ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57268.4— 2016 (ИСО 16014-4:2012)

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

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

Часть 4

Высокотемпературный метод

**(ISO 16014-4:2012,
Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 4: High-temperature method,
MOD)**

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

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 международного 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. № 1702-ст

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

При этом в него не включено справочное приложение А примененного международного стандарта, в тексте стандарта приведена ссылка на приложение А ГОСТ Р 57268.1, содержащее аналогичную информацию.

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта приведен в дополнительном приложении ДБ.

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 16014-1 и ИСО 16014-2 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 ДВ

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, 2016

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 1
4 Сущность метода 2
5 Реагенты 2
6 Оборудование 2
7 Проведение испытания 3
8 Сбор и обработка данных 5
9 Оформление результатов 5
10 Презиционность 6
11 Протокол испытания 7
Приложение А (справочное) Дополнительная информация по реактивам 8
Приложение В (справочное) Дополнительная информация по межлабораторному испытанию 9
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта 12
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 13
Приложение ДВ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 14
Библиография 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

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

Часть 4

Высокотемпературный метод

Polymer composites. Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography. Part 4. High-temperature method

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт *распространяется на полимерные композиты* и устанавливает метод определения средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ) при температуре органического растворителя в интервале значений свыше 60 °С до 180 °С включительно. Расчет средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения проводят по калибровочной кривой, построенной по стандартным образцам молекулярной массы. Поэтому настоящий метод относят к относительным методам испытаний в соответствии с ГОСТ Р 57268.1 (приложение А).

Дополнительная информация по области применения метода — по ГОСТ Р 57268.1 (приложение А).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 32794—2014 Композиты полимерные. Термины и определения

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

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

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 и ГОСТ Р 57268.1.

Издание официальное

4 Сущность метода

Сущность метода — по ГОСТ Р 57268.1 (раздел 4).

5 Реагенты

5.1 Элюент (*подвижная фаза*)

Обсуждение подвижных фаз — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 5.1).

Примеры подвижных фаз, используемых в ЭХ при температуре свыше 60 °С, приведены в приложении А.

5.2 Реагент для оценки качества хроматографической колонки

Реагент для оценки качества хроматографической колонки — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 5.2).

Допускается использовать некоторые низкомолекулярные соединения, например дифенилметан, при использовании в качестве подвижной фазы 1,2-дихлорбензола или этилбензол в случае использования 1,2,4-трихлорбензола.

5.3 Стандартные образцы молекулярной массы

Стандартные образцы молекулярной массы — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 5.3).

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

5.4 Реагент для контроля скорости потока (внутренний стандарт)

Реагент для контроля скорости потока — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 5.4).

Примером соединения, подходящего для контроля скорости потока, является 2,6-дитретбутил-4-метилфенол при использовании в качестве подвижной фазы 1,2-дихлорбензола или 1,2,4-трихлорбензола.

5.5 Добавки

Для предотвращения разрушения образца полимера желательно добавлять антиоксиданты фенольного типа, например 2,6-дитретбутил-4-метилфенол. Примеры других антиоксидантов приведены в приложении А.

6 Оборудование

6.1 Общая схема

Принципиальная схема системы для ЭХ показана в ГОСТ Р 57268.1 (рисунок 1).

При условии соответствия компонентов требованиям метода и возможности поддержания постоянной температуры колонок свыше 60 °С до 180 °С включительно используют как коммерчески доступные, так и самодельные системы. При этом температуру компонентов системы, расположенных перед блоком ввода пробы, в частности резервуара для подвижной фазы, насосов и соединительных трубок, не обязательно поддерживать равной температуре колонок.

6.2 Резервуар для подвижной фазы

Резервуар для подвижной фазы — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.2).

Температуры резервуара и колонок не обязательно поддерживать одинаковыми.

6.3 Насосы

Насосы — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.3).

Для обеспечения отклонения скорости потока подвижной фазы от заданного значения не более 0,3 % температуру насосов поддерживают постоянной. Согласно 6.1 температура насосов не обязательно должна быть равной температуре хроматографической колонки.

6.4 Блок ввода пробы (*инжектор*)

Блок ввода пробы — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.4).

Для обеспечения прозрачности раствора полимера и предотвращения выпадения осадка разница между температурами блока ввода пробы и хроматографической колонки не должна превышать 1 °С. Поскольку ручной ввод растворов при таких температурах невозможен, требуется использование системы автоматического ввода.

6.5 Хроматографические колонки

Хроматографические колонки — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.5).

Для заполнения колонок используют наполнители (сорбенты) как органической, так и неорганической природы; при этом ограничения по форме или размеру частиц отсутствуют, за исключением высокомолекулярных или чувствительных к сдвигу полимеров, при испытании которых размер частиц сорбента должен быть достаточно большим, чтобы избежать разрушения полимерной цепи в процессе его выполнения.

Разрешение в области пика полимера для хроматографической колонки (или их серии) должно быть свыше 1,5. *Рекомендуется, чтобы значение общего числа теоретических тарелок было свыше 12000 на один метр, а коэффициент асимметрии находился в интервале значений (1,00 ± 0,15).* Также целесообразно, чтобы используемая хроматографическая колонка (или их серия) покрывала весь требуемый для испытания интервал значений молекулярной массы и калибровочная кривая была практически линейной (отличие коэффициента корреляции от 1 должно быть минимальным). Определение числа теоретических тарелок, разрешения и коэффициента асимметрии для колонок проводят согласно ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.5).

Отклонение температуры колонок от заданной (в интервале свыше 60 °С до 180 °С включительно) не должно превышать ± 0,5 °С.

6.6 Детектор

Детектор — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.6).

Для обеспечения воспроизводимости скорости потока и стабильности базовой линии (чувствительности) отклонение температуры блока ввода пробы от заданного значения не должно превышать 0,5 °С. Температуры детектора и колонок поддерживают одинаковыми.

6.7 Соединительные трубки

Соединительные трубки — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.7).

Температуру соединительных трубок поддерживают постоянной и достаточно высокой для соответствия требованиям по эффективности колонок, но при этом не обязательно равной температуре колонок.

6.8 Система контроля температуры

Одним из основных требований метода ЭХ является необходимость поддержания температуры всех компонентов постоянной, причем для некоторых компонентов она должна быть достаточно высокой, поэтому необходимо наличие точной системы контроля температуры.

6.9 Устройство регистрации данных и графопостроитель (плоттер)

Устройство регистрации данных и графопостроитель (плоттер) — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.9).

6.10 Система обработки данных

Система обработки данных — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.10).

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

7.1 Приготовление растворов стандартных образцов молекулярной массы

Стандартные образцы молекулярной массы, используемые для построения калибровочной кривой, целесообразно выбирать таким образом, чтобы они покрывали весь интервал значений

молекулярной массы испытуемого образца полимера и на каждый порядок значений молекулярной массы приходилось не менее двух стандартных образцов. Допустимо готовить растворы, содержащие два и более стандартных образца с узким молекулярно-массовым распределением, но только при условии их количественного хроматографического разделения. Растворы стандартных образцов с молекулярной массой свыше 1000000 готовят отдельно.

При отсутствии стандартных образцов с химической структурой, идентичной структуре испытуемого образца полимера, для построения универсальной калибровочной кривой или калибровочной кривой на ее основе используют стандартные образцы другой природы.

Для ускорения растворения раствор при необходимости осторожно взбалтывают, перемешивают или нагревают, однако для предотвращения разрушения полимерных цепей продолжительность таких процедур должна быть минимальной.

Для защиты колонок от засорения рекомендуется фильтровать растворы. В этих случаях используют мембранные или металлокерамические фильтры с диаметром пор от 0,2 до 1,0 мкм. При обнаружении на фильтре следов твердого вещества, свидетельствующих о неполном растворении, процесс растворения необходимо повторить. При использовании мембранного фильтра материалы мембраны и самого фильтра должны быть инертными по отношению к используемому растворителю.

Срок хранения растворов зависит от природы образца и условий хранения. Обычно растворы используют в течение 48 ч после приготовления. Более продолжительное хранение допускается в темном прохладном месте для предотвращения разрушения полимера и испарения растворителя.

Рекомендуется готовить растворы стандартных образцов молекулярной массы с указанными концентрациями, г/дм^3:

0,4 .....при M_p до $5 \cdot 10^4$ включ;

0,2 .....при M_p св. $5 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$ включ;

0,1 .....при M_p св. $1 \cdot 10^6$.

При использовании вискозиметрического детектора в области низких молекулярных масс используют более концентрированные растворы стандартных образцов. При этом времена выхода для образца полимера желательно измерять для более низких концентраций его раствора.

7.2 Приготовление растворов образца

Растворы образца готовят взвешиванием его точной навески от 10 до 250 мг в колбе вместимостью от 10 до 50 см^3. Далее добавляют подвижную фазу, при необходимости реактив для контроля скорости потока, и растворяют в течение 30 мин, как и при приготовлении растворов стандартных образцов молекулярной массы (см. 7.1). В общем случае растворы полимеров с молекулярными массами свыше 10^5 растворяются медленно, и для полного растворения может потребоваться более длительное время (свыше 30 мин). Для предотвращения засорения хроматографической колонки растворы рекомендуется фильтровать.

При обнаружении на фильтре следов твердого вещества, характеризующих неполное растворение, процесс растворения необходимо повторить. После приготовления растворы переносят в виалы и хранят при комнатной температуре.

Для полного растворения образца раствор нагревают. При этом следует избегать избыточного или продолжительного нагревания, которое может привести к термическому или окислительному разрушению образца. Оптимальные температуру и продолжительность растворения рекомендуется определять экспериментально.

Пример — За исключением образцов с высокой плотностью или молекулярной массой, полиэтилен можно растворить в 1,2-дихлорэтане в течение 1,5 ч при 140 °С. Полиэтилен с молекулярной массой свыше 10^6 растворить сложнее и требуются более высокие температура и продолжительность растворения.

Растворы образцов допускается хранить при любой температуре между температурой окружающей среды и температурой их растворения.

Температура блока ввода пробы и продолжительность нахождения в нем раствора образца должны быть достаточно высокими для растворения образца и его стабильного хранения без выпадения осадка, но при этом не следует допускать разрушения образца.

Концентрации растворов полимеров не должны превышать следующих значений, г/дм^3:

5,0 .....при M_w до $1 \cdot 10^5$ включ;

2,0 .....при M_w св. $1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6$ включ;

0,5 .....при M_w св. $1 \cdot 10^6$.

7.3 Приготовление растворов для оценки эффективности колонок

Для определения числа теоретических тарелок, разрешения и коэффициента асимметрии хроматографической колонки (или их серии) готовят раствор подходящего низкомолекулярного соединения концентрацией 10 г/дм^3.

7.4 Подготовка оборудования

Для подготовки оборудования в резервуар помещают достаточное для выполнения испытания количество подвижной фазы и дегазируют ее. Далее промывают свежеприготовленной подвижной фазой все компоненты системы, за исключением хроматографических колонок. Присоединяют к системе колонки и проверяют все соединения на отсутствие утечек в условиях испытания.

Поддерживают систему в условиях испытания (например, при соответствующей температуре, скорости потока и чувствительности детектора) до выхода базовой линии на режим *с постоянными значениями дрейфа и уровня шумов.*

7.5 Условия проведения испытания

7.5.1 Рекомендуемая скорость потока подвижной фазы при использовании серии из двух или трех последовательно соединенных хроматографических колонок длиной 30 см и диаметром 8 мм каждая составляет 1 см^3/мин. При испытании высокомолекулярных полимеров и/или полимеров, чувствительных к сдвигу, скорость потока рекомендуется уменьшить для предотвращения разрушения полимерной цепи по ходу его выполнения.

7.5.2 Концентрация и объем вводимой пробы образца зависит от размеров колонок и чувствительности детектора. Экспериментально найденная оптимальная масса образца составляет приблизительно 0,01 мг на каждый кубический сантиметр пустой колонки (без наполнителя). Максимальная масса образца не должна превышать 0,1 мг на каждый кубический сантиметр пустой колонки. Максимальный объем вводимого образца не должен превышать 0,01 см^3 на каждый кубический сантиметр пустой колонки.

Объемы вводимых растворов стандартных образцов молекулярной массы и проб образцов должны быть одинаковыми.

Рекомендуемый объем вводимого раствора низкомолекулярного соединения равен вводимому объему раствора образца.

7.5.3 Температура инжектора должна быть равной температуре колонок, а время нахождения растворов образца в нем (с учетом автосамплера) не должно приводить к их разрушению.

7.5.4 Температуру хроматографической колонки выбирают на основании растворимости образца, вязкости и температуры кипения подвижной фазы, а также температуры окружающей среды.

7.5.5 Интенсивность сигнала зависит от количества введенного образца и удельного приращения показателя преломления d_n/d_c для рефрактометрического детектора или показателя поглощения на единицу массовой концентрации для ультрафиолетового детектора. Чувствительность детектора устанавливают таким образом, чтобы получить интенсивный сигнал пика образца для обеспечения корректной обработки данных.

Для сохранения линейной зависимости между концентрацией испытуемого соединения и высотой его пика чувствительность детектирования поддерживают на одинаковом уровне.

7.6 Количество параллельных измерений

Для подтверждения повторяемости положений хроматографических пиков и их профилей выполняют не менее двух параллельных измерений.

8 Сбор и обработка данных

Сбор и обработка данных — по ГОСТ Р 57268.1 (раздел 8).

9 Оформление результатов

Оформление результатов — по ГОСТ Р 57268.1 (раздел 9).

10 Прецизионность

10.1 Общая информация

Прецизионность данного метода была определена в ходе межлабораторного испытания, выполненного в 1999 г. в соответствии со стандартами [1] и [2].

10.2 Условия проведения межлабораторного испытания

Контрольные образцы, включающие три марки полиэтилена и один образец полипропилена, а также стандартные образцы молекулярной массы (с узким молекулярно-массовым распределением), были распределены организатором в лаборатории, принимающие участие в испытании. Условия и результаты межлабораторного испытания представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1 — Условия межлабораторного испытания

Параметр испытания	Значение параметра
Образцы полимера	Образец А — полиэтилен (высокая молекулярная масса, широкое молекулярно-массовое распределение, *MMP*). Образец Е — полиэтилен (узкое MMP, NIST SRM-1475). Образец F — полиэтилен (низкая молекулярная масса, широкое MMP). Образец G — полипропилен (широкое MMP)
Стандартные образцы молекулярной массы	14 образцов полистирола
Сорбент (наполнитель колонок)	Гель на основе полистирола
Подвижная фаза	1,2-дихлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол
Температура хроматографической колонки	135 °С или 140 °С
Количество лабораторий	11

Примечание — Температуру хроматографических колонок свыше 140 °С применяют для испытания образцов полиэтилена, содержащих компоненты с молекулярной массой свыше $1 \cdot 10^6$.

10.3 Результаты межлабораторного испытания

Результаты испытания, представленные в виде повторяемости и воспроизводимости полученных данных, представлены в таблице 2. Необработанные данные приведены в приложении В.

Таблица 2 — Результаты межлабораторного испытания образцов методом высокотемпературной ЭХ

Полимер	Средние значения M_n и M_w [1]		Повторяемость s_r, % [1]		Воспроизводимость s_R, % [1]	
	Tosoh [2]	PL [3]	Tosoh [2]	PL [3]	Tosoh [2]	PL [3]
Образец А (полиэтилен)	M_n = 130 000 (5/11) [4] M_w = 526 000 (9/11)	M_n = 145 000 (6/10) M_w = 574 000 (9/10)	1,72 2,18	2,19 3,08	7,21 11,35	14,22 12,95
Образец Е (полиэтилен)	M_n = 39 200 (11/11) M_w = 120 000 (10/11)	M_n = 39 100 (10/10) M_w = 128 000 (10/10)	3,50 1,40	4,68 1,52	11,26 9,75	11,99 13,23
Образец F (полиэтилен)	M_n = 57 400 (10/11) M_w = 218 000 (11/11)	M_n = 55 100 (10/10) M_w = 239 000 (10/10)	3,26 1,67	7,15 2,14	14,55 7,86	14,56 11,21
Образец G (полипропилен)	M_n = 68 100 (10/11) M_w = 323 000 (9/11)	*M_n = 69 100 (10/10)* *M_w = 363 000 (10/10)*	5,86 1,29	5,73 2,34	21,33 4,59	17,49 11,24

[1] Отброшенные значения устраняли по методам Граббса и Кохрена.

[2] Для калибровки использовали стандартные образцы полистирола, полученные от компании Tosoh (Япония) (далее — стандартные образцы полистирола-1).

[3] Для калибровки использовали стандартные образцы полистирола, полученные от компании Polymer Laboratories (Великобритания) (далее — стандартные образцы полистирола-2).

[4] Показатели в скобках показывают соотношение «общее — отброшенные значения» / «общее количество лабораторий».

Примечание — Низкое значение стандартного отклонения для M_n образца А обусловлено 6 отброшенными значениями. По данным всех 11 лабораторий значение s_R для M_n составило 35,61 %. Была показана невозможность испытания образца А из-за наличия в нем сверхвысокомолекулярных фракций полиэтилена, лежащих за пределами интервала определяемых значений молекулярной массы для калибровочной кривой.

11 Протокол испытания

Протокол испытания — по ГОСТ Р 57268.1 (раздел 11).

Помимо информации по используемому оборудованию и условиям проведения испытания, указанной в ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 11.2), протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) температуру блока ввода пробы и время нахождения в нем раствора образца полимера;

b) температуру и продолжительность растворения полимера.

Приложение А
(справочное)

Дополнительная информация по реактивам

А.1 Примеры подходящих подвижных фаз

Примеры подвижных фаз, используемых в ЭХ при температуре свыше 60 °С:
a) 1,2-дихлорбензол;
b) 1,2,4-трихлорбензол;
c) 1-хлорнафталин;
d) толуол;
e) *N,N*-диметилформамид.

А.2 Стандартные образцы молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением

Стандартные образцы молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением — по ГОСТ Р 57268.1 (приложение В).

А.3 Добавки

Примеры добавок, которые можно добавлять к образцу в качестве антиоксиданта при выполнении испытания методом ЭХ при температуре свыше 60 °С:
- 2,6-дитретбутил-4-метилфенол;
- 4-гидроксиметил-2,6-дитретбутилфенол;
- 1,1,3-три(третбутилгидроксиметилфенил)бутан;
- 4-4'-тиобис(6-третбутил-м-крезол).

При выполнении испытания методом высокотемпературной ЭХ и использовании в качестве подвижной фазы *N,N*-диметилформамида в качестве добавок также используют неорганические соли типа бромида лития.

Приложение В
(справочное)

Дополнительная информация по межлабораторному испытанию

В.1 Необработанные данные межлабораторного испытания

В таблицах В.1—В.4 представлены необработанные данные (средние значения молекулярных масс и их дисперсии), полученные в ходе выполнения межлабораторного испытания. Для каждого образца было выполнено по три параллельных измерения (см. 7.6), т.е. $n = 3$.

Таблица В.1 — Значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные для образца полиэтилена (образец А)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
Образец А (полиэтилен). Калибровка по стандартным образцам полистирола-1				
A	2,29	(0,015 7)	57,4	0,26
B	2,06	(0,007 2)	48,4	0,21
E	1,29	0,000 1	49,9	0,21
F	1,38	(0,061 0)	45,5	(9,62)
G	1,19	0,000 7	54,6	2,73
H	1,42	0,000 8	58,4	1,95
I	1,40	0,000 8	46,8	2,21
J	(1,75)	0,000 4	43,7	0,08
K	(3,17)	0,008 7	(114,9)	0,64
L	1,35	0,000 1	61,9	3,18
M	1,30	(0,030 4)	51,9	0,97
Образец А (полиэтилен). Калибровка по стандартным образцам полистирола-2				
A	1,57	0,001 9	52,2	3,87
B	(2,21)	0,001 7	58,9	2,50
F	1,40	(0,038 1)	47,5	10,89
G	1,21	0,000 7	62,0	3,50
H	1,55	0,000 2	71,9	1,78
I	1,43	0,000 7	54,0	3,06
J	1,74	0,000 4	50,3	0,12
K	(3,32)	(0,009 9)	(135,1)	0,88
L	1,24	0,002 1	61,8	2,22
M	1,30	(0,008 1)	58,1	0,20
Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.				

Таблица В.2 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные для образца полиэтилена (образец Е)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
Образец Е (полиэтилен). Калибровка по стандартным образцам полистирола-1				
A	4,64	0,008	13,0	0,08
B	4,13	0,016	13,4	0,01

Окончание таблицы В.2

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
E	3,80	0,004	12,6	0,01
F	3,28	0,035	10,8	0,00
G	4,07	0,028	12,3	0,06
H	3,28	0,081	10,6	0,07
I	3,90	0,001	11,8	0,00
J	3,63	0,003	10,0	0,01
K	4,58	0,002	13,6	(0,46)
L	3,82	0,010	12,6	0,01
M	3,98	0,020	12,6	0,02
Образец E (полиэтилен). Калибровка по стандартным образцам полистирола-2				
A	3,19	0,003	10,2	0,01
B	4,38	0,033	15,1	0,03
F	3,40	0,038	11,9	0,00
G	4,14	0,029	13,3	0,08
H	3,42	0,074	11,5	0,09
I	3,98	0,002	12,8	0,01
J	3,67	0,003	10,7	0,02
K	4,63	0,082	14,9	0,04
L	4,17	0,020	14,2	0,09
M	4,08	0,052	13,0	0,00
Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.				

Таблица В.3 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные для образца полиэтилена (образец F)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
Образец F (полиэтилен). Калибровка по стандартным образцам полистирола-1				
A	7,32	0,009	23,80	0,244
B	5,31	0,109	21,90	0,003
E	5,19	0,003	21,10	0,004
F	5,68	0,022	19,30	0,223
G	5,90	0,005	22,30	0,513
H	3,87	(0,445)	20,30	0,111
I	5,33	0,095	20,10	0,003
J	6,14	0,013	21,60	0,001
K	6,82	0,061	25,40	0,061
L	4,57	0,000	22,10	0,166
M	5,11	0,033	21,70	0,135
Образец F (полиэтилен). Калибровка по стандартным образцам полистирола-2				
A	5,17	0,033	19,0	0,19

Окончание таблицы В.3

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
B	5,77	0,312	25,0	0,27
F	5,90	0,024	21,6	0,28
G	6,05	0,005	24,7	0,67
H	4,17	0,347	23,0	0,16
I	5,45	0,105	22,4	0,00
J	6,25	0,015	23,9	0,00
K	6,62	0,546	29,2	0,39
L	4,24	0,163	25,2	0,10
M	5,52	0,006	24,7	0,53
Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.				

Таблица В.4 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные для образца полипропилена (образец G)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
Образец G (*полипропилен).* Калибровка по стандартным образцам полистирола-1				
A	9,69	0,062	34,70	0,10
B	6,89	0,086	31,80	0,62
E	7,27	0,001	32,20	0,02
F	6,35	0,194	32,60	(1,40)
G	6,60	0,032	32,90	0,49
H	4,00	0,139	31,50	0,06
I	5,99	0,439	30,60	0,12
J	8,08	0,172	30,20	0,08
K	10,49	(1,299)	41,60	0,15
L	6,57	0,096	34,10	0,03
M	6,68	0,370	32,40	0,05
Образец G (*полипропилен*). Калибровка по стандартным образцам полистирола-2				
A	7,18	0,139	28,5	0,01
B	7,36	0,012	37,3	1,42
F	6,64	0,203	36,1	1,69
G	6,77	0,036	36,8	0,65
H	4.46	0,156	36,4	0,19
I	6.15	0,467	34,5	0,16
J	8,26	0,194	33,8	0,10
K	8,96	0,191	45,0	2,06
L	6,55	0,007	38,0	0,79
M	6,74	0,161	36,3	0,15
Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.				

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта

ДА.1 Дополнительная информация по области применения метода

Настоящий метод применяют для испытания образцов, являющихся линейными гомополимерами при температуре свыше 60 °С до 180 °С включительно, однако, по причине относительного характера метода допускается также его применять для испытания нелинейных гомополимеров, таких как разветвленные, звездообразные, гребенчатые, стереорегулярные и стереонерегулярные, а также других типов полимеров, например сополимеров случайного, блочного, привитого или гетерофазного типов. Метод применяют в интервале определяемых значений молекулярной массы от мономера до 3000000, но его *не рекомендуется* использовать для испытания образцов, содержащих свыше 30 % компонентов с молекулярной массой не более 1000.

Примечание — Испытание образцов, содержащих свыше 30 % компонентов с молекулярной массой не более 1000, — по ГОСТ Р 57268.1 (пункт 8.3.2, примечание 2).

Метод неприменим с водными подвижными фазами, то есть для испытания водорастворимых полимеров, а также при температуре хроматографической колонки свыше 180 °С (например, для испытания полифениленсульфида) или для испытания полимеров, проявляющих заметные вторичные эффекты, например адсорбцию молекул полимера на материале сорбента или взаимное отталкивание между ними.

Приложение ДБ
(справочное)

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

Таблица ДБ.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 57268.1—2016	MOD	ISO 16014-1:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1. Основные принципы»
ГОСТ Р 57268.2—2016	MOD	ISO 16014-2:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 2. Метод универсальной калибровки»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

Приложение ДВ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДВ.1

Структура настоящего стандарта		Структура международного стандарта ISO 16014-4:2012	
Приложения	—	Приложения	A
	A		B
	B		C
	ДА		—
	ДБ		—
	ДВ		—

Примечания

1 Сопоставление структур стандартов приведено, начиная с приложений, т.к. предыдущие разделы стандартов и их иные структурные элементы (за исключением предисловия) идентичны.

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

Библиография

[1] ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

[2] ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

УДК 678.01:536.468:006.354 ОКС 13.220.40

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

Редактор *А.С. Кузьмина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 21.11.2016. Подписано в печать 29.11.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 30 экз. Зак. 2992.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru