—0,2 г анализируемого продукта и растворяют в 10 мл хлороформа при перемешивании (при необходимости подогревают). Охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты, а затем пипеткой 10 мл раствора бромистого тетраэтиламмония, 4—6 капель раствора кристаллического фиолетового и титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте до появления устойчивой зеленой окраски.

2.3.3. *Потенциометрическое титрование раствором бромистоводородной кислоты*

В стакан вносят 0,1—0,2 г анализируемого продукта и растворяют в 30—40 мл раствора бромистого натрия в ледяной уксусной кислоте. Если навеска в ледяной уксусной кислоте не растворяется, ее растворяют в 10 мл хлороформа, хлорбензола или четыреххлористого углерода, затем добавляют 20—30 мл раствора бромистого натрия в ледяной уксусной кислоте. Стакан с содержимым устанавливают на магнитную мешалку и титруют 0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте до резкого изменения потенциала электрода в точке эквивалентности.

2.3.4. *Потенциометрическое титрование раствором хлорной кислоты*

В стакан вносят 0,1—0,2 г анализируемого продукта. Условия анализа указаны в п. 2.3.2. Титрование потенциометрическое.

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

3. ОБРАТНЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Сущность метода состоит в титровании раствором щелочи или азотнокислого серебра избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после реакции с эпоксидным соединением.

Конечную точку при кислотно-основном титровании определяют с помощью метилового красного, а при аргентометрическом титровании — потенциометрическим методом.

3.2. Реактивы, посуда и аппаратура

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч. или ч. д. а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч. или ч. д. а., 0,1 н. раствор.

Ацетон по ГОСТ 2603—71, ч. д. а.; ацетоновый раствор соляной кислоты готовят смешением 1 мл соляной кислоты с 40 мл ацетона, раствор годен в течение 8 ч.

Метиловый красный (индикатор) по ГОСТ 5853—51, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Диметилформамид по ГОСТ 20289—74, ч. д. а. или ч.

Диоксан (окись диэтилена) по ГОСТ 10455—75, ч. д. а. или ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, ч. д. а., насыщенный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, х. ч. или ч. д. а., 0,1 н. раствор, титр которого устанавливают потенциометрическим методом по хлористому натрию в водноацетоновой среде (2 : 3).

Колбы КнКШ-100—29/32 и КнКШ-100—45/40 по ГОСТ 10394—72 с пробками.

Пипетка 4—1—2, 2—1—10 и 15 по ГОСТ 20292—74.

Цилиндры 1—25 и 100 по ГОСТ 1770—74.

pH-метр, приведенная погрешность которого не превышает ±2,5%.

Электрод сравнения типа ЭВЛ-1М или ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором азотнокислого калия.

Электрод индикаторный (поляризованный анодно) изготовляют из серебряной проволоки диаметром 2—3 мм, длиной 80—90 мм.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Кислотно-основное титрование*

В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят 0,1—0,5 г анализируемого продукта (0,1—0,3 г продукта, содержащего аминный азот) и растворяют в 5 мл ацетона, диоксана или диметилформамида, если продукт в ацетоне не растворяется. Пипеткой прибавляют 10 мл ацетонового раствора соляной кислоты или 15 мл для эпоксидных соединений, содержащих аминный азот. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. В колбу вносят 2—3 капли метилового красного и титруют содержимое 0,1 н. раствором гидроокиси натрия до исчезновения красной окраски.

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

3.3.2. *Аргентометрическое титрование*

В колбу вносят 0,1—0,3 г эпоксидного соединения, содержащего аминный азот, растворяют в 5 мл ацетона, диоксана или диметилформамида и пипеткой прибавляют 15 мл ацетонового раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре 30 мин. Затем в колбу приливают 40 мл водноацетоновой смеси (2:3), устанавливают на магнитную мешалку и титруют потенциометрически 0,1 н. раствором азотнокислого серебра.

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

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю эпоксидных групп (X) в процентах при прямом методе определения вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}0043 \cdot 100}{m},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора бромистоводородной или хлорной кислоты, израсходованный на титрование пробы анализируемого продукта, мл;

V_1 — объем точно 0,1 н. раствора бромистоводородной или хлорной кислоты, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

m — масса анализируемого продукта, г;

0,0043 — масса эпоксидных групп, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора титранта, г.

4.2. Массовую долю эпоксидных групп (X) в процентах при обратном методе определения вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_3 - V_2) \cdot 0{,}0043 \cdot 100}{m},$$

где V_2 — объем точно 0,1 н раствора гидроокиси натрия или азотнокислого серебра, израсходованный на титрование навески анализируемого продукта, мл;

V_3 — объем точно 0,1 н. раствора гидроокиси натрия или азотнокислого серебра, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл.

4.3. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,25% при доверительной вероятности $P=0,95$.

4.4. Эпоксидный эквивалент (масса вещества, которая содержит 1 моль эпоксигруппы) (X_1) в г/моль вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{1000 \cdot m}{V_4 \cdot N}$$

или

$$X_1 = \frac{43 \cdot 100}{X},$$

где V_4 — объем титранта, равный (V—V_1) по п. 4.1 или (V_3—V_2) по п. 4.2, мл;

N — нормальность раствора титранта;

X — массовая доля эпоксидных групп, %.

4.5. Если температура раствора реагента в ледяной уксусной кислоте при установке титра (t_1) отличается от его температуры при проведении анализа (t) более чем на 5°С, учитывают поправочный коэффициент на изменение объема, равный $1-\frac{t-t_1}{1000}$.

Пример:

$$X = \frac{(V-V_1)\left(1-\frac{t-t_1}{1000}\right) \cdot 0,0043 \cdot 100}{m}.$$

4.6. Результаты анализа записывают в протокол, который должен содержать следующие данные:

а) наименование определяемого показателя;

б) наименование и марку смолы с обозначением нормативно-технической документации;

в) условия проведения анализа;

г) результаты параллельных определений, среднее арифметическое значение;

д) дату анализа.

е) обозначение настоящего стандарта.

Изменение № 1 ГОСТ 12497—78 Пластмассы. Методы определения содержания эпоксидных групп

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 06.06.88 № 1632

Дата введения 01.01.89

Наименование стандарта. Исключить слово: «содержания», «content».

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 2209.

Вводная часть. Первый абзац. Исключить слово: «содержания»;

последний абзац исключить.

Пункт 2.2. Второй абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 5815—69 на ГОСТ 5815—77;

четвертый абзац. Исключить ссылку: «по ГОСТ 13488—68, ч.д.а.»;

седьмой абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 83—63 на ГОСТ 83—79;

десятый абзац. Заменить слова: «0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте» на «раствор в ледяной уксусной кислоте концентрации $c(HBr) = 0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.)»;

одиннадцатый абзац. Заменить слова: «0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте» на «раствор концентрации $c(HClO_4) = 0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.)»;

четырнадцатый абзац. Заменить слова: «Колба КнКШ-100—29/32 по ГОСТ 10394—72» на «Колбы Кн-1—100—29/32 ТС с пробками по ГОСТ 25336—82»;

пятнадцатый абзац. Заменить слова: «Стаканы ВН-100 по ГОСТ 10394—72» на «Стаканы В-1—100 ТС по ГОСТ 25336—82»;

дополнить абзацем (после восемнадцатого): «Бюретка 7—2—10 по ГОСТ 20292—74»;

(Продолжение см. с. 244)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12497—78)

девятнадцатый абзац. Заменить слова: «pH-метр, приведенная погрешность которого не превышает ±2,5 %» на «pH-метр лабораторный»;

двадцатый абзац. Заменить слова: «типа ЭВЛ-1М» на «типа ЭВЛ-1М1»;

двадцать второй абзац изложить в новой редакции: «Мешалка магнитная типа ММ-3М или другого типа с аналогичными техническими характеристиками»;

дополнить абзацем: «Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104—80».

Пункт 2.3.1. Заменить слова: «0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты» на «раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.)».

Пункт 2.3.2. Заменить слова: «0,1 н. раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте» на «раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.)».

Пункт 2.3.3. Заменить слова: «0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте» на «раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.)».

Пункт 2.3.5. Заменить слова: «контрольный опыт» на «холостой опыт».

