ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57940— 2017 (ИСО 11401: 1993)

ПЛАСТМАССЫ

Смолы фенольные. Разделение компонентов методами жидкостной хроматографии

(ISO 11401:1993, Plastics — Phenolic resins — Separation by liquid chromatography, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

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 10 ноября 2017 г. № 1730-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11401:1993 «Пластмассы. Смолы фенольные. Разделение компонентов методами жидкостной хроматографии» (ISO 11401:1993 «Plastics — Phenolic resins —Separation by liquid chromatography», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей), включенных в текст стандарта для учета особенностей российской национальной стандартизации, которые выделены курсивом.

В настоящем стандарте исключена ссылка на ИСО 10082. Исключение стандарта ИСО 10082 обусловлено тем, что в Российской Федерации на национальном уровне нет аналогичного стандарта, а также в связи с тем, что он носит справочный характер, и пункты 3.1 и 3.2, в которых он упоминается, приведены в оригинальном варианте без указания ссылок на этот стандарт.

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

Сведения о соответствии ссылочного межгосударственного стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДБ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*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, 2017

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 Метод А (гель-проникающая хроматография) 2
5 Метод В (высокоэффективная жидкостная хроматография на полярных колонках) 3
6 Метод С (высокоэффективная жидкостная хроматография на неполярных колонках) 5
7 Протокол испытания 7
Приложение ДА (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 8
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочного межгосударственного стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте 9

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЛАСТМАССЫ

Смолы фенольные. Разделение компонентов методами жидкостной хроматографии

Plastics. Phenolic resins. Separation by liquid chromatography methods

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает хроматографические методы, применяемые для разделения образцов фенольных смол на компоненты. Процесс разделения происходит по молекулярной массе компонентов и/или их полярности. Используют следующие хроматографические методы:

- гель-проникающая хроматография (метод А);
- высокоэффективная жидкостная хроматография на полярных колонках (метод В, *нормально-фазовая хроматография*);
- высокоэффективная жидкостная хроматография на неполярных колонках (метод С, *обращенно-фазовая хроматография*).

Метод А (гель-проникающая хроматография) позволяет разделить фенольные смолы на компоненты согласно их молекулярным массам. С помощью этого метода количественно разделяют свободный фенол, изомеры дигидроксифенилметанов (в новолаках) и метилолфенолов (в резолах), а высокомолекулярные компоненты смол из-за большого количества изомеров разделяются только частично.

Методы В и С (высокоэффективная жидкостная хроматография) позволяют разделить компоненты смол по их молекулярным массам и полярности. Эффекты молекулярной массы преобладают при использовании полярных колонок (метод В), а эффект полярности — при использовании неполярных колонок (метод С). Эти методы позволяют также количественно определить индивидуальные низкомолекулярные компоненты смол. Из-за различной растворимости смол, методы В и С наиболее подходят для анализа новолаков и резолов, соответственно.

1.2 Данные методы можно использовать для анализа фенольных смол, растворимых в используемых растворителях или их смесях.

1.3 Настоящий стандарт можно использовать для характеризации образцов и при проведении исследований.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 5848 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 32794 Композиты полимерные. Термины и определения

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

Издание официальное

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 **новолак** (novolak): Несамоотверждающаяся, растворимая, текучая фенольная смола, остающаяся стабильной при хранении, фенольные ядра которой соединены преимущественно метиленовыми мостиками.

Примечание — *Новолаки получают для последующего отверждения и сшивки путем добавления отвердителей; при этом также необходимо нагревание.*

3.2 **резол** (resol): Растворимая, текучая фенольная смола, в отличие от новолака содержащая метилольные группы и метиленэфирные, а иногда и метиленаминные мостики.

Примечание — *Резолы самоотверждаются, они сшиваются в нерастворимые продукты при нагревании и/или смешении с катализаторами, без добавления других реакционноспособных компонентов. Резолы быстро портятся и могут храниться ограниченное время.*

4 Метод А (гель-проникающая хроматография)

4.1 Сущность метода

Анализ образца фенольной смолы проводят путем его растворения в подходящем растворителе и определения молекулярно-массового распределения путем разделения его компонентов на колонке с полимерным гелем, содержащим поры различного диаметра.

Примечание — *Реагенты, оборудование и условия испытания приведены в качестве примеров. При получении аналогичных или лучших результатов допускается использовать их аналоги.*

4.2 Оборудование и реактивы

В качестве подвижной фазы используют тетрагидрофуран, хроматографически чистый.

Для проведения анализа используют следующее оборудование:

4.2.1 Насос со входом *для подвижной фазы*, обеспечивающий ее регулярную и без резких пульсаций прокачку.

4.2.2 Детектор в ультрафиолетовой области или рефрактометр.

4.2.3 Принтер/плоттер.

4.2.4 Интегратор или персональный компьютер.

4.2.5 Набор разделяющих колонок для гель-проникающей хроматографии, например с указанными характеристиками:

- 2 × 100 Å, с длиной 600 мм и диаметром 7,7 мм;
- 2 × 1000 Å, с длиной 600 мм и диаметром 7,7 мм.

4.2.6 Автосамплер (*устройство для автоматического ввода пробы*, дополнительно).

4.3 Подготовка образцов к проведению испытания

Из-за использования малых навесок образцов для анализа необходимо обеспечить их репрезентативность. Для приготовления раствора образца растворяют его навеску 100 мг в 10 $см^3$ тетрагидрофурана.

4.4 Проведение испытания

Для анализа образцов рекомендуется использовать следующие условия:

- температура . . . . . соответствует нормальным условиям;

- подвижная фаза . . . . . тетрагидрофуран;
- скорость потока . . . . . 1 $см^3$/мин;
- вводимый объем . . . . . 20 $мм^3$;
- детектор . . . . . детектор в ультрафиолетовой области при длине волны 254 нм или 280 нм, или рефрактометр.

4.5 Обработка результатов

Фенольные гидроксильные группы присоединяют тетрагидрофуран, поэтому, несмотря на неполный характер этих взаимодействий для длинноцепочечных молекул из-за стерических затруднений, проведение точной калибровки хроматографической системы для определения молекулярно-массового распределения образцов затруднительно.

Качественную оценку полученных результатов проводят путем сравнения хроматограмм. При использовании компьютера с соответствующим программным обеспечением для выявления различий в степени конденсации и молекулярно-массовом распределении хроматограммы можно вычитать одну из другой.

При хорошем разрешении некоторые низкомолекулярные компоненты (фенол, метилолфенолы и различные дигидроксидифенилметаны) можно определить количественно по 6.6.

Пример хроматограммы образца новолака, полученной методом гель-проникающей хроматографии, приведен на рисунке 1.

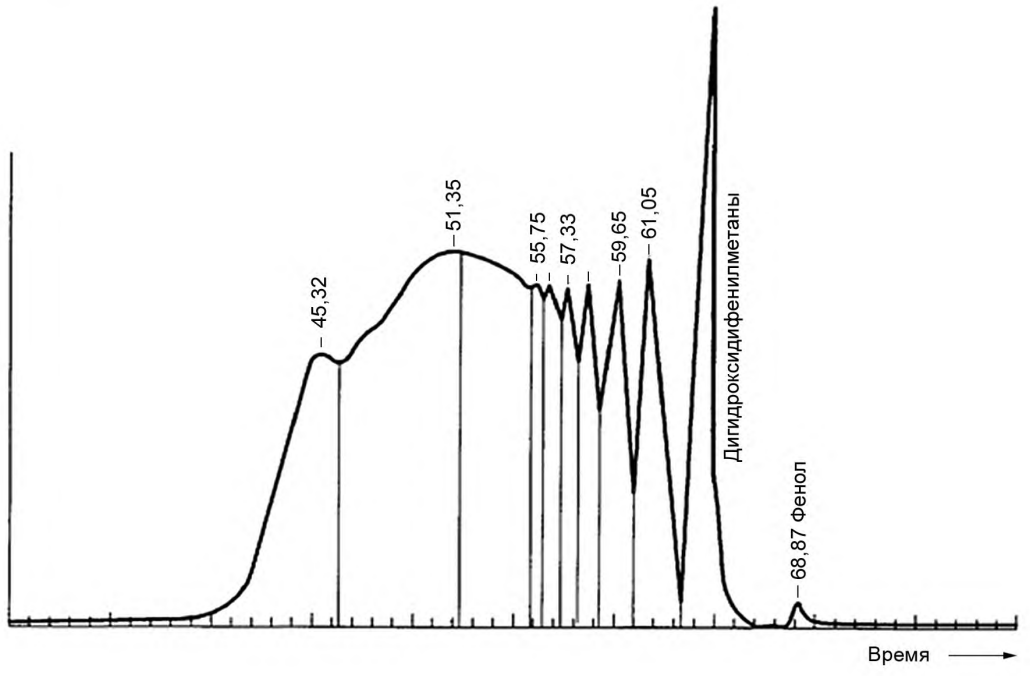

Рисунок 1 — Пример хроматограммы образца новолака, полученной методом гель-проникающей хроматографии

5 Метод В (высокоэффективная жидкостная хроматография на полярных колонках)

Примечание — Реагенты, оборудование и условия испытания приведены в качестве примеров. При получении аналогичных или лучших результатов допускается использовать их аналоги.

5.1 Сущность метода

Анализ образца фенольной смолы проводят путем его растворения в подходящем растворителе и разделения компонентов на полярной колонке. В качестве подвижной фазы используют смесь раствори-

телей с изменяющимися во времени концентрациями. Метод применяют для анализа новолаков и растворимых в тетрагидрофуране резолов.

5.2 Оборудование и реактивы

Для приготовления подвижной фазы используют следующие растворители:

- тетрагидрофуран, хроматографически чистый;
- гептан, хроматографически чистый.

Для проведения анализа используют следующее оборудование:

- насос со входом *для подвижной фазы*, обеспечивающий ее регулярную и без резких пульсаций прокачку;
- детектор в ультрафиолетовой области;
- принтер/плоттер;
- интегратор или персональный компьютер;
- полярную хроматографическую колонку, например, с длиной 125 мм и диаметром 4 мм, заполненную частицами силикагеля с размером 5 мкм;
- автосамплер (дополнительно).

5.3 Подготовка образцов к проведению испытания

Из-за использования малых навесок образцов для анализа необходимо обеспечить их репрезентативность. Для приготовления раствора образца растворяют его навеску 100 мг в 10 $см^3$ тетрагидрофурана.

5.4 Проведение испытания

Для анализа образцов рекомендуется использовать следующие условия:

- температура . . . . . соответствует нормальным условиям;
- подвижная фаза . . . . . смесь тетрагидрофурана и гептана (зависимость содержания компонентов подвижной фазы от времени приведена в таблице 1);
- скорость потока . . . . . 0,5 $см^3$/мин;
- вводимый объем . . . . . 20 $мм^3$;
- детектор . . . . . детектор в ультрафиолетовой области при длине волны 254 нм или 280 нм.

Таблица 1 — Зависимость содержания компонентов подвижной фазы от времени

Время, мин	Содержание тетрагидрофурана, %	Содержание гептана, %
0	25	75
10	50	50
40	100	0
44	100	0
47	25	75
55	25	75

5.5 Обработка результатов

Качественную оценку выполняют путем сравнения хроматограмм. При хорошем разрешении некоторые низкомолекулярные компоненты (фенол, дигидроксидифенилметаны и фенолоспирты) можно также определить количественно по 6.6.

Пример хроматограммы образца новолака на полярной колонке приведен на рисунке 2.

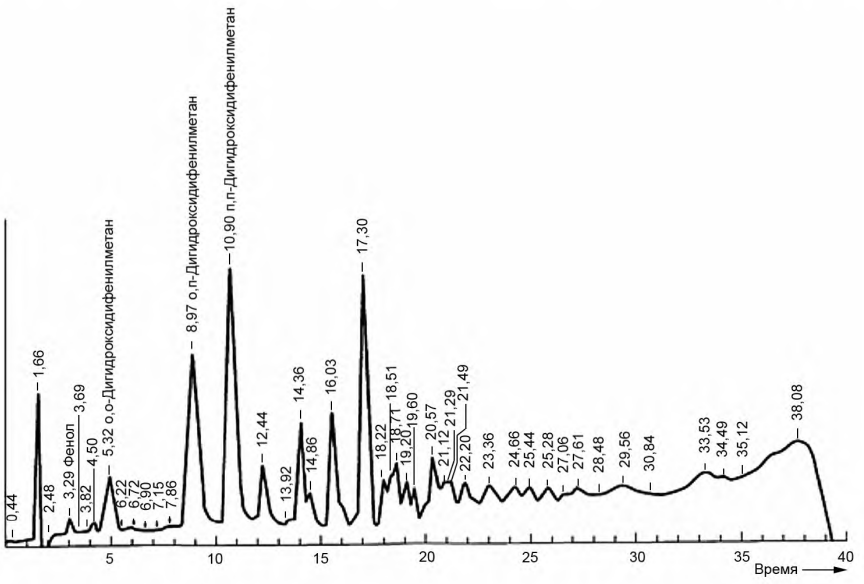

Рисунок 2 — Пример хроматограммы образца новолака на полярной колонке

6 Метод С (высокоэффективная жидкостная хроматография на неполярных колонках)

Примечание — Реагенты, оборудование и условия испытания приведены в качестве примеров. При получении аналогичных или лучших результатов допускается использовать их аналоги.

6.1 Сущность метода

Анализ образца фенольной смолы проводят путем его растворения в подходящем растворителе и разделения компонентов на неполярной колонке. В качестве подвижной фазы используют смесь растворителей с изменяющимися во времени концентрациями.

6.2 Оборудование и реактивы

При проведении испытания используют следующие реактивы:

a) для приготовления подвижной фазы:
   1) вода, хроматографически чистая;
   2) метанол, хроматографически чистый;
   3) тетрагидрофуран, хроматографически чистый;

b) для обработки растворов образцов:
   1) муравьиная кислота по *ГОСТ 5848*;
   2) аммиак водный, 25 % по *ГОСТ 3760*.

Для проведения анализа используют следующее оборудование:

- насос со входом *для подвижной фазы*, обеспечивающий ее регулярную и без резких пульсаций прокачку;
- детектор в ультрафиолетовой области;
- принтер/плоттер;
- интегратор или персональный компьютер;
- хроматографическую колонку неполярной природы, например, с длиной 125 мм и диаметром 4 мм, заполненная частицами силикагеля размером 5 мкм с привитыми группами C_{18};
- автосамплер (дополнительно).

6.3 Подготовка образцов к проведению испытания

Из-за использования малых навесок образцов для анализа необходимо обеспечить их репрезентативность. Для анализа резолов можно провести следующую пробоподготовку образцов:

- образцы резолов, характеризующиеся основными свойствами, можно нейтрализовать муравьиной кислотой для превращения фенатов в фенолы;

- к образцам резолов можно добавить аммиак водный для разрушения оксиметиленовых цепочек, присутствующих у каждой метилольной концевой группы.

Для приготовления раствора образца растворяют его навеску 100 мг в 10 см^3 тетрагидрофурана.

6.4 Проведение испытания

Для анализа образцов рекомендуется использовать следующие условия:

- температура . . . . . соответствует нормальным условиям;
- подвижная фаза . . . . . смесь метанола и воды (зависимость содержания компонентов подвижной фазы от времени приведена в таблице 2);
- скорость потока . . . . . 0,5 см^3/мин;
- вводимый объем . . . . . 20 мм^3;
- детектор . . . . . детектор в ультрафиолетовой области при длине волны 254 нм или 280 нм.

Таблица 2 — Зависимость содержания компонентов подвижной фазы от времени

Время (мин)	Содержание метанола (%)	Содержание воды (%)
0	10	90
7	30	70
15	45	55
35	95	5
38	95	5
48	10	90
60	10	90

6.5 Обработка результатов

Качественную оценку выполняют путем сравнения хроматограмм. Количественное определение индивидуальных компонентов в фенольных смолах методом обращенно-фазовой хроматографии при использовании внутреннего стандарта затруднительно из-за небольшой разницы между временами выхода хроматографических пиков компонентов. Определение их содержания можно выполнить с использованием внешних стандартов по 6.6.

Пример хроматограммы приведен на рисунке 3.

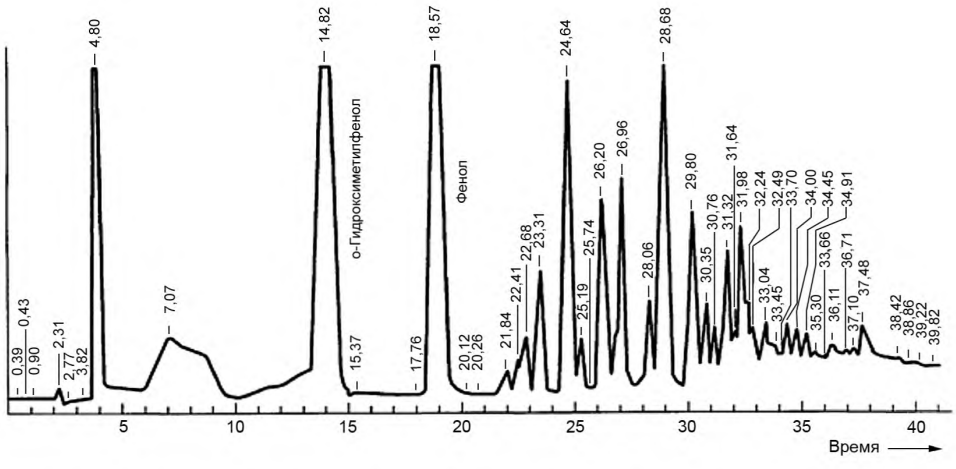

Рисунок 3 — Пример хроматограммы образца новолака на неполярной колонке

6.6 Количественная оценка содержания компонентов с использованием внутреннего или внешнего стандартов

В первую очередь для определяемого компонента определяют его поправочный коэффициент. Для этого необходимо наличие образца чистого компонента. В случае внешнего стандарта следует использовать образец определяемого компонента.

Поправочный коэффициент f для внутреннего стандарта рассчитывают по формуле

$$f = \frac{A_s \cdot m_c}{m_s \cdot A_c}, \quad (1)$$

где A_s — площадь пика внутреннего стандарта, мВ · с;

m_c — масса определяемого компонента, мг;

m_s — масса внутреннего стандарта, мг;

A_c — площадь пика определяемого компонента, мВ · с.

Массовую долю компонента в смоле, выраженную в % масс., рассчитывают по формуле

$$W_c = \frac{A_c \cdot f \cdot m_s}{m \cdot A_s} \cdot 100\ \%, \quad (2)$$

где m — масса анализируемого образца, мг.

При использовании внешнего стандарта требуется построить калибровочную кривую.

7 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

- ссылку на настоящий стандарт;
- всю информацию, необходимую для полной идентификации анализируемого образца фенольной смолы;
- используемый метод (A, B или C);
- используемые колонки и сорбенты;
- время и объем выхода неудерживаемого компонента;
- состав подвижной фазы и режимы ее изменения;
- любые другие отличия от условий метода;
- копию полученной хроматограммы;
- результаты выполненных количественных определений;
- внешний или внутренний используемый стандарт;
- дату проведения испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДА.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта ИСО 11401:1993		
Раздел	Подраздел	Пункт	Раздел	Подраздел	Пункт
1	—	1.1—1.3	1	—	1.1—1.3
2	—	—	2	—	—
3	—	3.1—3.2	3	—	3.1—3.3
4	4.1—4.5	—	4	4.1	4.1.1—4.1.7
5	5.1—5.5	—		4.2	4.2.1—4.2.7
6	6.1—6.6	—		4.3	4.3.1—4.3.8
7	—	—	5	—	—
Приложение		ДА	Приложение		—
		ДБ			—

Приложение ДБ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочного межгосударственного стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте

Таблица ДБ.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 32794—2014	NEQ	ISO 472:1999 «Пластмассы. Словарь»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

УДК 678.01:536.468.006.354 ОКС 83.080.10 83.120 ОКП 22 4351

Ключевые слова: пластмассы, фенольные смолы, средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, содержание компонентов, гель-проникающая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография

БЗ 12—2017/2

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 14.11.2017. Подписано в печать 24.11.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68. Тираж 24 экз. Зак. 2400.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru