

**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**

**36 руб. БЗ 9—92/911**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ**  
**Москва**

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. 206 экз.

---

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

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ****УПРОЧНЕННЫЕ ПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ  
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ****Определение содержания остаточного  
мономера стирола****ГОСТ Р****50303—92**Reinforced plastics based on unsaturated polyester  
resins Determination of residual styrene  
monomer content**(ИСО 4901—85)**

ОКСТУ 2209

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 *n* Бутилбензол**

3.2.4 Стирол свежеперегнанный и хранящийся до момента использования при 0°C

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  $(600 \pm 1)$  мг *n*-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  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$

#### 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  $(15 \pm 0,1)$  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 1. Его масса после прокаливания — *m*

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 *n*-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) Рекомендуются количество стирола — 100, 200, 500, 800 и 1000 мг Температура калибровочных смесей при смешивании  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$

#### 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  $150^\circ\text{C}$

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

Изотермическая температура колонки  $80^\circ\text{C}$ .

Температура испарителя  $150^\circ\text{C}$

Температура детектора  $150^\circ\text{C}$

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 *n*-бутилбензол

## 3 5 4 Расчет пиков газовых хроматограмм

Время удерживания стирола и *n*-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, *n*-бутилбензола (стандартного) ~20,5 мин, время удерживания стирола относительно *n*-бутилбензола ~0,8 мин.

Площади пиков (*A*) стирола и *n*-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 *n*-бутилбензола от соответствующих концентраций, выраженных в миллиграммах на миллиметры (мг/мм):

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

где *A'*<sub>а</sub> — площадь пика стирола калибровочной смеси,

*A'*<sub>с</sub> — площадь пика *n*-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*<sub>а</sub> — площадь пика стирола в анализируемой пробе,

*A*<sub>с</sub> — площадь пика *n*-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

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

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:

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

где  $A'_a$ ,  $A'$ ,  $A_a$ ,  $A_s$ ,  $m_p$  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 прокаливании 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  $100 \text{ г/дм}^3$ , не содержащий йодатов

#### 4 2.4. Раствор Вийса

Растворяют  $(8 \pm 1) \text{ г}$  трихлорида йода и  $(9 \pm 0,1) \text{ г}$  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 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), раствор концентрации  $0,05 \text{ моль/дм}^3$

4 2.6. Раствор крахмала концентрации  $10 \text{ г/дм}^3$ , стабилизированный йодидом ртути (II) концентрации  $10 \text{ мг/дм}^3$  или салициловой кислотой концентрации  $1 \text{ мг/дм}^3$

### 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  $(10,0 \pm 0,05)$  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  $V$  — 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<sup>3</sup>;

$m_1$  — 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  $(625 \pm 20)^\circ\text{C}$  до постоянной массы

**Примечание.** Для нестойких к воздействию указанной температуры упрочняющих волокон можно выбирать температуру в диапазоне от 500 до  $600^\circ\text{C}$ . Температура должна быть постоянной с точностью до  $\pm 20^\circ\text{C}$ .

### 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 (ангид-рсн)

### 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 термощкафу 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  $\pm 0,001$  г. Тигель с образцом помещают в муфельную печь при температуре  $(625 \pm 20)^\circ\text{C}$  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 прокаливании, 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