ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57268.1— 2016 (ИСО 16014-1:2012)

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии

Часть 1

Основы метода

(ISO 16014-1:2012, Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 1: General principles, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Открытым акционерным обществом «НПО Стеклопластик» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» и Автономной некоммерческой организации «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 ноября 2016 г. № 1699-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 16014-1:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1. Основные принципы» (ISO 16014-1:2012 «Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 1: General principles», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей), включенных в текст стандарта для учета особенностей российской национальной стандартизации и выделенных курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

В настоящем стандарте ссылки на стандарты ИСО 472, ИСО 16014-2, 1 ИСО 6014-3, 1 ИСО 6014-4 и ИСО 16014-5 заменены ссылками на соответствующие национальные и межгосударственные стандарты.

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДБ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 3
5 Реактивы . . . 3
6 Оборудование . . . 4
7 Проведение испытания . . . 8
8 Сбор и обработка данных . . . 8
9 Оформление результатов . . . 10
10 Прецизионность . . . 13
11 Протокол испытания . . . 13
Приложение А (справочное) Дополнительная информация . . . 15
Приложение В (справочное) Стандартные образцы молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением . . . 16
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте . . . 17
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта . . . 18

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии

Часть 1

Основы метода

Polymer composites.
Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography. Part 1. General principles

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт *распространяется на полимерные композиты и* устанавливает общие требования к определению средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ). Расчет средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения проводят по калибровочной кривой, построенной с использованием стандартных образцов молекулярной массы по одному из методов эксклюзионной хроматографии, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3, ГОСТ Р 57268.4, или по методу эксклюзионной хроматографии с применением детектирования по рассеянию света (ЭХ-ДРС), описанному в ГОСТ Р 57268.5.

Настоящий стандарт допускается также применять для определения средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения растворимых фракций или полимерных компонентов других полимерсодержащих объектов, например пластмасс и резин (см. приложение А).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 32794 Композиты полимерные. Термины и определения

ГОСТ Р 57268.2—2016 (ИСО 16014-2:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 2. Калибровка системы

ГОСТ Р 57268.3 (ИСО 16014-3:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод

ГОСТ Р 57268.4 (ИСО 16014-4:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод

ГОСТ Р 57268.5—2016 (ИСО 16014-5:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 5. Метод детектирования по рассеянию света

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 32794, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **эксклюзионная хроматография;** ЭХ (size-exclusion chromatography): Хроматографический метод, основанный на разделении молекул по гидродинамическому объему путем их пропускания через колонку, заполненную пористым неадсорбирующим материалом с размером пор, близким по размеру к разделяемым молекулам.

Примечание — В случае когда неподвижная фаза является гелем, допускается также использовать термин «гель-проникающая хроматография» (ГПХ), однако применение термина «эксклюзионная хроматография» (ЭХ) предпочтительно.

3.2 **детектирование по рассеиванию света;** ДРС (light-scattering detection): Метод определения массы или размера молекул растворенного полимера с помощью измерения рассеянного ими света.

3.3 **молекулярная масса** (Нрк. *молекулярный вес*) *M* (molecular mass): Сумма масс атомов молекулы полимера.

3.4 **средняя молекулярная масса** (average molecular mass): Усредненное значение молекулярной массы для полидисперсного полимера.

Примечание — В зависимости от способа усреднения выделяют несколько основных видов средней молекулярной массы: среднечисловую M_n, среднемассовую M_w, средневязкостную M_v и *z*-среднюю M_z, определяемые по формулам:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}, \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i)}, \quad (2)$$

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i^{a+1})}{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i)}\right]^{\frac{1}{a}}, \quad (3)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i^3)}{\sum_{i=1}^{\infty}(N_i \cdot M_i^2)}, \quad (4)$$

где N_i — количество молекул вида *i* с молекулярной массой M_i;

a — показатель степени экспоненты в уравнении Марка — Куна — Хаувинка.

3.5 ***элюент (подвижная фаза):*** *Растворитель или смесь растворителей, пропускаемые через хроматографическую колонку для разделения испытуемой смеси на компоненты.*

3.6 ***сорбент (неподвижная фаза):*** *Наполнитель хроматографической колонки, позволяющий разделять компоненты образца за счет их различного удерживания в процессе испытания.*

3.7 ***стандартные образцы молекулярной массы:*** *Вещества с известной молекулярной массой, использующиеся для построения калибровочной кривой для хроматографической системы в режиме эксклюзионной хроматографии.*

4 Сущность метода

Готовят разбавленный раствор пробы образца полимера путем его растворения в подходящем растворителе. Полученный раствор вводят в подвижную фазу и пропускают через колонку для эксклюзионной хроматографии (ЭХ), заполненную специально подготовленным пористым неадсорбирующим материалом в виде мелких частиц. По мере прохождения молекул образца через хроматографическую колонку они отделяются друг от друга в соответствии с различиями в их молекулярных массах или в размерах их молекул (т. е. их гидродинамических объемах). При этом молекулы большего размера не могут проникать в небольшие поры и поэтому характеризуются более низкими временами выхода по сравнению с молекулами меньшего размера, которые в такие поры проникать способны. Концентрацию полимера на выходе из хроматографической колонки непрерывно контролируют с помощью концентрационного детектора (в случае применения метода ЭХДРС дополнительно присоединяют детектор по рассеянию света) и регистрируют в виде эксклюзионной хроматограммы.

Одной из основных особенностей метода ЭХ, позволяющей рассчитать среднюю молекулярную массу полимера и его молекулярно-массовое распределение, является взаимосвязь между временем выхода и размером молекулы полимера (ее гидродинамическим объемом) или характеристической вязкости полимера и его молекулярной массы М. Эта зависимость была экспериментально подтверждена для многих типов полимеров, имеющих конформацию статистического клубка (безотносительно их химической природы, степени разветвленности, состава и регулярности их структуры).

В случае использования методов, описанных в ГОСТ 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, молекулярную массу, соответствующую каждому времени выхода на хроматограмме, определяют по калибровочной кривой, построенной с помощью стандартных образцов молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением. При использовании метода ЭХДРС, описанного в ГОСТ Р 57268.5, применяют калибровочную кривую, построенную с помощью значений абсолютных молекулярных масс, соответствующих временам выхода стандартных образцов молекулярной массы. Среднюю молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение неизвестного полимера рассчитывают по совокупности данных по молекулярным массам и концентрациям, соответствующих всем временам выхода на хроматограмме. *Для увеличения интервала определяемых значений молекулярной массы для испытания образцов полимеров часто используют серию из нескольких последовательно соединенных хроматографических колонок.*

5 Реактивы

5.1 Элюент (*подвижная фаза*)

Элюент не должен содержать твердых примесей и веществ, способных реагировать с полимером или мешать его детектированию. Для предотвращения процессов разрушения элюента, агрегации молекул полимера, его адсорбции на неподвижной фазе (сорбенте) или других целей допускается использовать добавки в подвижную фазу, например антиоксиданты и соли. Также в методах, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, в целях изменения растворимости, показателя преломления или снижения общей стоимости допускается использовать подвижные фазы смешанного состава. Однако при использовании метода ЭХ-ДРС подвижные фазы смешанного состава использовать не следует, поскольку полимер селективно поглощает их компоненты, что приводит к ошибочным результатам.

5.2 Реактив для оценки качества хроматографической колонки

Низкомолекулярное соединение, использующееся для определения числа теоретических тарелок, коэффициента асимметрии и разрешения хроматографической колонки (или их серии).

5.3 Стандартные образцы молекулярной массы

Методы, описанные в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, относят не к абсолютным, а к относительным методам испытания, поэтому для расчета из эксклюзионной хроматограммы значений средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения требуется наличие калибровочной кривой. Для ее построения используют стандартные образцы молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением. Значения M_n и M_w стандартных образцов молекулярной

массы определяют любым абсолютным методом, например методом рассеяния света, мембранной осмометрии, осмометрии парового давления, ультрацентрифугирования или с помощью определения содержания концевых групп. Полидисперсность M_w/M_n рассчитывают путем деления соответствующих абсолютных значений M_w и M_n. Полидисперсность используемых стандартных образцов молекулярной массы не должна превышать:

- 1,20 — при M_p до $2 \cdot 10^3$ включ.;
- 1,10 — при M_p св. $2 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^6$ включ.;
- 1,20 — при M_p св. $1 \cdot 10^6$.

M_p — молекулярная масса, соответствующая максимуму хроматографического пика, которую допускается также вычислять по формуле

$$M_p = (M_n \cdot M_w)^{1/2}, \quad (5)$$

где M_n — среднечисловая молекулярная масса;

M_w — среднемассовая молекулярная масса.

Примечание — Для некоторых коммерчески доступных стандартных образцов молекулярной массы значение M_p неизвестно, однако известны значения M_n и M_w. В этом случае для расчета M_p используют формулу (5) при условии соответствия молекулярно-массового распределения образца логарифмически нормальному.

Примеры некоторых коммерчески доступных стандартных образцов молекулярной массы приведены в приложении В.

В случае применения метода ЭХ-ДРС в соответствии с ГОСТ Р 57268.5 использование стандартных образцов молекулярной массы не требуется, поскольку этот метод является абсолютным.

5.4 Реактив для контроля скорости потока (внутренний стандарт)

Низкомолекулярное соединение, используемое для контроля точности скорости потока элюента (для оценки соответствия требованиям метода). *Пик этого реактива не должен перекрываться с пиками полимера, а также с системным пиком или пиком растворителя.*

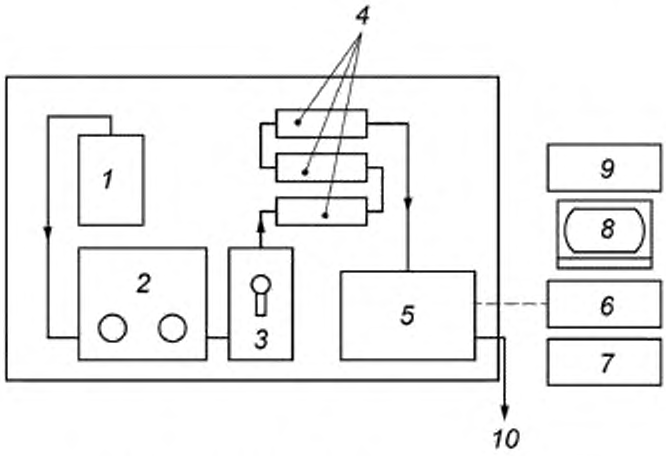
5.5 Добавки

Добавки в элюент используют для повышения эффективности разделения и предотвращения разложения образца.

6 Оборудование

6.1 Общая схема

Принципиальная схема системы ЭХ показана на рисунке 1. Основными компонентами являются резервуар для подвижной фазы, насосы, блок ввода пробы, одна или несколько последовательно соединенных хроматографических колонок, детектор, соединительные трубки, устройство регистрации данных, система контроля температуры и система обработки данных. При выполнении измерений методом ЭХ-ДРС к концентрационному детектору присоединяют детектор по рассеянию света, то есть детектор, чувствительный к молекулярной массе. Допускается использовать любой детектор по рассеянию света с характеристиками, удовлетворяющими требованиям метода.



1 — резервуар для подвижной фазы; *2* — насосы; *3* — блок ввода пробы; *4* — хроматографические колонки; *5* — детектор; *6* — компьютер; *7* — устройство регистрации данных; *8* — экран; *9* — графопостроитель (плоттер); *10* — на слив

Рисунок 1 — Принципиальная схема системы для ЭХ

6.2 Резервуар для подвижной фазы

Для размещения подвижной фазы, необходимой для проведения калибровки хроматографической системы и последующих измерений, целесообразно использовать резервуар для подвижной фазы достаточного объема. Растворенный в подвижной фазе воздух перед использованием рекомендуется удалить. Для этого растворитель помещают в специальный вакуумируемый контейнер, который вместе с растворителем затем помещают в ультразвуковую ванну, или устанавливают вакуумный дегазатор между резервуаром и насосами. Твердые частицы в подвижной фазе рекомендуется удалить с помощью мембранной фильтрации. Кроме того, рекомендуется также пропускать инертный газ через подвижную фазу в резервуаре и обеспечить наличие слоя инертного газа над ее поверхностью, а также защищать резервуар от света.

6.3 Насосы

Насосы обеспечивают стабильный, без пульсации поток подвижной фазы через хроматографическую колонку (или их серию). Рекомендуемая скорость потока для колонки внутренним диаметром 8 мм составляет 1 $см^3$/мин. Скорость потока подвижной фазы в системе для эксклюзионной хроматографии должна поддерживаться с погрешностью, не превышающей 0,3 %. При испытании высокомолекулярных или чувствительных к скорости сдвига полимеров, а также при использовании вязких элюентов рекомендуется использовать пониженные скорости потока. Для обеспечения стабильности скорости потока отклонение температуры насосов от заданной не должно превышать 1,0 °С.

Скорость потока следует контролировать путем использования реактива для контроля скорости потока (см. 5.4) или прямым методом, например измерением массы или объема в соответствии с А.1 (приложение А), и корректировать в случае значительных отклонений.

Примечание — При использовании методов, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, знание значения скорости потока не требуется, поскольку данные методы являются относительными и для получения результата используют калибровочную кривую, построенную по стандартным образцам молекулярной массы.

6.4 Блок ввода пробы (*инжектор*)

Блок ввода пробы должен иметь петлю для ввода требуемого объема пробы, а также должен обеспечивать возможность хранения пробы и ее ввод в хроматографическую систему с минимальным размыванием зоны хроматографического пика и скачком давления.

Для поддержания стабильности скорости потока блок ввода пробы должен быть снабжен терморегулятором или прецизионным кондиционером воздуха.

6.5 Хроматографические колонки

6.5.1 Хроматографические колонки предназначены для разделения молекул образца по их размерам (молекулярным массам). Обычно они представляют собой полые трубки из нержавеющей стали, заполненные пористым материалом и снабженные фильтрами и концевыми фитингами. Ограничений по длине колонки, ее диаметру или размерам частиц материала наполнителя не устанавливают.

6.5.2 Число теоретических тарелок N хроматографической колонки (или их серии) рассчитывают по хроматографическому пику низкомолекулярного соединения, например этилбензола (см. рисунок 2), по формулам (6) или (7):

$$N = 5{,}55 \cdot (t_e/W_{1/2})^2, \quad (6)$$

где t_e — время выхода, соответствующее максимуму хроматографического пика, мин,

$W_{1/2}$ — ширина хроматографического пика на половине его высоты, мин;

$$N = 16 \cdot (t_e/W)^2, \quad (7)$$

где W — расстояние между точками пересечения двух касательных к сторонам хроматографического пика с базовой линией, мин.

Требования по необходимому числу теоретических тарелок приведены в ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4.

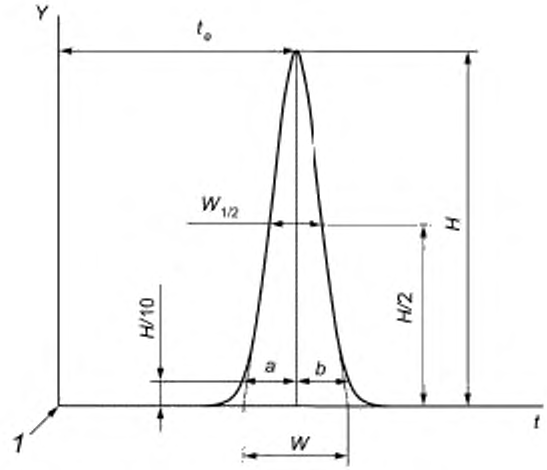
6.5.3 Разрешение хроматографической колонки (или их серии) R рассчитывают по формуле (8) с помощью калибровочной кривой (см. 9.1) и стандартного образца молекулярной массы (см. 5.3 и рисунок 3) с узким молекулярно-массовым распределением, характеризующегося временем выхода рядом с вершиной хроматографического пика образца

$$R = \frac{1}{D \cdot W_{STD}}, \quad (8)$$

где D — наклон калибровочной кривой в точке, соответствующей положению вершины хроматографического пика образца, мин$^{-1}$;

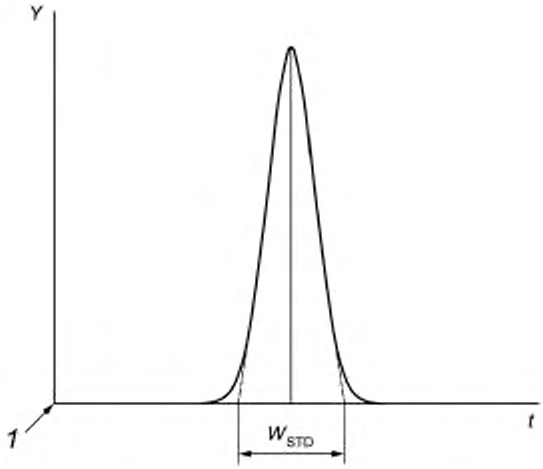
W_{STD} — ширина хроматографического пика у базовой линии стандартного образца молекулярной массы, мин.

Требования по разрешению хроматографических колонок приведены в ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4.



t — время выхода, мин; Y — сигнал детектора; 1 — момент ввода пробы

Рисунок 2 — Эксклюзионная хроматограмма низкомолекулярного вещества



t — время выхода, мин; *Y* — сигнал детектора; *1* — момент ввода пробы

Рисунок 3 — Эксклюзионная хроматограмма стандартного образца с узким молекулярно-массовым распределением

6.5.4 Коэффициент асимметрии хроматографической колонки (или их серии) A_S по данным для хроматографического пика низкомолекулярного вещества, например этилбензола (см. рисунок 2), рассчитывают по формуле

$$A_S = \frac{a+b}{2a}, \quad (9)$$

где *a* — ширина начальной половины хроматографического пика на 10 % его высоты, мин;

b — ширина конечной половины хроматографического пика на 10 % его высоты, мин.

Требования для коэффициента асимметрии хроматографических колонок приведены в ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4.

6.6 Детектор

Детектор предназначен для непрерывного контроля концентрации полимера в подвижной фазе на выходе из колонок. Коммерчески доступными являются несколько типов концентрационных детекторов, например рефрактометрический детектор, фотометрический детектор в УФ и видимой областях спектра, инфракрасный детектор и флуоресцентный детектор. Для проведения испытания методом ЭХ-ДРС детектор по рассеянию света присоединяют к системе для ЭХ напрямую.

Объем проточной ячейки должен быть достаточно мал, чтобы обеспечить узкое молекулярно-массовое распределение разделенных молекул, а также высокие значения числа теоретических тарелок и разрешения хроматографических колонок, рассчитываемые согласно 6.5.2 и 6.5.3.

Чувствительность детектора должна позволять обнаружить различия в значениях показателя преломления на уровне 10^{-8} или поглощения в ультрафиолетовой области спектра на уровне 10^{-4}. Значение соотношения «сигнал/шум» при испытании типичных образцов должно быть не менее 200. При испытании образцов с очень широким молекулярно-массовым распределением или разбавленных растворов образцов полимеров сверхвысокой молекулярной массы допускается более низкое значение этого показателя. В этих случаях значение соотношения «сигнал/шум» должно быть не менее 20. Дрейф сигнала не должен превышать 10 % высоты пика в час при соответствующем уровне максимальной чувствительности. Требования к чувствительности детектора по рассеянию света не регламентированы, поскольку она зависит от типа детектора и условий эксперимента.

Примечание — Многие сополимеры имеют различный молекулярный состав, что может приводить к трудностям при использовании таких детекторов, как рефрактометрический, ультрафиолетовый или детектор по рассеянию света. По причине относительного характера методов, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и

ГОСТ Р 57268.4, они применимы для испытания подобных сополимеров. Вместе с тем в соответствии с ГОСТ Р 57268.5 метод ЭХ-ДРС неприменим для испытания сополимеров с различным молекулярным составом. Более подробная информация о применении хроматографических методов приведена в А.1 (приложение А).

6.7 Соединительные трубки

Внутренний диаметр и длина соединительных трубок (с учетом фитингов), используемых для соединения блока ввода пробы и первой хроматографической колонки, колонок между собой и последней колонки с детектором, должны быть минимальными, чтобы избежать смешивания уже разделенных фракций и обеспечить требования метода согласно 6.5.1. Внутренний диаметр трубок, используемых между блоком ввода пробы и детектором, не должен превышать 0,05 см. При этом не следует использовать трубки слишком малого диаметра, чтобы избежать разрушения полимерной цепи и эффекта турбулентности в ячейке детектора.

6.8 Система контроля температуры

Температуры колонок, насосов, блока ввода пробы и соединительных трубок поддерживают постоянными в узком интервале значений согласно требованиям к этим компонентам в соответствующих подразделах. Температуру детектора необходимо контролировать для соответствия требованиям метода.

6.9 Устройство регистрации данных и графопостроитель (плоттер)

Записанная или построенная эксклюзионная хроматограмма должна быть достаточно четкой для обеспечения возможности обработки таких параметров, как высота пика, уровень базовой линии, дрейф сигнала и разрешение пиков.

6.10 Система обработки данных

Система обработки данных должна обеспечивать их сбор, построение калибровочных кривых, расчет необходимых молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений, а также представление соответствующих данных и/или графиков. Требования к сбору данных, их обработке и оформлению указаны в соответствующей части серии стандартов.

Рекомендуется, чтобы система обработки данных позволяла получать хроматограмму в режиме реального времени и сохранять полученные данные для их последующей обработки.

6.11 Другие компоненты

Помимо указанных выше компонентов при необходимости могут быть использованы защитный фильтр для хроматографической колонки, датчик давления, демпфер (гаситель пульсаций) и др.

7 Проведение испытания

Проведение испытания включает подготовку оборудования для ЭХ или ЭХ-ДРС, систем сбора и обработки данных, приготовление растворов стандартных образцов молекулярной массы, а также растворов реактивов для оценки качества хроматографической колонки и контроля скорости потока элюента, их фильтрование и ввод в систему.

Особенности используемых методов приведены в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3, ГОСТ Р 57268.4 и ГОСТ Р 57268.5.

8 Сбор и обработка данных

8.1 Сбор данных

Сбор данных необходимо выполнять с момента начала выхода хроматографического пика образца (обычно выполняют с момента ввода образца) до его окончания или выхода сигнала на базовую линию. Количество точек данных должно быть не менее 50 на каждый порядок молекулярных масс. Количество точек должно быть достаточным для точного расчета площади пика и времени выхода у его вершины, а также кривой молекулярно-массового распределения и средней молекулярной массы, рассчитываемой на ее основе.

8.2 Оценка полученных данных и коррекция хроматограмм

Отличие времени выхода реактива для контроля скорости потока (объема или массы соответствующей подвижной фазы) при проведении испытания от аналогичного значения при проведении калибровки не должно превышать 0,3 %.

При расхождении свыше 0,3 % полученные данные следует отбросить и повторить испытание. Коррекцию на размывание зоны хроматографического пика проводить не требуется.

Примечание — Способы контроля времени выхода и объема/массы подвижной фазы приведены в А.2 (приложение А).

8.3 Обработка данных

8.3.1 При выходе сигнала детектора на базовую линию перед выходом системного пика, как показано на рисунке 4*a*, базовой линией считают прямую между положениями t_a и t_b.

Если сигнал детектора не успевает выйти на базовую линию перед системным пиком, как показано на рисунке 4*b*, разметку базовой линии проводят спрямлением между положениями t_a непосредственно перед началом пика образца и t_c сразу после выхода системного пика.

Базовую линию на хроматограмме, полученной методом ЭХ-ДРС, следует проводить аналогично тому, как описано в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, т. е. проведением прямой линии между положениями непосредственно перед началом пика образца и сразу после возвращения сигнала детектора к базовой линии. Как правило, перед разметкой базовой линии хроматограмму, полученную методом ЭХ-ДРС, исправляют путем удаления импульсных шумовых сигналов и сглаживания базовой линии для удаления кратковременных шумов.

8.3.2 Если образец не содержит компонентов с молекулярной массой не более 1000, как показано на рисунке 4*a*, для дальнейших расчетов следует использовать весь интервал значений между положениями t_a и t_b.

Если образец содержит компоненты с молекулярной массой не более 1000 и площадь хроматографических пиков этих компонентов не превышает 30 % общей площади пика полимера, как показано на рисунке 4*b*, расчет следует проводить одним из следующих способов:

a) рассчитывают площадь под кривой от точки t_a до точки t_{1000}, соответствующей молекулярной массе 1000;

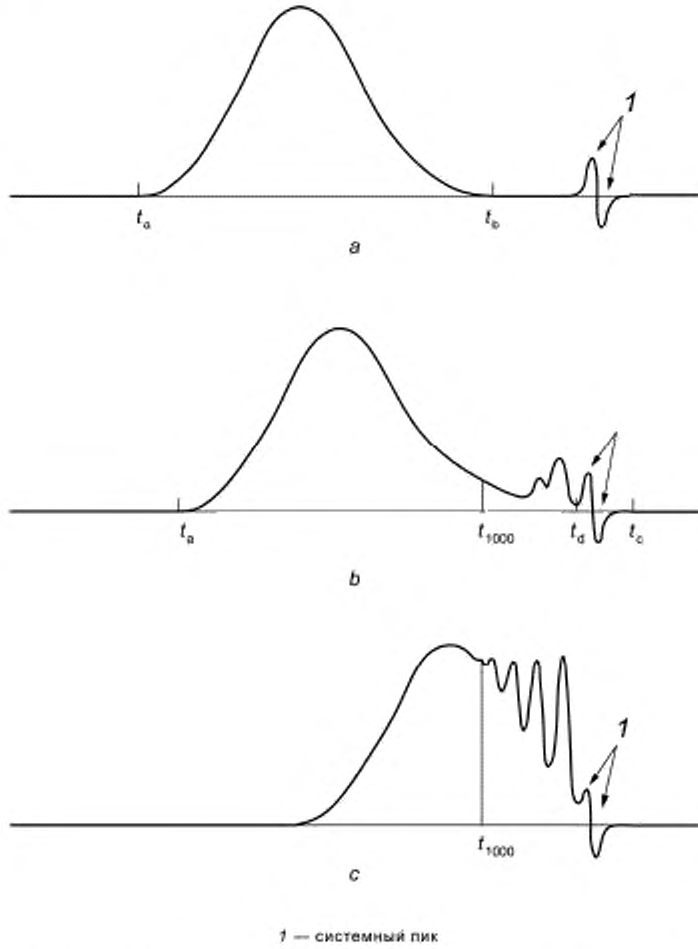
b) рассчитывают площадь под кривой от точки t_a до точки t_d, охватывающей всю полимерную область, включая олигомеры и мономер, но не включающей добавки. Точку t_d определяют с помощью хроматограммы чистой подвижной фазы.

Если образец содержит компоненты с молекулярной массой не более 1000 и площадь их хроматографических пиков превышает 30 % общей площади пика полимера, как показано на рисунке 4*c*, настоящий метод применять не рекомендуется.

Примечания

1 В области низких молекулярных масс чувствительность детектора может изменяться, поэтому результаты испытания образца с высоким содержанием низкомолекулярных компонентов недостоверны.

2 При необходимости испытания образца, содержащего свыше 30 % компонентов с молекулярной массой не более 1000, расчет площади пика полимера проводят по способу b) при этом положение точки t_d определяют по профилю эксклюзионной хроматограммы чистой подвижной фазы при отклонении сигнала от базовой линии не более 5 % высоты хроматографического пика образца полимера. По причине низкой воспроизводимости хроматографического профиля в этой области испытание чистой подвижной фазы рекомендуется проводить в тот же день, что и испытание образца. Расчет этим способом приводит к недостоверным результатам.



1 — системный пик

Рисунок 4 — Типичные хроматограммы, получаемые методом ЭХ

9 Оформление результатов

9.1 Калибровочная кривая

Для методов, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, калибровочную кривую строят в координатах: время выхода стандартных образцов (t) — десятичный логарифм молекулярной массы, соответствующей максимуму их хроматографического пика (lg M_p), как показано на рисунке 5. Значения M_p получают одним из следующих способов:

a) из сертификатов анализа для стандартных образцов молекулярной массы;

b) путем расчета по формуле (5) из значений M_w и M_n, приведенных в сертификатах анализа для стандартных образцов молекулярной массы;

c) путем расчета по формуле (5) из значений M_w или M_n и M_w/M_n, приведенных в сертификатах анализа для стандартных образцов молекулярной массы.

Для математической обработки калибровочной кривой широко используют полиномы, содержащие члены до третьего порядка t^3, в частности линейный [формула (10)] и третьей степени [формула (11)]. Добавление членов более высокого порядка может улучшить степень соответствия полинома реальным данным.

$$\lg M = A_0 + A_1 t, \quad (10)$$

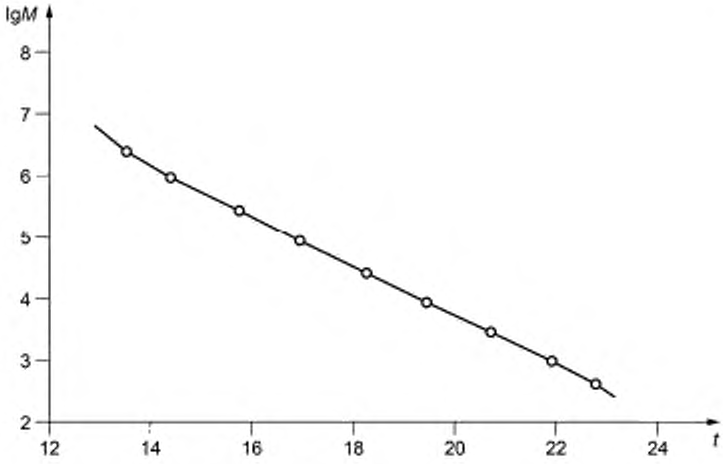
где M — молекулярная масса;
A_0, A_1 — коэффициенты;
t — время выхода, мин.

$$\lg M = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3, \quad (11)$$

где A_2, A_3 — коэффициенты.

Для улучшения соответствия аппроксимированной кривой реальным данным допускается также использовать другие методы или их комбинации.

Универсальную калибровочную кривую строят по ГОСТ Р 57268.2—2016 (подраздел 9.2). При использовании метода ЭХ-ДРС калибровочную кривую строят по ГОСТ Р 57268.5—2016 (подраздел 11.1).



t — время выхода, мин; lg$M$ — десятичный логарифм молекулярной массы

Рисунок 5 — Калибровочная кривая

9.2 Расчет средней молекулярной массы

Молекулярную массу M_i и интенсивность сигнала H_i, соответствующие каждому времени выхода, рассчитывают по калибровочной кривой (см. 9.1) и эксклюзионной хроматограмме пробы образца полимера. Разметку базовой линии и хроматографического пика на хроматограмме (см. 8.3.1 и 8.3.2) проводят следующим образом:

a) рассчитывают молекулярную массу M_i, соответствующую времени выхода i-ного пика t_i, подстановкой i значения t_i в формулу (10) или (11);

b) рассчитывают интенсивность сигнала H_i, соответствующую времени выхода i-ного пика t_i, с помощью вычитания соответствующего значения интенсивности сигнала базовой линии из общей интенсивности сигнала детектора при времени выхода t_i.

Среднюю молекулярную массу и полидисперсность рассчитывают из значений M_i и H_i по формулам (12)—(16):

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} H_i}{\sum_{i=1}^{n} (H_i / M_i)}, \quad (12)$$

где n — количество точек, взятых для разметки хроматографического пика;

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{n} (H_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^{n} (H_i)}; \quad (13)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{n}(H_i \cdot M_i^2)}{\sum_{i=1}^{n}(H_i \cdot M_i)}; \quad (14)$$

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(H_i \cdot M_i^a)}{\sum_{i=1}^{n}(H_i)}\right]^{\frac{1}{a}}; \quad (15)$$

$$\text{Полидисперсность} = M_w/M_n. \quad (16)$$

9.3 Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения

Дифференциальную кривую молекулярно-массового распределения строят в координатах: производная нормированной интенсивности сигнала по десятичному логарифму молекулярной массы [$dW_i/d(\lg M_i)$] — десятичный логарифм молекулярной массы ($\lg M_i$), как показано на рисунке 6. Значение W_i рассчитывают по формулам (17)—(19):

$$\Delta W_i = \frac{H_i}{\sum_{i=1}^{n} H_i}; \quad (17)$$

$$w_i = \Delta W_i \cdot \frac{1}{l}; \quad (18)$$

$$\frac{dW_i}{d(\lg M_i)} = -w_i \cdot \frac{dt_i}{d(\lg M_i)}, \quad (19)$$

где l — длина интервала между точками, взятыми для разметки хроматографического пика, мин.

Если образец содержит компоненты с молекулярной массой не более 1000 и их содержание свыше 30 % площади образца, то перпендикуляр опускают в точке, соответствующей M = 1000.

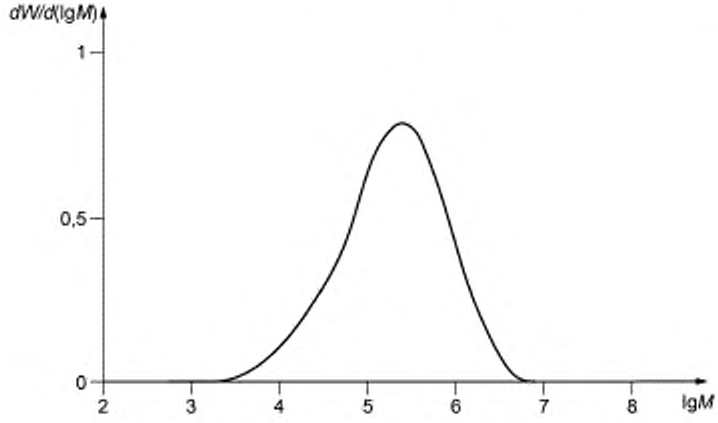
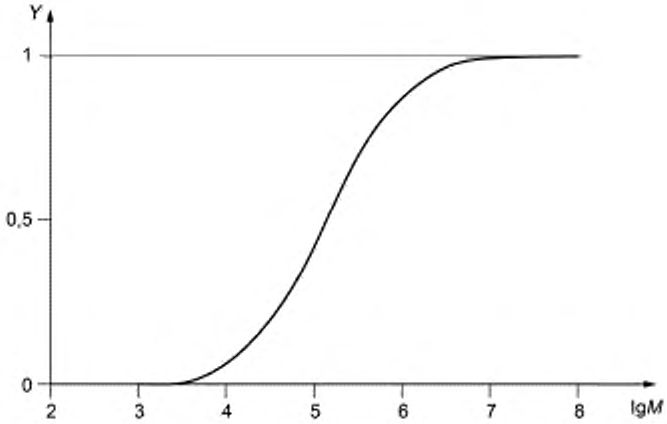


Рисунок 6 — Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения

9.4 Интегральная кривая молекулярно-массового распределения

Интегральную кривую молекулярно-массового распределения строят в координатах: массовая доля (C_i) — десятичный логарифм молекулярной массы ($\lg M_i$), как показано на рисунке 7, причем C_i вычисляют по формуле

$$C_i = \sum_{j=1}^{i}(\Delta W_{j-1} + \Delta W_j)/2. \quad (20)$$



Y — массовая доля

Рисунок 7 — Интегральная кривая молекулярно-массового распределения

10 Прецизионность

Информация по прецизионности данного метода, полученная в результате межлабораторных испытаний, приведена в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3, ГОСТ Р 57268.4 и ГОСТ Р 57268.5.

11 Протокол испытания

11.1 Общая информация

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3, ГОСТ Р 57268.4 и ГОСТ Р 57268.5;

b) всю подробную информацию, необходимую для полной идентификации испытуемого полимера;

c) дату проведения испытания и калибровки.

11.2 Оборудование и параметры испытания

Для методов, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, протокол испытания должен содержать:

a) тип используемого оборудования, модель и производителя;

b) тип наполнителя для каждой хроматографической колонки, размер частиц сорбента и производителя;

c) температуру хроматографической колонки;

d) число теоретических тарелок, разрешение и коэффициент асимметрии используемой хроматографической колонки (или их серии), а также низкомолекулярное соединение и стандартные образцы молекулярной массы (с узким молекулярно-массовым распределением), используемые для их расчета;

e) подвижную фазу и подробный состав добавок в нее, а также значение используемой скорости потока;

f) тип детектора, модель и производителя;

g) концентрацию раствора образца полимера;

h) тип системы сбора, обработки данных и их оформления, модель и производителя;

i) номер версии используемого программного обеспечения.

При использовании метода ЭХ-ДРС информацию указывают в соответствии с ГОСТ Р 57268.5—2016 (подраздел 13.2).

11.3 Калибровка системы

Для методов, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, протокол испытания должен включать информацию о калибровке системы.

Для метода ЭХ-ДРС протокол испытания — по ГОСТ Р 57268.5—2016 (подраздел 13.3).

11.4 Калибровочная кривая

Для методов, описанных в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, протокол испытания должен содержать:

a) наименования используемых стандартных образцов молекулярной массы;

b) наименования производителя стандартных образцов молекулярной массы;

c) технические характеристики стандартных образцов, включая их молекулярные массы M_n, M_w, M_z и полидисперсность, согласно данным производителя;

d) объем вводимой пробы и ее концентрацию;

e) время выхода или соответствующую массу/объем подвижной фазы;

f) подробную информацию о методе математической обработки калибровочной кривой, включая используемую формулу;

g) копию калибровочной кривой.

При использовании метода ЭХ-ДРС информацию указывают в соответствии с ГОСТ Р 57268.5—2016 (подраздел 13.4).

11.5 Результаты испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) характеристические точки на эксклюзионной хроматограмме (t_a, t_b, t_c, t_d, t_{1000}, при их наличии);

b) рассчитанные значения средних молекулярных масс M_n, M_w, M_z, а также по возможности M_v и полидисперсность M_w/M_n с указанием данных разметки хроматографического пика на хроматограмме (см. 8.3.2);

c) эксклюзионную хроматограмму, а также дифференциальную и интегральную кривые молекулярно-массового распределения в табличной или графической форме.

Приложение А
(справочное)

Дополнительная информация

А.1 Область применения метода (см. раздел 1)

Методы, описанные в ГОСТ Р 57268.2, ГОСТ Р 57268.3 и ГОСТ Р 57268.4, применяют для испытания образцов, являющихся линейными гомополимерами. Однако указанные методы по причине их относительного характера допускается также применять для испытания нелинейных гомополимеров, таких как разветвленные, звездообразные, гребенчатые, стереорегулярные и стереонерегулярные полимеры, а также других типов полимеров, например сополимеров случайного, блочного, привитого или гетерофазного типов. Метод ЭХ-ДРС, описанный в ГОСТ Р 57268.5, применяется для испытания линейных гомополимеров, нелинейных гомополимеров, таких как разветвленные, звездообразные, гребенчатые, стереорегулярные и стереонерегулярные полимеры. Этот метод применяют и для испытания гетерофазных сополимеров с постоянным молекулярным составом. Однако метод ЭХДРС нельзя применять для испытания сополимеров блочного, привитого или гетерофазного типов, молекулярный состав которых может изменяться. Область применения описанных методов ограничена интервалом значений молекулярной массы от мономера до 3 000 000, но не рекомендуется применять их для испытания образцов, содержащих свыше 30 % компонентов с молекулярной массой не более 1000.

Примечание — Испытание образцов с молекулярными массами, превышающими 1 500 000, требует применения специальных колонок.

Метод неприменим с водными подвижными фазами, т. е. для испытания водорастворимых полимеров, или с температурой колонок, превышающей 180 °С, а также для испытания полимеров, показывающих заметные вторичные эффекты, например адсорбцию молекул полимера на материале сорбента или взаимное отталкивание между ними.

А.2 Оценка полученных данных (см. 8.2)

Отличие времени выхода реактива для контроля скорости потока (объема или массы соответствующей подвижной фазы) при проведении испытания от аналогичного значения при проведении калибровки не должно превышать 0,3 %.

При расхождении свыше 0,3 % полученные данные следует отбросить и повторить испытание. Для контроля скорости потока и ее коррекции рекомендуются три метода:

a) метод внутреннего стандарта

Перед вводом на колонки раствора полимера в тетрагидрофуране добавляют в него, например, серу. Сера выходит из колонок после системных или ложных пиков. Также используют этилбензол в *N,N*-диметилформамиде для колонок, заполненных гелем на основе полистирола;

b) метод задержки при вводе образца

Вводят на колонки низкомолекулярное соединение, например этилбензол, в заданное время после ввода образца для выхода его хроматографического пика сразу после системных или ложных пиков;

c) прямое измерение

Объем или массу подвижной фазы непосредственно измеряют с помощью мерного цилиндра или весов.

Приложение В
(справочное)

Стандартные образцы молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением

Примеры коммерчески доступных стандартных образцов молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 — Коммерчески доступные стандартные образцы молекулярной массы (с узким молекулярно-массовым распределением)

Полимер	Интервал значений молекулярной массы
Полистирол	$5{,}0 \cdot 10^2$ — $2{,}0 \cdot 10^7$
Поли(1-метилстирол)	$1{,}0 \cdot 10^3$ — $1{,}0 \cdot 10^6$
Поли(метилметакрилат)	$2{,}0 \cdot 10^3$ — $1{,}5 \cdot 10^6$
Поли(этиленгликоль)	$2{,}0 \cdot 10^2$ — $2{,}2 \cdot 10^4$
Поли(этиленоксид)	$2{,}0 \cdot 10^3$ — $1{,}0 \cdot 10^6$
Полиизопрен	$1{,}0 \cdot 10^3$ — $3{,}0 \cdot 10^6$
Поли(тетрагидрофуран)	$1{,}0 \cdot 10^3$ — $5{,}0 \cdot 10^5$
Полибутадиен	$1{,}0 \cdot 10^3$ — $1{,}0 \cdot 10^5$
Полиэтилен	$1{,}0 \cdot 10^3$ — $1{,}2 \cdot 10^6$
Полипропилен	$4{,}8 \cdot 10^4$ — $3{,}5 \cdot 10^5$

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 32794—2014	NEQ	ISO 472:1999 «Пластмассы. Словарь»
ГОСТ Р 57268.2—2016 (ИСО 16014-2:2012)	MOD	ISO 16014-2:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 2. Калибровка системы»
ГОСТ Р 57268.3—2016 (ИСО 16014-3:2012)	MOD	ISO 16014-3:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод»
ГОСТ Р 57268.4—2016 (ИСО 16014-4:2012)	MOD	ISO 16014-4:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод»
ГОСТ Р 57268.5—2016 (ИСО 16014-5:2012)	MOD	ISO 16014-5:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 5. Метод детектирования по рассеянию света»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентный стандарт.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура международного стандарта ISO 16014-1:2012		
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
1			1		
2	—	—	2	—	—
3	—	3.1—3.4	3	—	3.1—3.4
		3.5—3.7[1)]			—
4	—	—	4	—	—
5	5.1—5.5	—	5	5.1—5.5	—
6	6.1—6.4	—	6	6.1—6.4	—
	6.5	6.5.1—6.5.4		6.5	6.5.1—6.5.4
	6.6—6.11			6.6—6.11	
7	—	—	7	—	—
8	8.1; 8.2	—	8	8.1; 8.2	—
	8.3	8.3.1; 8.3.2		8.3	8.3.1; 8.3.2
9	9.1—9.4	—	9	9.1—9.4	—
10	—	—	10	—	—
11	11.1—11.5	—	11	11.1—11.5	—
Приложения[2)]		A	Приложения		A
		B			B
		ДА			—
		ДБ			—

Примечания

[1)] Данный раздел приведен в соответствие с требованиями ГОСТ 1.5 (пункт 3.9.1).

[2)] Внесены дополнительные приложения ДА и ДБ в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ Р 1.7.

УДК 678.01:536.468:006.354 ОКС 13.220.40

Ключевые слова: полимерные композиты, средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, эксклюзионная хроматография

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 29.10.2019. Подписано в печать 09.12.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,51.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru