ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57268.3— 2016 (ИСО 16014-3:2012)

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

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

Часть 3

Низкотемпературный метод

**(ISO 16014-3:2012,
Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 3: Low-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 организацией «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. № 1701-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 16014-3:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод» (ISO 16014-3:2012 «Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 3: Low-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 Реактивы 2
6 Оборудование 2
7 Проведение испытания 3
8 Сбор и обработка данных 5
9 Оформление результатов 5
10 Прецизионность 5
11 Протокол испытания 7
Приложение А (справочное) Дополнительная информация по реактивам 8
Приложение В (справочное) Дополнительная информация по межлабораторным испытаниям 9
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта 15
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 16
Приложение ДВ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 17
Библиография 18

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

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

Часть 3

Низкотемпературный метод

Polymer composites. Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography. Part 3. Low-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 не более 60 °С. 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 испытания.

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 документа 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 Реактивы

5.1 Элюент *(подвижная фаза)*

Общие требования к подвижным фазам — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 5.1).

Примеры подвижных фаз, используемых в ЭХ при температуре проведения испытания не более 60 °С, приведены в приложении А.

Примечание — Испытание водорастворимых полимеров при температуре не более 60 °С часто проводят с использованием воды в качестве подвижной фазы, но в настоящем методе ее применение не допускается.

5.2 Реактив для оценки качества хроматографической колонки

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

Также используют некоторые низкомолекулярные соединения, например этилбензол при использовании в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана или этиленгликоль в случае использования *N*,*N*-диметилформамида (см. приложение А).

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 ГОСТ Р 57268.1 (приложение В).

5.4 Реактив для контроля скорости потока элюента (внутренний стандарт)

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

Часто бывает очень затруднительно подобрать низкомолекулярное соединение для контроля скорости потока, поскольку его пик не должен перекрываться пиком полимера, а также системным пиком или пиком растворителя.

Примерами подходящих соединений являются сера при использовании в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана и этилбензол при использовании *N*,*N*-диметилформамида.

5.5 Добавки

Для предотвращения агрегации полиакрилонитрила при использовании *N*,*N*-диметилформамида применяют добавки бромида или хлорида лития. При испытании полиамида к 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанолу добавляют трифторацетат натрия.

6 Оборудование

6.1 Общая схема

Схема системы для ЭХ — по ГОСТ Р 57268.1 (рисунок 1).

При условии соответствия компонентов требованиям метода и возможности поддержания постоянной температуры колонок не более 60 °С используют как коммерчески доступные, так и самодельные системы.

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 стабильности скорости потока (отклонение ее значения от заданного не должно превышать 0,3 %) температуру насосов поддерживают постоянной. Однако температуры насосов и колонок не обязательно поддерживать одинаковыми.

6.4 Блок ввода пробы (*инжектор*)

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

Для обеспечения соответствия скорости потока заданному значению отклонение температуры блока ввода пробы не должно превышать ± 1,0 °С. При этом температуры инжектора и колонок не обязательно поддерживать одинаковыми.

6.5 Хроматографические колонки

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

Для заполнения хроматографических колонок можно использовать материалы (сорбенты) как органической, так и неорганической природы; при этом требований к форме или размеру частиц не предъявляют.

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 15000, 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, а калибровочная кривая была практически линейной (отличие коэффициента корреляции от 1 должно быть минимальным). Определение числа теоретических тарелок, разрешения и коэффициента асимметрии для колонок — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.5).

Для обеспечения воспроизводимости результатов отклонение температуры колонок от заданной не должно превышать 0,5 °С.

6.6 Детектор

Детектор — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.6).

Для соответствия требованиям метода по скорости потока и стабильности базовой линии (чувствительности детектирования) отклонение температуры детектора от заданной не должно превышать 1,0 °С. Температуры детектора и колонок рекомендуется поддерживать одинаковыми.

6.7 Соединительные трубки

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

Для соответствия требованиям по эффективности колонок температуру соединительных трубок следует поддерживать постоянной, но необязательно равной температуре колонок.

6.8 Система контроля температуры

Одним из основных требований метода ЭХ является необходимость поддержания температуры всех компонентов постоянной, 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

Другие компоненты — по ГОСТ Р 57268.1 (подраздел 6.11).

7 Проведение испытания

7.1 Приготовление растворов стандартных образцов молекулярной массы

Стандартные образцы молекулярной массы, используемые для построения калибровочной кривой, рекомендуется выбирать таким образом, чтобы они покрывали весь интервал значений молекулярной массы испытуемого полимера и на каждый порядок значений молекулярной массы приходилось не менее двух стандартных образцов. Допустимо готовить растворы, содержащие не менее двух стандартных образцов с узким молекулярно-массовым распределением, но только при условии их

количественного хроматографического разделения. Использование смесей растворов, содержащих стандартные образцы с высокими молекулярными массами свыше 1000000, может приводить к отставанию или искажению формы пиков из-за высокой вязкости растворов. В подобных случаях растворы стандартных образцов с высокими молекулярными массами следует готовить отдельно.

При отсутствии стандартных образцов с химической структурой, идентичной структуре испытуемого 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 следует использовать 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 повторяют. 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. В общем случае растворы следует использовать 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 молекулярной массы. При этом для измерения времени выхода образца полимера рекомендуется использовать более низкие концентрации его раствора.

7.2 Приготовление растворов образца

Растворы образца готовят взвешиванием их 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 хроматографических колонок растворы рекомендуется фильтровать.

Концентрации растворов образца 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 хроматографической колонки

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

В резервуар помещают достаточное для проведения испытания количество подвижной фазы и дегазируют ее. Все компоненты системы, за исключением хроматографических колонок, промывают свежей подвижной фазой. Затем к системе присоединяют хроматографические колонки и проверяют все соединения на отсутствие утечек при условиях испытания.

Систему поддерживают при условиях проведения 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, чтобы избежать разрушения полимерной цепи в ходе его выполнения.

7.5.2 Концентрация и объем вводимой пробы образца зависят от размеров хроматографической колонки (или их серии) и чувствительности детектора. Экспериментально найденная оптимальная масса вводимой пробы составляет приблизительно 0,005 мг на каждый кубический сантиметр пустой колонки (без наполнителя), а максимальная масса не должна превышать 0,05 мг на каждый кубический сантиметр пустой колонки.

Экспериментально найденный оптимальный объем вводимой пробы образца должен быть приблизительно 0,005 $см^3$ на каждый кубический сантиметр пустой колонки, а максимальный объем 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.

Вводимый объем пробы низкомолекулярного соединения не должен превышать 0,005 $см^3$ на каждый кубический сантиметр пустой колонки.

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

7.5.4 Интенсивность сигнала зависит от объема вводимой пробы и изменения удельного 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. Рекомендуемые значения чувствительности детектирования находятся в интервале значений от $1 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ единиц показателя преломления при полной шкале для рефрактометрического детектора и в интервале значений от 0,1 до 0,9 единиц поглощения (оптической плотности) при полной шкале для ультрафиолетового детектора.

7.6 Количество параллельных измерений

Для подтверждения повторяемости положений хроматографических пиков и их профилей выполняют не менее двух параллельных измерений. Если при их выполнении различия в скорости потока свыше 0,3 % либо рассчитанные значения M_n или M_w свыше 5 %, то испытания повторяют.

8 Сбор и обработка данных

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

9 Оформление результатов

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

10 Прецизионность

10.1 Общая информация

Прецизионность данного метода была определена в ходе нескольких межлабораторных испытаний, выполненных в 1995—1998 гг. в соответствии со стандартами [1] и [2].

10.2 Условия испытаний

Контрольные образцы, включающие образцы полистирола трех различных марок и по одному образцу полиметилметакрилата и полиакрилонитрила, а также стандартные образцы молекулярной

массы (с узким молекулярно-массовым распределением) для проведения калибровки были распределены организатором в лаборатории, принимающие участие в испытании. Условия и результаты межлабораторных испытаний представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1 — Условия межлабораторных испытаний

Параметр испытания	Значение параметра
1-е межлабораторное испытание (1995 г.)	
Образцы полимера	Полистирол ПС-1, полистирол ПС-2, полистирол ПС-3
Стандартные образцы молекулярной массы	14 образцов полистирола
Сорбент (наполнитель колонок)	Гель на основе полистирола
Подвижная фаза	Тетрагидрофуран
Температура хроматографической колонки	40 °С
Количество лабораторий	13
2-е межлабораторное испытание (1996 г.)	
Образец полимера	Полиметилметакрилат (ПММА)
Стандартные образцы молекулярной массы	14 образцов полистирола
Сорбент (наполнитель колонок)	Гель на основе полистирола
Подвижная фаза	Тетрагидрофуран
Температура хроматографической колонки	40 °С
Количество лабораторий	14
3-е межлабораторное испытание (1997—1998 гг.)	
Образец полимера	Полиакрилонитрил (ПАН)
Стандартные образцы молекулярной массы	a) 14 образцов полистирола; b) 14 образцов полиэтиленгликоля и полиэтиленоксида
Сорбент (наполнитель колонок)	a) гель на основе полистирола; b) гель на основе поливинилового спирта
Подвижная фаза	*N*,*N*-диметилформамид [с добавкой 20 ммоль/л бромида лития (LiBr)]
Температура хроматографической колонки	40 °С
Количество лабораторий	a) 8 с использованием хроматографической колонки, заполненной гелем на основе полистирола; b) 10 с использованием хроматографической колонки, заполненной гелем на основе поливинилового спирта

10.3 Результаты межлабораторных испытаний

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

Примечание — Показатели повторяемости и воспроизводимости данного метода вполне достаточны для его отнесения к числу стандартных, за исключением выполнения испытания при неидеальных условиях ЭХ, как показано в результатах по 3-му межлабораторному испытанию с использованием хроматографических колонок, заполненных гелем на основе полистирола, и подвижной фазы на основе N,N-диметилформамида (с добавкой 20 ммоль/л бромида лития). Высокие стандартные отклонения s_R, полученные в этом испытании, были обусловлены взаимодействием между материалом наполнителя и образцом полимера и/или стандартными образцами молекулярной массы, используемыми для проведения калибровки. Поэтому этот метод нельзя применять для испытания полимеров, показывающих заметные вторичные эффекты, например адсорбцию молекул полимера на материале хроматографической колонки или их взаимное отталкивание.

Таблица 2 — Результаты межлабораторных испытаний

Тип полимера	Средние значения M_n и M_w [1)]	Повторяемость s_r, % [1)]	Воспроизводимость s_R, % [1)]	Испытание
ПС-1	M_n = 137000 M_w = 373000	3,1 1,3	8,0 8,1	1
ПС-2	M_n = 70400 M_w = 226000	3,1 2,1	5,6 6,1	1
ПС-3	M_n = 38000 M_w = 157000	2,8 2,4	6,9 4,9	1
ПММА[2)]	M_n = 163000 M_w = 617000	2,1 1,7	9,0 7,8	2
ПММА[3)]	M_n = 215000 M_w = 834000	2,4 1,4	5,7 8,4	2
ПАН[4)]	M_n = 202000 M_w = 467000	2,3 0,7	28,2 19,8	3
ПАН[5)]	M_n = 79200 M_w = 208000	3,2 1,1	18,7 8,2	3
ПАН[6)]	M_n = 126000 M_w = 418000	2,3 0,4	5,8 5,1	3
ПАН[7)]	M_n = 77800 M_w = 468000	1,9 0,7	6,4 6,6	3

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

[2)] Калибровку проводили по стандартным образцам полистирола.

[3)] Калибровку проводили по стандартным образцам полиметилметакрилата.

[4)] Калибровку проводили по стандартным образцам полистирола с использованием хроматографической колонки, заполненной гелем на основе полистирола.

[5)] Калибровку проводили по стандартным образцам полиэтиленгликоля и полиэтиленоксида с использованием хроматографической колонки, заполненной гелем на основе полистирола.

[6)] Калибровку проводили по стандартным образцам полистирола с использованием хроматографической колонки, заполненной гелем на основе поливинилового спирта.

[7)] Калибровку проводили по стандартным образцам полиэтиленгликоля и полиэтиленоксида с использованием хроматографической колонки, заполненной гелем на основе поливинилового спирта.

11 Протокол испытания

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

Приложение А
(справочное)

Дополнительная информация по реактивам

А.1 Примеры подходящих подвижных фаз

Примеры сочетаний подвижных фаз и полимеров, испытываемых методом ЭХ при температуре не более 60 °С, приведены ниже:

a) тетрагидрофуран — при испытании полистирола, полиметилметакрилата, поликарбоната, поливинилацетата и т.д.;

b) хлороформ — при испытании алифатических полиэфиров и т.д.;

c) толуол — при испытании поли(диметилсилоксана) и т.д.;

d) *N,N*-диметилформамид — при испытании полиакрилонитрила, полиуретанов и т.д.;

e) 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол — при испытании полиамидов, полиэфиров и т.д.

А.2 Примеры реактивов для оценки качества хроматографических колонок

Примеры органических реактивов, рекомендуемых для оценки качества колонок, заполненных гелем на основе полистирола, приведены в таблице А.1. Реактивы, содержащие ионные группы, например карбоксильные или аминогруппы, использовать не следует по причине их возможного взаимодействия с сорбентом.

Таблица А.1 — Примеры реактивов для оценки качества колонок

Подвижная фаза	Реактив
Тетрагидрофуран	Этилбензол
Хлороформ	Этилбензол
Толуол	Этилбензол
N,N-диметилформамид	Этиленгликоль
1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол	Этилацетат

А.3 Стандартные образцы с узким молекулярно-массовым распределением

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

Полимеры, растворимые только при высоких температурах, например полиэтилен и полипропилен, не используют.

Приложение В
(справочное)

Дополнительная информация по межлабораторным испытаниям

В.1 Данные 1-го межлабораторного испытания (по образцам полистирола)

В таблицах В.1—В.3 представлены необработанные данные (средние значения молекулярных масс и их дисперсии), полученные в ходе выполнения 1-го межлабораторного испытания.

Т а б л и ц а В.1 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные при испытании образца полистирола (ПС-1)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
A1	14,6	0,281	35,9	0,013
B1	14,6	0,051	38,9	0,031
B2	13,9	0,249	37,2	0,823
B3	13,8	0,059	37,8	0,178
C1	13,0	0,666	37,1	0,002
C2	13,3	0,446	37,6	0,020
C3	13,6	0,095	38,4	0,162
D1	13,1	0,135	41,9	0,062
D2	13,1	0,135	41,9	0,062
D3	13,8	0,140	42,2	0,002
E1	13,5	0,000	38,3	0,000
E2	13,3	0,012	38,0	0,007
F1	14,2	0,007	40,8	0,018
F2	14,2	0,002	40,4	0,005
F3	14,3	0,017	40,2	0,000
G1	15,0	0,012	37,6	0,009
G2	13,6	0,038	35,8	0,037
H1	13,3	0,001	38,0	0,011
H2	13,5	0,035	38,2	0,021
I1	16,3	0,436	40,2	0,203
I2	16,6	0,247	39,4	0,859
J1	11,9	0,187	31,8	0,815
J2	11,6	0,086	31,8	0,482
J3	12,5	0,016	32,4	0,002
K1	13,8	0,009	37,5	0,007
K2	14,5	0,036	38,1	0,016
L1	13,9	0,024	37,0	0,158
L2	12,6	0,000	35,2	0,260
M1	12,6	0,062	33,3	0,140
M2	13,1	0,107	32,2	0,002
M3	12,0	0,109	32,1	0,362

Для каждого образца было выполнено по три параллельных измерения (см. 7.6), т.е. $n = 3$. Некоторые лаборатории проводили по два-три различных испытания образцов (каждый с $n = 3$), например, в лаборатории В были выполнены три испытания: В1, В2 и В3. Такие данные обрабатывались так, как будто они были получены из разных лабораторий.

Таблица В.2 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные при испытании образца полистирола (ПС-2)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
A1	7,24	0,026	22,6	0,006
B1	7,65	0,098	23,1	0,096
B2	7,54	0,038	22,4	(0,212)
B3	7,45	0,031	22,9	0,060
C1	6,70	0,149	21,9	0,007
C2	6,47	0,060	22,2	0,042
C3	6,95	0,009	22,7	0,002
D1	6,89	0,015	24,8	0,047
D2	7,00	0,003	24,7	0,002
D3	6,75	0,084	24,6	0,009
E1	7,19	0,000	23,0	0,000
E2	7,07	0,002	22,9	0,010
F1	7,51	0,002	24,1	0,009
F2	7,61	0,001	23,8	0,000
F3	7,65	0,002	23,6	0,004
G1	7,34	0,002	23,0	0,002
G2	7,09	0,000	22,4	0,010
H1	6,70	0,007	23,5	0,005
H2	6,88	0,002	23,2	0,019
I1	(9,13)	(5,707)	23,4	(2,628)
I2	(9,72)	(0,590)	24,9	(0,887)
J1	6,62	0,004	20,0	0,095
J2	6,73	0,001	20,1	0,042
J3	6,65	0,095	21,0	0,016
K1	7,07	0,007	22,9	0,007
K2	6,78	0,038	22,8	0,020
L1	6,52	0,136	21,7	0,016
L2	6,59	0,020	22,0	0,099
L3	6,74	0,013	20,6	0,050
M1	7,60	0,006	21,8	0,042
M2	7,66	0,084	21,4	0,047
M3	6,55	0,004	19,6	0,042
Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.				

Т а б л и ц а В.3 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные при испытании образца полистирола (ПС-3)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
A1	3,70	0,008	15,7	0,004
B1	4,12	0,006	16,4	0,059
B2	3,99	0,017	15,7	0,052
B3	4,05	0,005	16,0	0,014
C1	3,67	0,005	15,4	0,095
C2	3,55	0,001	15,3	0,020
C3	3,78	(0,038)	15,8	0,056
D1	3,84	0,001	16,8	0,020
D2	3,74	0,002	16,4	0,029
D3	3,76	0,014	16,6	0,007
E1	3,69	0,000	16,1	0,000
E2	3,60	0,000	16,0	0,000
F1	3,95	0,000	16,6	0,003
F2	4,00	0,001	16,3	0,001
F3	4,08	0,001	16,2	0,002
G1	3,99	0,000	16,2	0,001
G2	3,89	0,000	16,0	0,002
H1	3,50	0,001	16,8	0,020
H2	3,59	0,003	16,2	0,039
I1	4,04	0,005	15,3	(2,247)
J1	3,47	0,002	14,6	0,016
J2	3,50	0,002	14,5	0,002
J3	3,70	0,000	14,5	0,009
K1	3,80	0,000	16,1	0,000
K2	3,70	0,000	16,0	0,002
L1	3,75	0,004	15,8	0,012
L2	3,60	0,001	15,0	0,009
L3	3,50	0,002	14,4	0,031
M1	4,42	0,003	15,6	0,002
M2	4,50	(0,069)	15,4	0,016
M3	3,46	(0,038)	13,6	0,016

П р и м е ч а н и е — В скобках указаны отброшенные значения.

В.2 Данные 2-го межлабораторного испытания (по образцу полиметилметакрилата)

В таблице В.4 представлены необработанные данные (средние значения молекулярных масс и их дисперсии), полученные в ходе выполнения 2-го межлабораторного испытания. Для каждого образца было выполнено по три параллельных измерения (см. 7.6), т.е. $n = 3$.

Таблица В.4 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные при испытании образца полиметилметакрилата (ПММА)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
Калибровка по стандартным образцам полистирола				
A	18,0	0,39	59,3	0,16
B	16,5	(1,14)	72,6	0,01
C	15,4	0,09	57,2	0,42
D	14,4	0,09	62,9	0,02
E	14,0	0,17	58,0	2,20
F	17,3	0,02	65,8	0,02
G	17,4	0,00	59,7	0,13
H	16,3	0,02	63,6	0,20
I	22,8	(47,85)	66,7	(43,04)
J	15,8	0,20	62,3	3,48
K	(23,5)	0,66	66,4	4,97
L	18,9	0,24	58,7	2,14
M	15,9	0,06	53,8	0,04
N	16,3	0,02	62,1	0,19
Калибровка по стандартным образцам полиметилметакрилата				
A	22,4	0,78	82,3	0,33
B	19,9	0,41	87,3	0,01
C	20,1	0,21	82,1	1,10
D	19,5	0,20	73,5	0,02
E	18,3	0,16	71,7	1,85
F	21,0	0,03	83,9	0,03
G	20,6	0,00	81,4	0,26
H	19,9	0,03	88,4	0,47
I	(29,8)	(89,49)	90,4	(76,41)
J	19,7	0,35	88,3	6,01
K	(27,7)	0,93	93,9	3,23
L	22,4	0,34	78,8	4,06
M	19,9	0,09	74,3	0,06
N	20,4	0,12	91,3	0,80

Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.

В.3 Данные 3-го межлабораторного испытания (по образцу полиакрилонитрила)

В таблице В.5 представлены необработанные данные (средние значения молекулярных масс и их дисперсии), полученные в ходе выполнения 3-го межлабораторного испытания. Для каждого образца было выполнено по три параллельных измерения (см. 7.6), т.е. $n = 3$.

Т а б л и ц а В.5 — Средние значения молекулярных масс и их дисперсии, полученные при испытании образца полиакрилонитрила (ПАН)

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
Сорбент: гель на основе полистирола. Калибровка по стандартным образцам полистирола				
A	15,78	0,07	33,94	0,20
B	22,73	0,54	49,93	(0,89)
C	31,13	0,05	62,43	0,06
D	19,20	0,37	41,23	0,08
E	15,00	0,03	41,25	0,02
G	23,17	0,14	52,34	0,27
H	20,87	0,51	45,92	0,08
I	13,61	0,00	50,38	0,05
Сорбент: гель на основе полистирола. Калибровка по стандартным образцам полиэтиленгликоля и полиэтиленоксида				
A	8,70	0,02	19,23	0,08
B	8,40	0,18	20,93	0,17
C	8,38	0,01	23,60	0,01
D	9,68	0,05	20,63	0,04
E	8,51	0,01	21,00	0,00
G	6,42	0,04	18,32	0,03
H	8,25	0,22	21,73	0,01
I	5,00	0,00	(47,01)	(7,87)
Сорбент: гель на основе поливинилового спирта. Калибровка по стандартным образцам полистирола				
A	11,92	0,07	36,86	(0,99)
B1	11,70	(1,00)	39,70	(2,92)
B2	12,67	0,12	44,43	(0,60)
C	12,99	0,19	44,05	0,06
D1	14,30	0,04	38,67	(0,34)
D2	13,07	0,02	45,86	0,01
E	11,97	0,05	33,65	0,08
F	11,85	0,15	59,48	(1,85)
G	12,69	0,07	41,59	0,03
H1	12,39	0,13	40,51	0,05
H2	11,63	0,05	41,23	0,03
I	12,83	0,01	40,38	0,08
J	(9,36)	0,73	39,24	0,00
K	13,11	0,08	41,38	0,00
Сорбент: гель на основе поливинилового спирта. Калибровка по стандартным образцам полиэтиленгликоля и полиэтиленоксида				
A	7,11	0,02	20,29	(0,29)
B1	7,31	(0,30)	22,00	(0,64)

Окончание таблицы В.5

Лаборатория	M_n ($\cdot 10^{-4}$)		M_w ($\cdot 10^{-4}$)	
	Среднее значение	Дисперсия	Среднее значение	Дисперсия
B2	8,18	0,04	25,67	(0,16)
C	8,04	0,03	23,74	0,00
D1	8,67	0,01	21,27	0,10
D2	8,10	0,00	23,67	0,00
E	7,59	0,02	25,39	0,06
F	6,98	0,06	27,12	0,02
G	7,93	0,02	23,72	0,01
H1	7,68	0,04	22,96	0,01
H2	7,15	0,01	22,52	0,01
I	7,99	0,00	23,72	0,03
J	(6,00)	0,07	22,33	0,00
K	7,96	0,02	24,33	0,00
Примечание — В скобках указаны отброшенные значения.				

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта

ДА.1

Приложение А
(справочное)

Дополнительная информация по области применения метода

Настоящий метод применяется для испытания образцов, являющихся линейными гомополимерами, при температуре не более 60 °С, 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 применим в интервале 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 колонок свыше 60 °С (например, для испытания полиэтилена) 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 (ИСО 16014-1:2012)	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 (ИСО 16014-2:2012)	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 16014-3:2012	
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, низкотемпературный метод

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

Сдано в набор 21.11.2016. Подписано в печать 25.11.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 30 экз. Зак. 2969.
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