ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

РЕЗИНА

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (ОТДЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ) МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ГОСТ 28614—90
(ИСО 7270—87)

Издание официальное

10 коп. БЗ 5—90/412

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 678.01.001.4:006.354 Группа Л69

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РЕЗИНА

Идентификация полимеров (отдельных полимеров и смесей) методом пиролитической газовой хроматографии

Rubber. Identification of polymers (single polymers and blends). Pyrolytic gas chromatographic method

ГОСТ 28614—90

(ИСО 7270—87)

ОКСТУ 2509

Дата введения 01.07.92

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящий стандарт устанавливает методы идентификации полимера или смеси полимеров в сырых каучуках и вулканизованных и невулканизованных смесях по хроматограммам газообразных продуктов пиролиза (пирограммам):

А — для определения природы имеющегося полимера или полимеров; метод применяют для отдельных полимеров;

Б — для определения природы полимеров в смесях, применим в тех случаях, когда метод А не оказался успешным;

В — используют в том случае, если метод А свидетельствует о наличии бутадиен-стирольных сополимеров или метод Б — о наличии пиков 2-винилциклогексена и стирола в пирограмме и требуется определить, присутствует ли полибутадиен вместе с бутадиен-стирольными сополимерами.

Применение методов предполагает удовлетворительные практические знания по принципам и методам газовой хроматографии для возможности выполнения описанных методов и для правильности интерпретации результатов.

2. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

2.1. Методы А и Б применяют для идентификации следующих видов полимеров:

1) полиизопрен натурального или синтетического происхождения;

2) бутадиен-стирольные сополимеры;

3) полибутадиен;

4) полихлоропрен;

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1990

5) бутадиен-акрилонитрильные сополимеры;

6) этилен-пропиленовые сополимеры, соответствующие тройные сополимеры;

7) сополимеры изобутилена с изопреном (бутилкаучук).

Перечисленные методы могут быть применимы к другим типам полимеров, но в каждом конкретном случае это должно быть проверено специалистом-аналитиком.

За исключением смесей, содержащих сополимеры бутадиен-стирола и полибутадиен, методы А и Б применимы также для идентификации смесей следующих полимеров:

1) полиизопрен естественного или синтетического происхождения;

2) полибутадиен;

3) сополимеры изобутилена с изопреном (бутилкаучук) или галоидзамещенные сополимеры изобутилена с изопреном;

4) бутадиен-стирольные сополимеры.

2.2. Метод В используют в том случае, если о наличии сополимера бутадиен-стирола свидетельствуют пики стирола и 2-винилциклогексена в пирограмме и требуется определить наличие полибутадиена. Этот метод не применим для других полимеров стирола или сополимеров, или неэкстрагируемых стирол-содержащих смол, или блок-сополимеров бутадиена со стиролом.

Метод В не применяют также, если неизвестна микроструктура сополимеров бутадиена со стиролом.

2.3. Методы А и Б не позволяют различать следующие полимеры или смеси:

1) натуральный полиизопрен от синтетического полиизопрена;

2) сополимеры бутадиена со стиролом, полученные полимеризацией в растворе от сополимеров бутадиена со стиролом, полученных эмульсионной полимеризацией, имеющими различные соотношения мономеров или различные микроструктуры. Иногда можно различать сополимеры бутадиена со стиролом, содержащие различные количества стирола, а также полимеры со случайным чередованием мономерных звеньев от блок-полимеров;

3) полибутадиен с различными микроструктурами;

4) различные виды полихлоропрена;

5) сополимеры бутадиена с акрилонитрилом с различными мономерными соотношениями, за исключением случаев, когда мономерные соотношения сильно различаются;

6) сополимеры этилена с пропиленом с различными мономерными соотношениями или эти сополимеры от соответствующих тройных сополимеров;

7) сополимеры изобутена-изопрена (бутилкаучуки) от галоидированных бутилкаучуков;

8) полиизопрены, содержащие различные количества *цис-* и *транс*-изомеров.

2.4. Методы А, Б и В не применимы для идентификации эбонита.

3. БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

ИСО 1407 Резина. Определение экстракта селективной сольвентной очистки.

4. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Общее положение

Пиролиз небольшого образца при повышенной температуре в закрытой системе и анализ продуктов пиролиза с применением газовой хроматографии.

Примечания:

1. Качественный состав продуктов пиролиза зависит от типа изучаемого каучука.

2. На количественный состав продуктов пиролиза могут оказывать влияние степень вулканизации, применяемая рецептура и т. д., но наиболее важным фактором являются условия пиролиза.

3. Успешность методов А, Б и В зависит от исследования неизвестного образца при тех же условиях пиролиза и хроматографирования, какие использовались при подготовке эталонных пирограмм или калибровочных таблиц. Для метода В является особенно существенным постоянство температуры пиролиза.

4.2. Метод А

Сравнение полученной пирограммы с пирограммой известного каучука.

Примечание. Успешность метода зависит от степени совпадения рецептуры и вулканизации неизвестной и известной резин, а также от соблюдения условий анализа.

4.3. Метод Б

Идентификация характеристических углеводородов в неизвестной резине сравнением времени удерживания при одних и тех же хроматографических условиях для известной резиновой смеси. Эти значения времени удерживания получают по пирограммам или прямой инъекцией чистого углеводорода в хроматограф.

4.4. Метод В

Вычисление относительных величин пиков, соответствующих стиролу и винилциклогексену, идентифицированных методом А.

Относительный избыток 2-винилциклогексена по сравнению с получающимся из сополимера бутадиена со стиролом свидетельствует о дополнительном наличии полибутадиена. Достигается приблизительная оценка относительных количеств двух полимеров.

5. АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

5.1. Устройства для пиролиза

Типы устройств для пиролиза приведены в пп. 5.1.1—5.1.3.

5.1.1. *Трубчатые кварцевые печи*

Трубчатые печи нагревают электрическим путем до предварительно установленной температуры. Летучие продукты, транспортируемые газом-носителем, поступают в хроматограф через подогреваемые трубки.

5.1.2. *Электрически подогреваемые платиновые нити*

Пиролиз проходит внутри входа в хроматограф, летучие продукты непосредственно подаются в колонку газом-носителем.

5.1.3. *Устройство для пиролиза по точке Кюри*

Устройство состоит из небольших держателей образца, изготовленных из ферромагнитного материала, нагреваемого до температуры Кюри. Это устройство рекомендуется для метода В.

5.2. Газовый хроматограф

Используют газовые хроматографы с детектором ионизации в пламени или с детектором по теплопроводимости. Следует обратить внимание на последний абзац (п. 5.4). Настоятельно рекомендуется проводить работу в дифференциальном (двуколоночном) режиме и с программированием температуры, особенно при использовании метода В, но обязательными эти условия не являются.

5.3. Газохроматографические колонки

Для методов, описываемых в настоящем стандарте, было признано пригодным большое разнообразие длин колонок, их диаметров, носителей и жидких фаз. Основное требование состоит в том, что должно быть четкое разделение изобутена, бутадиена, изопрена, 2-винилциклогексена, стирола и дипентена. Кроме этого, жидкая фаза не должна быть существенно летучей при выбранной температуре колонки.

Примечание. При выборе колонки следует обратиться к рекомендациям журнала «Предпочтительные стационарные жидкости для газовой хроматографии».

5.4. Газ-носитель

В качестве газа-носителя применяют очищенный от кислорода гелий или азот.

Если используют устройство с точкой Кюри (п. 5.1.3) предпочтительным газом-носителем является азот. Если газом-носителем является азот, то не следует пользоваться детектором теплопроводности.

5.5. Интегратор

Площади пиков рекомендуется измерять соответствующим интегратором или компьютером, но обязательным это условие не является.

6. МЕТОДИКА

6.1. Экстракция исследуемого образца

Хотя это и не является существенным, но все же можно добиться некоторых преимуществ, выполняя экстрагирование в соответствии с ИСО 1407. Если исследуемый образец экстрагируется до получения пирограммы, то любой известный каучук, используемый для идентификации, также должен быть подвергнут экстракции.

6.2. Исследуемый образец

Масса исследуемого образца должна соответствовать используемой аппаратуре.

Примечание. Большая воспроизводимость результатов будет получена при использовании исследуемых образцов массой менее 1 мг.

6.3. Пиролиз

6.3.1. *Пиролиз с применением кварцевых трубчатых печей* (п. 5.1.1)

Помещают образец (п. 6.1) в небольшую кварцевую или фарфоровую лодочку в холодной части кварцевой трубы (п. 5.1.1). Закрывают трубу и продувают струей газа-носителя (п. 5.4). Вводят лодочку в горячую часть трубы, имеющую температуру 500—800°С, желательно 550—650°С. Продолжительность пиролиза зависит от устройства для пиролиза, но продолжительность пиролиза и температуру сохраняют постоянными после того как были однажды установлены. Вводят продукты пиролиза в летучем состоянии в газовый хроматограф (п. 5.2) через трубки, нагретые до установленной температуры, которая должна быть выше, чем температура входного отверстия газового хроматографа для того, чтобы свести к минимуму конденсацию. Регистрируют пирограмму.

6.3.2. *Пиролиз с применением электрически нагреваемых платиновых нитей* (п. 5.1.2)

Помещают исследуемый образец (п. 6.1) в пиролитическое устройство, которое вставляют во входное отверстие газового хроматографа (п. 5.2) и дожидаются стабилизации базовой линии. Подают напряжение на пиролитическое устройство, выполняя процедуры, рекомендованные изготовителем блока, для достижения температуры 800—1200°С. Существенным является постоянство установленной температуры, особенно если метод предполагают использовать в сравнительных целях. Регистрируют пирограмму.

6.3.3. *Пиролиз с использованием устройства по точке Кюри* (п. 5.1.3)

Помещают образец (п. 6.1) в спираль из ферромагнитной проволоки или надежно заворачивают проволоку вокруг образца и проводят пиролиз по методике, рекомендованной изготовителем

блока. Подают напряжение для получения температуры 550—650°С (зависящей от состава сплава, используемого в проволоке) и вводят продукты пиролиза в газовый хроматограф (п. 5.2). Существенным является постоянство установленной температуры, особенно если метод предназначен для использования в сравнительных целях. Регистрируют пирограмму.

6.4. Разделение летучих компонентов пиролиза

6.4.1. *Общее положение*

Используемая методика зависит от применяемых колонок. В качестве примера описывают разделение летучих компонентов пиролиза полиизопрена (пп. 6.4.2 и 6.4.3). Можно использовать эквивалентные материалы.

6.4.2. *Полярная жидкая фаза*

Колонка — трубка из нержавеющей стали длиной 4—6 м с минимальным внутренним диаметром 1 мм, с насадкой из 10—20% ди-2-этилгексилсебациновой кислоты на диатомитовом силикатном носителе и размерами частиц 150—180 мкм.

Скорость потока газа-носителя — 0,2—0,3 $см^3/с$.

Температура входа — 170°С.

Поддерживают температуру термостата 50°С до тех пор, пока изопрен не будет элюирован полностью, затем повышают температуру до 150°С со скоростью 20—40°С/мин и поддерживают эту температуру до тех пор, пока не будет элюирован дипентен.

6.4.3. *Неполярная жидкая фаза*

Колонка — трубка из нержавеющей стали длиной 3 м с минимальным внутренним диаметром 1 мм с насадкой из 10% высоковакуумной углеводородной смазки на диатомитовом силикатном носителе с размерами частиц 150—180 мкм.

Скорость потока газа-носителя — 0,1—0,8 $см^3$.

Температура входа — 170—200°С.

Поддерживают температуру в термостате 50°С до тех пор, пока изопрен не будет элюирован полностью, затем повышают температуру со скоростью 4—6°С/мин до 130—150°С и поддерживают эту температуру до тех пор, пока не будет элюирован дипентен.

7. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПИРОГРАММЫ)

7.1. Общее положение

Каждый тип полимера дает отличную от других пирограмму при определенных пиролитических и газохроматографических условиях.

7.2. Метод А

Сравнивают пирограмму исследуемого образца с пирограммой известного каучука или смеси, полученной при точно тех же рабочих условиях.

Примечания:

1. Рекомендуется, чтобы в дополнение к библиотеке пирограмм химик-аналитик получал пирограммы резин известного состава, которые больше всего похожи на пирограмму резины неизвестного состава, одновременно с проведением анализа пирограммы резины неизвестного состава.

2. Некоторые каучуки образуют при пиролизе очень характеристические углеводороды и их идентификации относительно проста. Примеры этого типа следующие:

1) полиизопреновые каучуки, из которых образуются, в основном, изопрен и дипентен;

2) сополимеры бутадиена со стиролом, из которых образуются, в основном, бутадиен, 2-винилциклогексен и стирол;

3) полибутадиеновые каучуки, из которых образуются, в основном, бутадиен и 2-винилциклогексен;

4) сополимеры изобутилена с изопреном, в основном, образуется изобутен.

3. Некоторые каучуки не образуют очень характеристические углеводороды, поэтому требуется очень тщательное исследование пирограммы. Дополнительные тесты, такие как тесты на галоген и азот, могут быть полезны для более определенной идентификации.

7.3. Метод Б

Сравнивают время удерживания углеводородов, выделяющихся из исследуемого образца со временем удерживания стирола, бутадиена, 2-винилциклогексена, изопрена, дипентена и изобутена.

Определяют время удерживания этих углеводородов инъекцией каждого отдельного углеводорода в хроматограф или пиролизом каучуков, которые выделяют эти углеводороды. Эта информация должна быть получена при использовании одной и той же аппаратуры, тех же рабочих условий, что были использованы при анализе неизвестного каучука. Заносят в таблицу полученные данные для сравнения.

Проводят пиролиз исследуемого образца в соответствии с процедурой, изложенной в п. 6.3, и измеряют время удерживания характеристических углеводородов.

Сравнивают полученные значения времени удерживания с табличными значениями времени удерживания известных углеводородов и идентифицируют составляющие смеси. (См. также примечание 2 к разделу 7.2).

7.4. Метод В

Если метод А свидетельствует о наличии сополимеров бутадиена со стиролом или метод Б свидетельствует о наличии пиков 2-винилциклогексена и стирола в пирограмме и требуется определить, имеется ли также в наличии полибутадиен наряду с сополимерами бутадиена со стиролом, поступают, как указано в пп. 7.4.1—7.4.7.

7.4.1. Регистрируют пирограмму эталонного вулканизата, изготовленного из подходящего сополимера бутадиена со стиролом, имеющего ту же микроструктуру и содержание связанного стирола, что и исследуемый образец и три или более эталонных вулканизатов, полученных из смесей того же сополимера бутадиена со стиролом и полибутадиена в диапазоне 80—20% сополимера бутадиена со стиролом с известным соотношением полубутадиена и сополимера бутадиена со стиролом.

7.4.2. Измеряют площади пиков 2-винилциклогексена и стирола.

7.4.3. Вычисляют соотношение площади пиков стирола и 2-винилциклогексена (R) по формуле

$$R=\frac{As}{As+3Av},$$

где As — площадь пика стирола;

Av — площадь пика 2-винилциклогексена;

3 — эмпирический коэффициент.

7.4.4. Строят график зависимости R от соотношения полибутадиена — сополимера бутадиена со стиролом в известных смесях.

7.4.5. Проводят пиролиз исследуемого образца в соответствии с требованиями п. 6.3 и измеряют значение времени удерживания 2-винилциклогексена и стирола. Измеряют относительные площади пиков, используя электронные интеграторы или компьютеры или др. Вычисляют соотношение R, как указано в п. 7.4.3.

Определяют отношение сополимера бутадиена со стиролом к полибутадиену по калибровочной кривой (п. 7.4.4).

Соотношение, определенное таким образом, будет приблизительным.

7.4.6. Если по калибровочной кривой (п. 7.4.4) обнаружено менее 20% полибутадиена, то полибутадиен может быть в наличии, но его наличие сомнительно. Если по калибровочной кривой обнаружено полибутадиена более 20%, то полибутадиен определенно присутствует. Количество сополимера бутадиена со стиролом менее 20% легко идентифицируется при условии, что в пирограмме будут найдены пики стирола.

7.4.7. Соотношение сополимера бутадиена со стиролом к полибутадиену, определенное в п. 7.4.5, можно рассматривать как дающее приблизительное относительное количество этих двух полимеров в смеси и его определяют с точностью до 2%.

8. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

1) ссылку на настоящий стандарт;

2) всю подробную информацию, требуемую для полной идентификации образца;
3) указание метода испытания А, Б или В;
4) идентифицированный полимер (полимеры) в образце;
5) дату испытаний.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. ВНЕСЕН Министерством химической и нефтехимической промышленности СССР

2. Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 11.07.90 № 2172 введен в действие государственный стандарт СССР, в качестве которого непосредственно применен международный стандарт ИСО 7270—87, с 01.07.92

3. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Раздел, в котором приведена ссылка	Обозначение соответствующего стандарта	Обозначение отечественного нормативно-технического документа, на который дана ссылка
3, 6	ИСО 1407	—

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *Р. Н. Корчагина*

Сдано в наб. 03.09.90 Подп. в печ. 01.10.90 0,75 усл. печ. л. 0,75 усл. кр.-отт. 0,60 уч.-изд. л. Цена 10 к.

gost.e-ecolog.ru

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 2156