

Prüfung von Kunststoffen
Bestimmung von monomerem Styrol in Reaktionsharzform-
stoffen auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen
Verfahren mit Wijs-Lösung

DIN
53 394

Testing of plastics; determination of the percentage of styrene in unsaturated polyester resin moulding materials
in the moulded state; test method with Wijs-solution

1. Zweck und Anwendung

Die Prüfung nach dieser Norm dient dazu, mit Hilfe von Jodmonochlorid den Gehalt an monomerem Styrol in Reaktionsharzformstoffen auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen)¹⁾ (im folgenden kurz UP-Harzformstoffe genannt) zu bestimmen. Der so ermittelte Gehalt ist ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Aushärtung bei UP-Harzformstoffen.

Anmerkung: Das Prüfverfahren dient lediglich zur Bestimmung von monomerem Styrol. Enthält das zu prüfende Erzeugnis andere Monomere, kann dies zu fehlerhaften Prüfergebnissen führen.

Falls das zugrundeliegende ungesättigte Polyesterharz (UP-Harz) außer Äthylendicarbonsäure andere ungesättigte Komponenten enthält, können extrahierte Anteile dieser Komponenten bei der Reaktion mit Wijs-Lösung mit erfaßt werden.

Es ergeben sich bei solchen Reaktionsharzen scheinbare Gehalte an Styrol, die größer sind als die wirklichen Gehalte. Das gilt z. B. für UP-Harze mit Tetrahydrophthal-säure, nicht aber für solche mit Het-Säure.

Der tatsächliche Gehalt an Styrol läßt sich in solchen Fällen gaschromatographisch oder UV- oder IR-spektroskopisch ermitteln.

Bei Anwesenheit von Dimethyl- oder Diäthylanilin u. ä. in den üblichen Mengen von 0,1 bis 0,2 % als Beschleuniger liegen die Gehalte an Styrol um 0,05 bis 0,1 % zu hoch, da diese Amine ebenfalls mit Wijs-Lösung reagieren.

Acrylsäure- und Methacrylsäureester werden durch das Prüfverfahren nicht mit erfaßt.

2. Kurzbeschreibung des Verfahrens

Das Styrol wird aus dem UP-Harzformstoff mit Methylenchlorid extrahiert und mit Wijs-Lösung umgesetzt. Der Überschuß an Wijs-Lösung wird jodometrisch bestimmt.

Wenn der Styrol-Gehalt eines UP-Harzformstoffes auf dessen Reaktionsharzanteil¹⁾ bezogen werden soll, wird der Filter-Rückstand nach DIN 53 395 verascht und der Glührückstand bestimmt.

Das in UP-Harzformstoffen oft noch vorhandene unzer-setzte Peroxid wird ebenfalls jodometrisch bestimmt und muß bei der Berechnung des Styrolgehaltes berücksichtigt werden.

3. Prüfgerät und Prüfmittel

Schneideeinrichtung aus einer diamantbesetzten Trennscheibe mit Wasserkühlung, die es gestattet, den UP-Harzformstoff in 1 bis 2 mm breite Streifen zu schneiden.

Waage mit einer Meßfehlergrenze von $\pm 0,001$ g

Erlenmeyerkolben (z. B. E 500 ANS 29 DIN 12 387 mit Stopfen NS 29/32 DIN 12 252 Glas)

20-ml-Vollpipette (z. B. nach DIN 12 690)

25-ml-Bürette (z. B. S 25 $\times$ 0,05 B DIN 12 701)

Methylenchlorid, rein

Essigsäure, 99 bis 100 %ig;

Kaliumjodid-Lösung, 10 %ig; das Kaliumjodid ist in destilliertem Wasser gelöst und muß jodfrei sein

Wijs-Lösung, die nach DIN 53 719 wie folgt hergestellt wird:

8 g $\pm$ 0,1 g Jodtrichlorid (Erg. B 6) und 9 g $\pm$ 0,1 g Jod (resubl.) werden in einer Mischung von 300 ml Tetrachlor-kohlenstoff und 700 ml Essigsäure (p. a.) aufgelöst. Die Lösung wird filtriert und im Dunkeln aufbewahrt. Sie darf erst nach dreitägigem Stehen verwendet werden.

Die Lösung muß durch einen kleinen Überschuß an Jod eine dunkelbraune Färbung haben²⁾

Natriumthiosulfat-Lösung, ungefähr 0,1 N

Stärkelösung, 1 %ig; der Stärkelösung sollte Quecksilber-jodid (etwa 10 mg je Liter) oder Salicylsäure (etwa 1 g je Liter) als Stabilisator zugesetzt sein.

4. Probekörper

Es dürfen Probekörper beliebiger Form verwendet werden, aus denen sich 1 bis 2 mm breite Streifen herstellen lassen, die in etwa 10 mm lange Stücke zerbrochen werden können.

5. Durchführung

5.1. Extraktion

Der Probekörper wird in 1 bis 2 mm breite Streifen geschnitten. Die Streifen werden sorgfältig abgetrocknet und in etwa 10 mm lange Stücke zerbrochen.

Von diesen Stücken werden je nach zu erwartendem Gehalt an Styrol 0,5 bis 2 g (für die Bestimmung des Gehaltes an Styrol; Einwaage E_1) bzw. 2 bis 3 g (für die Bestimmung des Gehaltes an Aktivsauerstoff; Einwaage E_2) auf 0,001 g in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen.

Anmerkung: Die Einwaage bei UP-Harzformstoffen mit Glasfasern als Verstärkungsmaterial oder mit Füllstoffen ist entsprechend größer zu wählen, damit der Reaktionsharzanteil der Einwaage 0,5 bis 2 g bzw. 2 bis 3 g entspricht.

Die Einwaage wird mit 100 ml Methylenchlorid übergossen und anschließend die Suspension 15 bis 20 Stunden lang verschlossen stehengelassen. Dann wird mit Hilfe

1) Begriffe Reaktionsharz und ungesättigtes Polyesterharz siehe DIN 16 945 Blatt 1

2) Fertig angesetzte Lösungen sind im Fachhandel erhältlich.

Fortsetzung Seite 2
Erläuterungen Seite 3

Fachnormenausschuß Kunststoffe (FNK) im Deutschen Normenausschuß (DNA)
Fachnormenausschuß Materialprüfung im DNA

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses, Berlin 30, gestattet.

einer Wasserstrahlpumpe rasch abfiltriert und das Filtrat wieder in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben.

A n m e r k u n g : Wenn keine Wasserstrahlpumpe zur Verfügung steht, kann der Kolbeninhalt auch ohne Abtrennen des extrahierten UP-Harzformstoffes weiter verarbeitet werden. Infolge einer Absorption von Jod an der Formstoff-Oberfläche kann dann u. U. ein geringfügig zu hoher Gehalt an Styrol ermittelt werden.

5.2. Glühen

Wenn der Gehalt an Styrol bzw. der Gehalt an Aktivsauerstoff auf den Reaktionsharzanteil eines UP-Harzformstoffes bezogen werden soll, wird der nach Abschnitt 5.1 anfallende Filtrerrückstand nach DIN 53 395 gegläht (Auswaage A_1 bzw. A_2).

5.3. Reaktion mit Wijs-Lösung und Titration

Das nach Abschnitt 5.1 hergestellte Filtrat wird mit $(10 \pm 0,05)$ ml Wijs-Lösung versetzt, der Erlenmeyerkolben verschlossen und mindestens 15 Minuten, jedoch nicht mehr als 45 Minuten lang bei Raumtemperatur (siehe DIN 50 014) im Dunkeln stehengelassen. Danach werden 20 ml Essigsäure und 15 ml der 10 %igen Kaliumjodid-Lösung hinzugefügt, der Erlenmeyerkolben wieder lose mit dem Glasstopfen verschlossen und mindestens 30 Minuten, jedoch nicht mehr als 60 Minuten lang, unter zwei- bis dreimaligem Umschütteln im Dunkeln stehengelassen. Anschließend wird nach Zugabe von 100 ml destilliertem Wasser unter kräftigem Schütteln des Erlenmeyerkolbens mit 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung titriert, wobei gegen Ende der Titration Stärkelösung als Indikator zugegeben werden kann.

In der gleichen Weise wird ein Blindwert ohne UP-Harzformstoff bestimmt.

Wenn infolge eines sehr hohen Gehaltes an monomerem Styrol nach Reaktion des Extraktes mit der Wijs-Lösung weniger als 25 % der Wijs-Lösung zurücktitriert werden (Blindwert: 100 %) ist die Bestimmung zu verwerfen und mit kleinerer Einwaage von z. B. 0,2 bis 0,3 g zu wiederholen.

A n m e r k u n g : Bei stark inhomogenen UP-Harzformstoffen kann statt dessen die Bestimmung auch mit gleicher Einwaage, aber unter Zusatz der doppelten Menge Wijs-Lösung wiederholt werden. In diesem Fall ist auch der Blindwert mit der doppelten Menge Wijs-Lösung zu bestimmen.

5.4. Korrektur für den Gehalt an Aktivsauerstoff (Peroxid)

Die filtrierte Lösung nach Abschnitt 5.1 wird mit 4 ml der 10 %igen Kaliumjodidlösung sowie mit 50 ml Essigsäure versetzt und gut umgeschüttelt. Der Erlenmeyerkolben wird sofort verschlossen und mindestens 30 Minuten, jedoch nicht mehr als 60 Minuten lang bei Raumtemperatur im Dunkeln unter zwei- bis dreimaligem Umschütteln stehengelassen. Danach werden 50 ml destilliertes Wasser zugesetzt und unter Schütteln des Erlenmeyerkolbens mit 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung titriert, wobei gegen Ende der Titration Stärke als Indikator zugegeben werden kann.

In der gleichen Weise wird ein Blindwert ohne UP-Harzformstoff bestimmt.

6. Auswertung

Der Gehalt an Styrol in % wird nach folgenden Gleichungen berechnet:

Bezogen auf den UP-Harzformstoff:

$$\text{Gehalt an Styrol} = 5,2 \cdot F \cdot \left[\frac{a-b}{E_1} + \frac{c-d}{E_2} \right]$$

Bezogen auf den Reaktionsharz-Anteil im UP-Harzformstoff:

$$\text{Gehalt an Styrol} = 5,2 \cdot F \cdot \left[\frac{a-b}{E_1 - A_1} + \frac{c-d}{E_2 - A_2} \right]$$

Hierbei bedeuten:

- a* Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung bei der Blindprobe zur Bestimmung des Gehaltes an Styrol in ml
- b* Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung bei der Bestimmung des Gehaltes an Styrol im UP-Harzformstoff in ml
- c* Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung bei der Bestimmung des Gehaltes an Aktivsauerstoff im UP-Harzformstoff in ml
- d* Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung bei der Blindprobe zur Bestimmung des Gehaltes an Aktivsauerstoff in ml
- F* Faktor der Natriumthiosulfat-Lösung (= 0,1 für 0,1 N Lösung)
- E₁* Einwaage an UP-Harzformstoff zur Bestimmung des Gehaltes an Styrol in g
- E₂* Einwaage an UP-Harzformstoff zur Bestimmung des Gehaltes an Aktivsauerstoff in g
- A₁* Auswaage an UP-Harzformstoff zur Bestimmung des Gehaltes an Styrol nach dem Glühen in g
- A₂* Auswaage an UP-Harzformstoff zur Bestimmung des Gehaltes an Aktivsauerstoff nach dem Glühen in g

A n m e r k u n g : Die Differenz $E_1 - A_1$ bzw. $E_2 - A_2$ entspricht nicht genau dem Reaktionsharzanteil des UP-Harzformstoffes, da z. B. der Binder von Glasfilamentmatten mit erfaßt wird.

7. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Norm anzugeben:

Art und Kennzeichnung des UP-Harzformstoffes

Härterssystem des UP-Harzformstoffes

Herstelldatum des UP-Harzformstoffes und ggf. Temperatur bei der Lagerung

Gehalt an Styrol in %, auf die ersten beiden wertangezeigten Ziffern gerundet, bezogen auf den UP-Harzformstoff oder auf den Reaktionsharz-Anteil im UP-Harzformstoff

Einzelwerte

arithmetischer Mittelwert

Prüfdatum