Пункт 3.2. Второй абзац. Заменить слова: «0,1 н. раствор» на «раствор концентрации $c(NaOH) = 0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.)»;

третий абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 2603—71 на ГОСТ 2603—79;

четвертый абзац. Исключить ссылку: «по ГОСТ 5853—51»;

девятый абзац. Заменить слова: «0,1 н. раствор» на «раствор концентрации $c(AgNO_3) = 0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.)»;

десятый абзац. Заменить слова: «Колбы КнКШ-100—29/32 и КнКШ-100—45/40 по ГОСТ 10394—72 с пробками» на «Колбы Кн-1—100—29/32 ТС Кн-1—100—45/40 ТС с пробками по ГОСТ 25336—82»;

(Продолжение см. с. 245)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12497—78)

дополнить абзацем (после двенадцатого): «Бюретки 3—2—50—0,1, 4—2—50—0,1 или 5—2—50 по ГОСТ 20292—74»;

тринадцатый абзац. Заменить слова: «pH-метр, приведенная погрешность которого не превышает ±2,5 %» на «pH-метр лабораторный»;

четырнадцатый абзац. Заменить слова: «типа ЭВЛ-1М» на «типа ЭВЛ-1М1»;

дополнить абзацем: «Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104—80».

Пункт 3.3.1. Первый абзац. Заменить слова: «0,1 н. раствором гидроокиси

(Продолжение изменения к ГОСТ 12497—78)

Пункт 4.2. Формула. Экспликация. Первый, второй абзацы. Заменить слова: «точно 0,1 н. раствора гидроокиси натрия или азотнокислого серебра» на «раствора гидроокиси натрия или азотнокислого серебра концентрации точно 0,1 моль/дм^3».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции: «4.3. Результат анализа вычисляют с точностью до второго и округляют до первого десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать допускаемое расхождение, равное 0,25 %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа ±0,14 % при доверительной вероятности $P=0,95$».

Пункт 4.4 Формула и экспликация. Заменить обозначение и слова: N на C, «N — нормальность раствора титранта» на «C — молярная концентрация раствора титранта».

(ИУС № 9 1988 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 12497—78 Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.06.90 № 1886

Дата введения 01.01.91

На обложке и первой странице под обозначением стандарта указать обозначение: **(СТ СЭВ 6582—89)**.

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на эпоксидные соединения (эпоксидные мономеры, эпоксидные смолы, включая эпоксиамины, эпоксидные модифицированные смолы) и устанавливает методы определения эпоксидных групп».

Пункт 2.2 дополнить абзацем (после девятого): «Калий фталевокислый кислый, ч д. а. высушенный при 120 °С в течение 2 ч»;

десятый абзац. Заменить слова: «Титр раствора устанавливают по углекислому натрию визуально в присутствии кристаллического фиолетового или потенциометрически» на «Титр раствора устанавливают по углекислому натрию или фталевокислому кислому калию в присутствии кристаллического фиолетового или потенциометрически»;

(Продолжение см. с. 224)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12497—78)

одиннадцатый абзац изложить в новой редакции: «Кислота хлорная х. ч., раствор концентрации $c(HClO_4)=0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.); готовят по ГОСТ 25794.3—83, п. 2.3»;

двадцать четвертый абзац. Заменить слова: «Термометр 4Б2 по ГОСТ 215—73» на «Термометр, позволяющий проводить измерения в интервале температур 10—35 °С с погрешностью не более 0,1 °С».

Пункты 2.2, 3.2. Последний абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 24104—80 на ГОСТ 24104—88.

Пункт 2.3.5 дополнить словами: «При анализе эпоксиаминов дополнительно проводят второй холостой опыт:

а) при анализе в условиях, указанных в пп. 2.3.2 и 2.3.4, с использованием другой навески смолы (m_1), но без добавления раствора бромистого тетраэтиламмония;

б) при анализе в условиях, указанных в пп. 2.3.1 и 2.3.3, другую навеску смолы (m_1) титруют хлорной кислотой».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.1*а* (после п. 4.1): «4.1а. Массовую долю эпоксидных групп в эпоксиаминах (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X=\frac{(V-V_1-V_2\frac{m}{m_1})\cdot 0{,}0043\cdot 100}{m},$$

(Продолжение см. с. 225)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12497—78)

где V_2 — объем раствора хлорной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование во втором холостом опыте, см^3;

m_1 — масса навески во втором холостом опыте, г».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции: «4.3. Результат анализа вычисляют с точностью до второго и округляют до первого десятичного знака.

(Продолжение см. с. 226)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12497—78)

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 0,25 % отн.

Расхождение между результатами испытаний, проведенных в разных лабораториях, не должно превышать 0,5 % отн.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа ±0,14 % при доверительной вероятности $P=0,95$.

(ИУС № 10 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru