ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

# РЕЗИНА

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

## ГОСТ 24974—81

## (СТ СЭВ 1765—79)

Издание официальное

Цена 5 коп.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

**РАЗРАБОТАН** Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

**ИСПОЛНИТЕЛИ**

*Л. А. Вишницкая, В. А. Сапронов, М. А. Закирова, А. С. Лыкин, Л. С. Присс, А. А. Лапшова, Б. М. Чаусова, М. П. Иванова, Л. Н. Чечеткина, В. Г. Шашкова, К. В. Алексеева*

**ВНЕСЕН** Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

Член Коллегии *В. Б. Павлов*

**УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 сентября 1981 г. № 4426

УДК 678.01 : 006.354 Группа Л69

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

**РЕЗИНА**

**Идентификация полимера методом пиролитической газовой хроматографии**

Rubber. Pyrolysis gas chromatography method for polymer identification

# ГОСТ 24974—81

**(СТ СЭВ 1765—79)**

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 сентября 1981 г. № 4426 срок действия установлен**

**с 01.12 1981 г.**
**до 01.01 1988 г.**

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт распространяется на резиновые смеси, резины и резиновые изделия (далее — резины) и устанавливает метод идентификации типа каучука в резинах, изготовленных на основе одного каучука или смеси следующих каучуков

изопренового и бутадиенового;

изопренового и бутадиен-стирольного,

изопренового и бутадиен-метилстирольного при массовой доле каждого не менее 5%,

изопренового и хлоропренового,

бутадиен-стирольного и хлоропренового при соотношении, близком 1 : 1.

Стандарт не распространяется на силоксановые, фторсилоксановые и фторкаучуки.

Сущность метода заключается в термическом разложении образца в специальном пиролитическом устройстве, включенном в схему хроматографа, с последующим хроматографическим анализом летучих продуктов пиролиза и идентификации полимера по полученным пирограммам (хроматограммам) сопоставлением с пирограммами контрольных образцов.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1765—79.

**Издание официальное** **Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1982

## 1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы отбирают из любой части партии резиновой смеси, резины или резинового изделия, массой не менее 0,5 г.

1.2. При анализе резинотканевых материалов резину отделяют от ткани механическим путем (срезанием, соскабливанием).

## 2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1. Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени и программированием температуры.

Разделение продуктов деструкции можно проводить также и при работе хроматографа в изотермическом режиме.

2.2. Устройство пиролитическое: реактор трубчатый печного типа или пиролизер филаментного типа, или пиролизер индукционного нагрева токами высокой частоты до точки Кюри.

2.3. Колонки газохроматографические из нержавеющей стали или стекла:

длиной 2—3 м, внутренним диаметром 3—4 мм (для проведения анализов);

длиной 0,4—1,0 м, внутренним диаметром 3—4 мм (для улавливания соляной кислоты).

2 4 Баня водяная лабораторная по нормативно-технической документации

2 5 Весы лабораторные по ГОСТ 24104—80, типа ВЛА-200, класса точности 2.

2 6 Колбы стеклянные круглодонные и плоскодонные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 250 $см^3$

2 7 Набор сит с сетками с размерами ячеек 0,20—0,45 мм по ГОСТ 3584—73.

2 8 Неподвижная фаза:

сквалан, или эфир полифениловый 5Ф4Э, или полиэтиленгликольадипинат, или реоплекс 400.

2 9 Носитель твердый:

хроматон — N—AW с размерами зерен 0,200—0,250; 0,250—0,315 или 0,315—0,430 мм, или поролит с размерами зерен 0,220—0,250; 0,250—0,315 или 0,315—0,430 мм, или хромосорб W, A, G с размерами зерен 0,147—0,175; 0,175—0,246 или 0,246—0,495 мм, или сферохром—1 с размерами зерен 0,16—0,31 или 0,31—0,50 мм.

2.10. Растворители для неподвижных фаз:

хлороформ, ч. д. а.; ацетон по ГОСТ 2603—79, ч. д. а.

2.11. Азот газообразный по ГОСТ 9293—74 (основное вещество не менее 99,9% по объему, кислород не более 0,05% по объему).

2.12. Аргон газообразный по ГОСТ 10157—79 (основное вещество не менее 99,9% по объему, кислород не более 0,05% по объему).

2.13. Водород электролитический по ГОСТ 3022—80 (основное вещество не менее 99,5% по объему, кислород не более 0,05% по объему).

2.14. Воздух сжатый сухой, очищенный (содержание твердых частиц не более 1 мг/м$^3$ (вода и минеральные масла не допускаются).

2.15. Натрий углекислый гранулированный с размерами зерен 0,2—0,4 мм, ч. д. а.

## 3. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЯМ

3.1. Приготовление сорбента

3.1.1. Количество твердого носителя, предварительно обезвоженного в термостате при температуре 105—110°С, соответствующее объему колонки 30—60 см$^3$, взвешивают с погрешностью не более 0,02 г. Одну из неподвижных фаз в количестве 10—15% от массы носителя взвешивают с той же погрешностью и растворяют в круглодонной колбе в 50—100 см$^3$ хлороформа или ацетона в соответствии с рекомендуемым приложением 1. Носитель добавляют в колбу с подготовленным раствором и, перемешав легким круговым движением, оставляют на 1—2 ч. Затем колбу помещают на водяную баню и испаряют растворитель при температуре, близкой к температуре кипения растворителя, при периодическом перемешивании встряхиванием.

Полученный сорбент используют при анализе.

Допускается применение готовых сорбентов.

3.2. Подготовка хроматографической колонки

3.2.1. Чистую хроматографическую колонку заполняют сорбентом в соответствии с инструкцией, прилагаемой к хроматографу. Для улавливания соляной кислоты, выделяющейся при пиролизе хлорсодержащих полимеров, перед хроматографической колонкой устанавливают колонку длиной 0,4—1,0 м, заполненную углекислым натрием.

Допускается углекислый натрий помещать непосредственно в хроматографическую колонку перед слоем сорбента.

3.2.2. Подготовленные колонки устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя их к детектору во избежание его загрязнения, продувают газом-носителем (азотом или аргоном) со скоростью 50—60 см$^3$/мин при постоянном подъеме температуры со скоростью не менее 3°С в минуту до максимальной рабочей температуры неподвижных фаз и выдерживают при этой температуре 10—12 ч.

Максимальные рабочие температуры для каждой неподвижной фазы приведены в справочном приложении 2.

3.3. Подготовка хроматографа с пиролитическим устройством

После стабилизации колонку присоединяют к детектору и подготавливают пиролитическое устройство в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

3.4. Снятие пирограмм контрольных проб

3.4.1. Контрольные пробы на основе индивидуальных каучуков и их смесей готовят по стандартной рецептуре или в соответствии с обязательным приложением 3.

3.4.2. При проведении пиролиза в трубчатом реакторе печного типа пробу резины массой от 0,5 до 1,0 мг (в зависимости от наполнения резины) помещают в кварцевую лодочку, закрепленную с помощью держателя на штоке.

Лодочку вводят в реактор, нагретый до температуры 550—650°С. Температуру поддерживают с погрешностью не более ±5°С. Пиролиз проводят в течение 10—15 с.

3.4.3. При проведении пиролиза в пиролизере филаментного типа пробу резины массой от 0,05 до 0,50 мг помещают внутрь спирали филамента с помощью металлической иглы. Филамент с пробой устанавливают в хроматограф (пиролизер заранее включен вместо дозатора или последовательно с ним) и выдерживают 5—7 мин в потоке газа-носителя.

Затем в соответствии с инструкцией на данное пиролитическое устройство подают напряжение, необходимое для обеспечения оптимальной температуры пиролиза. Пиролиз проводят в течение 5—10 с.

3.4.4. При проведении пиролиза в пиролизере индукционного нагрева до точки Кюри пробу резины массой не более 0,1 мг помещают с помощью металлической иглы внутрь спирали ферромагнитного элемента, характеризующегося точкой Кюри 700—770°С. Пиролизер с пробой устанавливают в хроматограф, выдерживают 5—7 мин в потоке газа-носителя и проводят пиролиз в соответствии с инструкцией на данное пиролитическое устройство.

3.4.5. Разделение летучих компонентов продуктов пиролиза.

Для разделения продуктов пиролиза и идентификации каучуков используют один из сорбентов, приготовленных по п. 3.1.

Выбирают рабочие параметры разделения: скорость газа-носителя и температуру колонки.

Разделение проводят в режиме программирования температуры или в изотермическом режиме.

Рабочие параметры должны обеспечивать четкое выделение характеристических продуктов пиролиза.

Пример режимов разделения приведен в справочном приложении 2.

Результат разделения регистрируется самописцем прибора в виде пирограмм (справочное приложение 4), используемых как пирограммы сравнения. Высота пиков (типичная для данного каучука) не должна превышать диапазона шкалы регистрирующего прибора и наименьшие характеристические пики не должны быть менее половины диапазона шкалы, что достигается подбором соответствующей чувствительности или величины пробы.

После хроматографирования контрольных образцов колонки продувают газом-носителем в течение 15—20 мин при температуре на 20—30°С выше максимальной рабочей температуры, но не превышающей максимально допустимую для данной неподвижной фазы, с целью удаления более тяжелых продуктов пиролиза. Затем выключают нагрев, охлаждают термостат до 30—40°С и устанавливают рабочие параметры разделения.

Нелетучие остатки резины после пиролиза образца (минеральные наполнители, технический углерод) удаляют из лодочки, филамента или ферромагнитного устройства механическим путем.

## 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Анализ резин проводят, как указано в п. 3.4, и получают их пирограммы.

## 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Тип полимера в анализируемых резинах устанавливают путем сравнения пирограмм анализируемых и контрольных резин по времени удерживания и относительным величинам пиков, соответствующих продуктам пиролиза.

При идентификации полимера следует иметь в виду, что метод не позволяет отличить друг от друга следующие типы полимеров: натуральный каучук от синтетического изопренового; сополимер этилена с пропиленом от сополимера этилена с пропиленом и диеном; бутилкаучук от его галоидпроизводных; бутилкаучук от полиизобутилена; бутадиен-стирольные сополимеры, полученные полимеризацией в растворе или в эмульсии; полибутадиены, содержащие различные количества цис- и транс-изомеров; различные виды полихлоропренов. Резины, приведенные в таблице, дают на пирограмме характеристические пики, наличие которых достаточно для идентификации.

| *Тип полимера* | *Характеристические пики соединений* |
|---|---|
| Изопреновые | Изопрен и дипентен |
| Бутадиеновые | Бутадиен и винилциклогексен |
| Бутадиен-стирольные | Бутадиен, винилциклогексен и стирол |
| Бутадиен-α-метилстирольные | Бутадиен, винилциклогексен и α-метилстирол |
| Бутадиен-нитрильные | Бутадиен, винилциклогексен и нитрил акриловой кислоты |
| Хлоропреновые | Хлоропрен |

Если на пирограмме испытуемого материала отсутствуют характеристические пики, в целях повышения надежности определения типа полимера следует сравнить эту пирограмму с пирограммой наиболее похожего на нее контрольного образца, снятой сразу после испытуемого образца, что исключит влияние возможных колебаний рабочих параметров.

5.2. Результаты испытаний оформляют протоколом, в котором должны быть указаны:

марка резины и номер партии;

предприятие-изготовитель резины;

тип пиролитического устройства и марка хроматографа;

размеры хроматографической колонки (диаметр и длина);

тип неподвижной фазы и ее процентное содержание по отношению к массе носителя;

наименование твердого носителя и его дисперсность;

рабочие параметры испытания: температура пиролиза, температурный режим хроматографирования и скорость газа-носителя;

тип полимера в резиновой смеси, резине или резиновом изделии;

дата испытания;

обозначение настоящего стандарта.

К протоколу испытания должны быть приложены пирограммы анализируемых образцов.

*ПРИЛОЖЕНИЕ 1*
*Рекомендуемое*

**Максимальные рабочие температуры и растворители неподвижных фаз**

| Наименование фазы | Максимальная рабочая температура, °С | Растворитель |
|---|---|---|
| Сквалан | 130 | Хлороформ |
| Эфир полифениловый 5Ф4Э | 220 | Ацетон или хлороформ |
| Полиэтиленгликольадипинат | 180 | То же |
| Реоплекс 400 | 180 | » |

*ПРИЛОЖЕНИЕ 2*
*Справочное*

**Пример режимов разделения продуктов пиролиза**

| Наименование фазы | Скорость газа-носителя, $см^3$/мин | Режим хроматографирования | Требуемая температура термостата, °С | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| Эфир полифениловый 5Ф4Э | 20—30 | Изотермический или с программированием температуры | 45—180 со скоростью подъема не менее 3°С в минуту | До выхода пика изопрена (5 мин) режим термостатирования изотермический при (45—50)°С, а далее подъем температуры до требуемой при программированном режиме |
| Полиэтиленгликольадипинат Реоплекс 400 | | | 45—150 со скоростью подъема температуры не менее 3°С в минуту | |
| Сквалан | | | 95 | Изотермический режим хроматографирования |

*ПРИЛОЖЕНИЕ 3*
*Обязательное*

Таблица 1

**Рецептура и режим изготовления резин на основе двух полимеров, кроме хлоропренового**

| Наименование компонента | Обозначение стандарта | Массовая доля, % | Время подачи от начала смешения, мин |
|---|---|---|---|
| Смесь полимеров | — | 72,7 | 0 |
| Кислота стеариновая техническая | ГОСТ 6484—64 | 0,7 | 3 |
| 2,2′-дибензтиазолдисульфид (альтакс) | ГОСТ 7087—75 | 1,1 | 5 |
| Белила цинковые сухие муфельные, марки БЦО-М | ГОСТ 202—76 | 1,8 | 7 |
| Магнезия жженая, марки Б, высший сорт | ГОСТ 844—79 | 0,7 | 8 |
| Углерод технический с удельной геометрической поверхностью (72—82) м²/г, марки ПМ-75 | ГОСТ 7885—77 | 21,8 | 10 |
| Сера | ГОСТ 127—76 | 1,1 | 23 |

Смешение производят на лабораторных вальцах.
Общее время смешения (30±1) мин.
Температура валков не выше 50°С.
Условия вулканизации:
температура (143±3) °С;
продолжительность (40±1) мин.

Таблица 2

**Рецептура и режим изготовления резины на основе двух полимеров, в том числе хлоропренового**

| Наименование компонента | Массовая доля, % | Время подачи от начала смешения, мин |
|---|---|---|
| Изопреновый или бутадиен-стирольный каучук | 36,1 | 0 |
| Хлоропреновый каучук | 36,1 | 2 |
| Кислота стеариновая техническая | 0,7 | 5 |
| 2,2′-дибензтиазолдисульфид | 1,1 | 7 |
| Магнезия жженая | 1,4 | 8 |
| Углерод технический с удельной геометрической поверхностью 72—82 м²/г | 21,7 | 9 (в три приема) |
| Сера | 1,1 | 19 |
| Белила цинковые сухие муфельные | 1,8 | 21 |

Смешение производят на лабораторных вальцах.
Общее время смешения (25±1) мин.
Температура валков не выше 50°С.
Условия вулканизации: температура (143±3)°С; продолжительность (30±1) мин.

*ПРИЛОЖЕНИЕ 4*
*Справочное*

**Условия проведения анализа резин на основе изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-метилстирольного, бутилкаучука и на основе смесей изопренового и бутадиенового, изопренового и бутадиен-стирольного, изопренового и бутадиен-метилстирольного каучуков**

Хроматограф с детектором ионизации в пламени (например, ЛХМ-8МД).

Размеры хроматографической колонки: длина 3 м; внутренний диаметр 3 мм.

Сорбент — 15% реоплекса 400 на поролите зернением 0,315—0,400 мм.

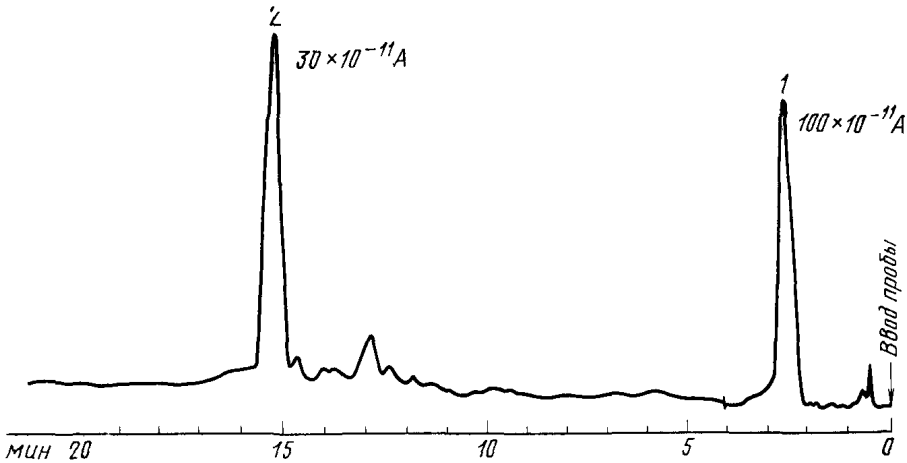
Пиролитическое устройство филаментного типа.

Филамент в виде спирали диаметром 5 мм состоит из 5—6 витков, изготовлен из нихромовой проволоки длиной 10 см диаметром 0,5—0,6 мм, продолжительность пиролиза 5 с при напряжении в интервале 3,0—3,5 В.

Режим разделения: скорость газа-носителя (аргона) 20 $см^3$/мин; температура колонки: в течение 4 мин — 40°С, далее (после выхода изопрена) включают программирование до 140°С со скоростью 6°С/мин

Пирограммы, полученные при анализе указанных резин, приведены на черт. 1—9.

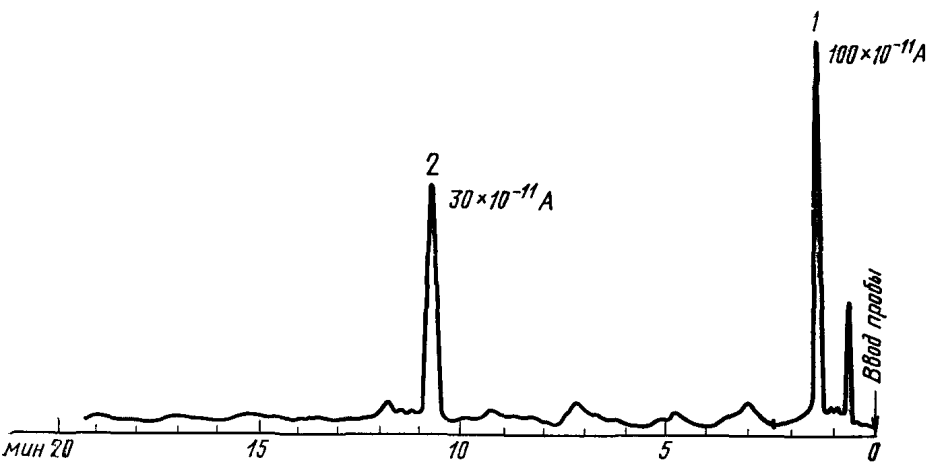
**Пирограмма резины на основе натурального и синтетического изопренового каучука**




*1*—изопрен; *2*—дипентен

Черт. 1

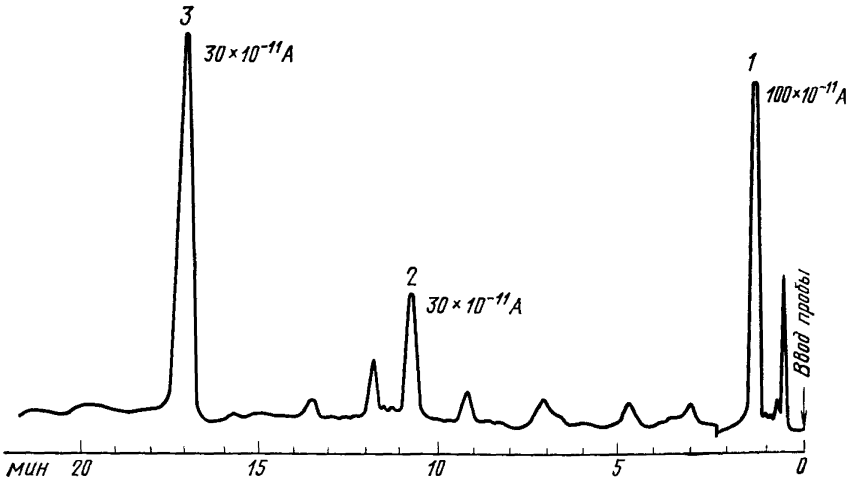
**Пирограмма резины на основе бутадиенового каучука**




**1**—бутадиен; *2*—винилциклогексен

Черт. 2

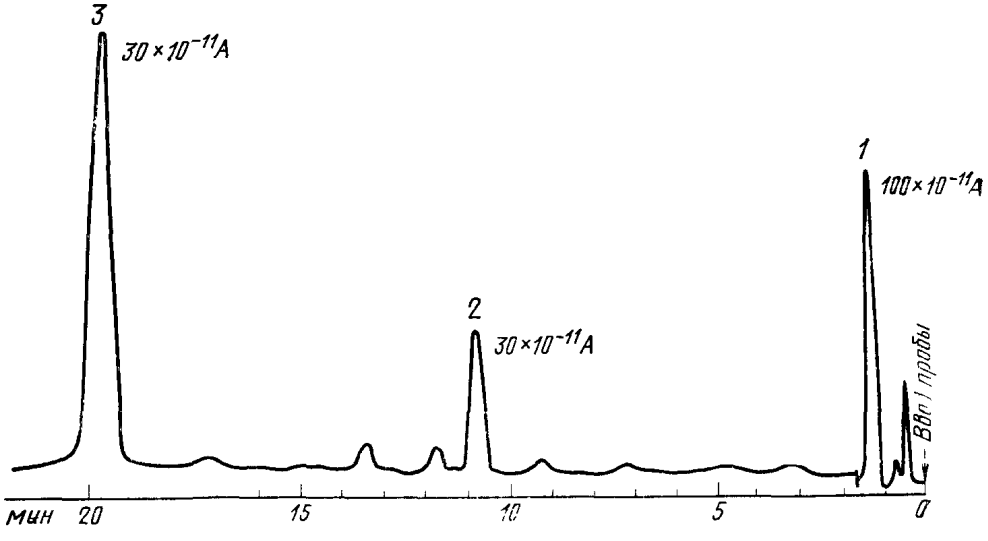
**Пирограмма резины на основе бутадиен-стирольного каучука (СКС—30АРК)**




*1*—бутадиен; *2*—винилциклогексен; *3*—стирол

Черт. 3

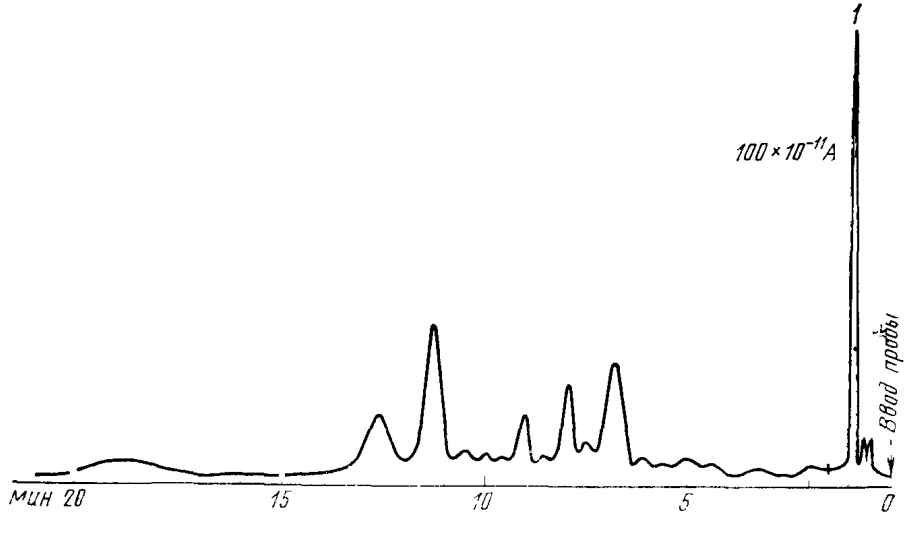
**Пирограмма резины на основе бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС—30АРК)**




*1*—бутадиен; *2*—винилциклогексен; *3*—метилстирол

Черт 4

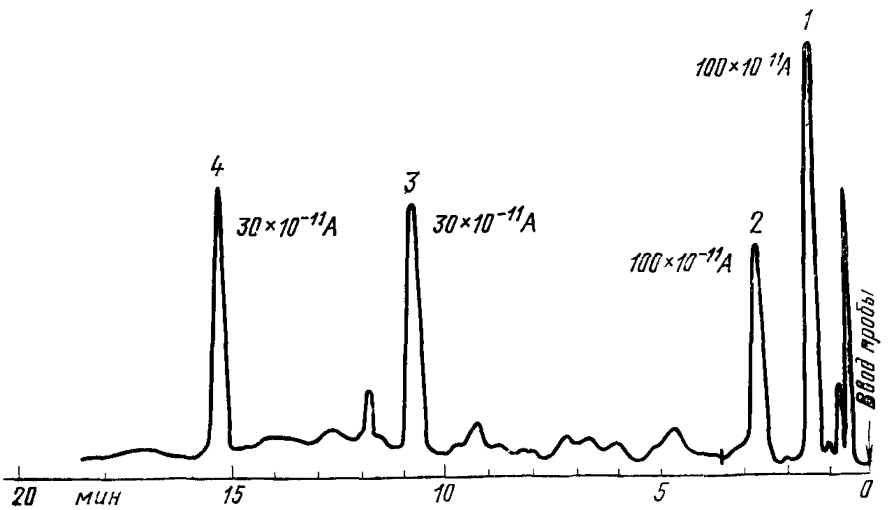
**Пирограмма резины на основе бутилкаучука**




*1*—изобутилен

Черт. 5

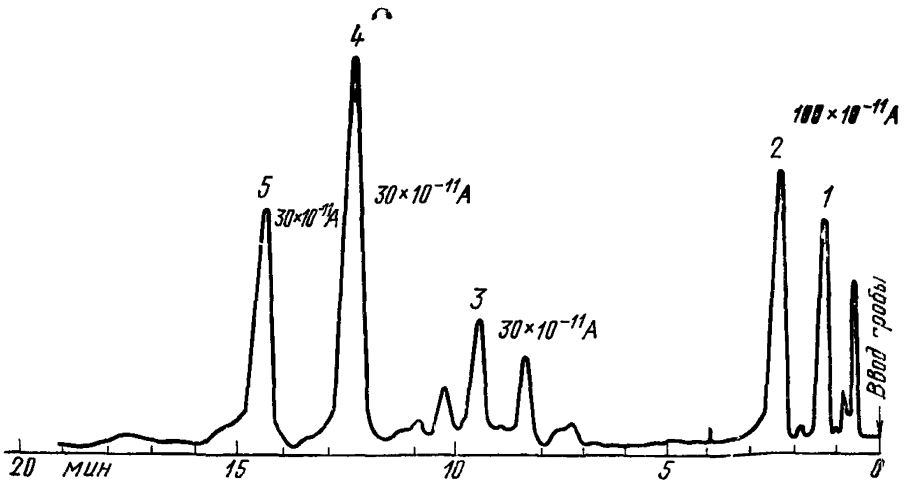
**Пирограмма резины на основе изопренового и бутадиенового каучука (1 : 1)**




*1*—бутадиен *2*—изопрен *3*—винилциклогексен *4*—дипентен

Черт. 6

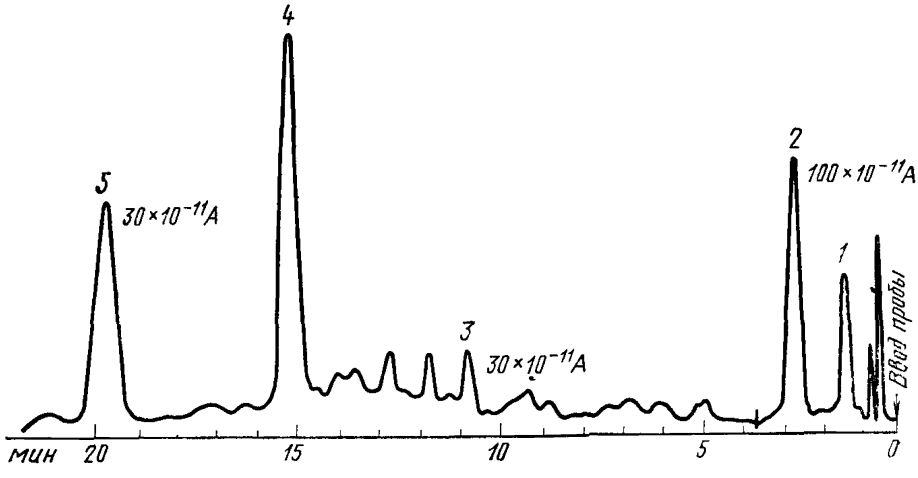
**Пирограмма резины на основе изопренового и бутадиен-стирольного каучука (1:1)**




*1*—бутадиен, *2*—изопрен, *3*—винилциклогексен, *4*—дипентен, *5*—стирол

Черт. 7

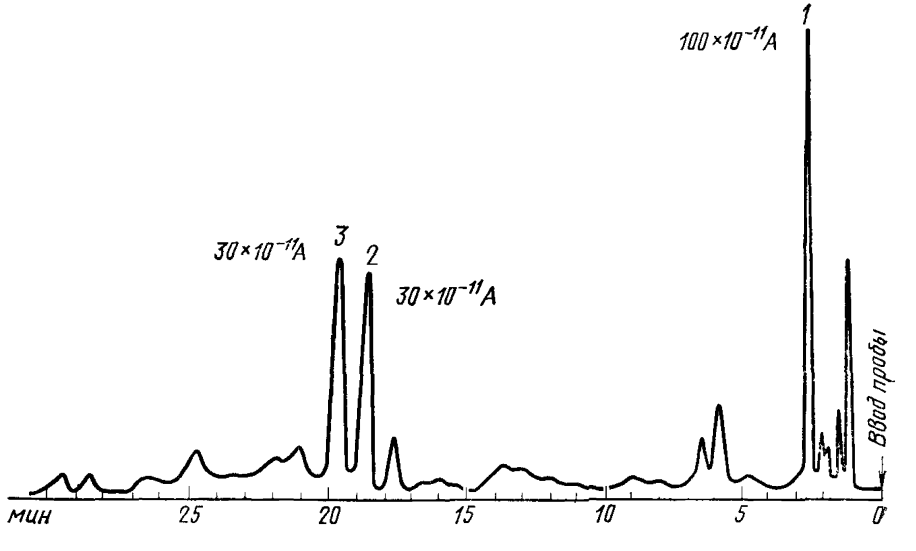
**Пирограмма резины на основе изопренового и бутадиен-метилстирольного каучука (1 : 1)**




*1* бутадиен; *2*—изопрен; *3*—винилциклогексен; *4*—дипентен; *5*—метилстирол

Черт. 8

**Пирограмма резины на основе бутадиен-нитрильного каучука**




*1*—бутадиен; *2*—нитрил акриловой кислоты; *3*—винилциклогексен

Черт. 9

**Условия проведения анализа резин на основе сополимера этилена с пропиленом и хлоропренового каучука**

Хроматограф с детектором ионизации в пламени (например, «Цвет-1»).

Размеры хроматографической колонки: длина — 3 м; внутренний диаметр — 4 мм.

Сорбент — 10% сквалана на поролите зернением 0,315—0,400.

Колонка с углекислым натрием длиной 1 м (для хлоропренового каучука).

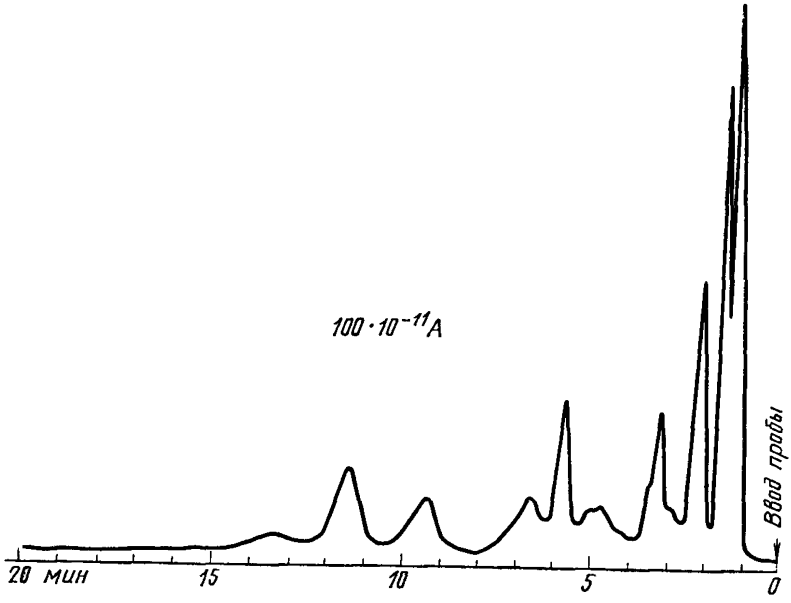
Пиролитическое устройство — трубчатый реактор печного типа.

Пиролиз при температуре (550±10)°С.

Режим хроматографирования: скорость газа-носителя (азот) 20 см³/мин; температура колонки 95°С.

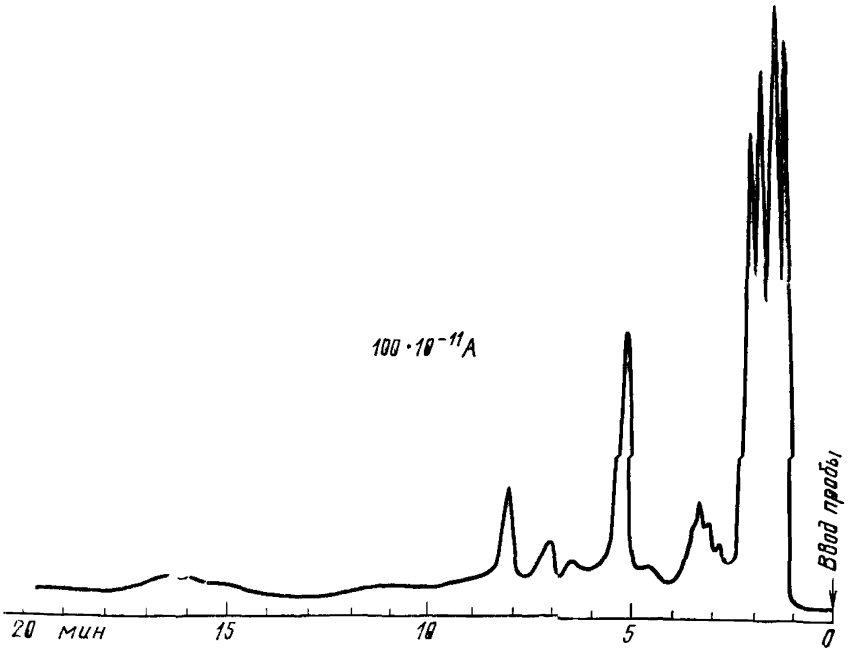
Пирограммы резин на основе сополимера этилена с пропиленом и полихлоропренового каучука приведены на черт. 10, 11.

**Пирограмма резин на основе этиленпропиленового каучука**




Черт. 10

Пирограмма резины на основе полихлоропренового каучука




Черт 11

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *Н. М. Ильичева*
Корректор *Н Л. Шнайдер*

Сдано в наб 27 10 81 Подп к печ 05 02 82 1,0 п л 1,01 уч-изд л. Тир 8000 Цена 5 коп

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, Новопресненский пер., 3
Тип «Московский печатник» Москва, Лялин пер., 6 Зак 1451

**Изменение № 1 ГОСТ 24974—81 Резина. Идентификация полимера методом пиролитической газовой хроматографии**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 05.06.87 № 1852**

**Дата введения 01.12.87**

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 2509.

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на каучуки, резиновые смеси, резины, резиновые, резинотканевые и резинометаллические изделия (далее — каучуки и резины) и устанавливает метод идентификации типа полимера в каучуках и резинах, изготовленных на основе одного каучука или смеси следующих каучуков»;

девятый абзац исключить.

Пункты 1.1, 1.2 изложить в новой редакции: «1.1. Пробы отбирают из любой части партии каучука или резины массой не менее 0,5 г.

1.2. При анализе резинотканевых и резинометаллических изделий резину отделяют механическим путем (срезают или соскабливают)».

Пункт 2.2 после слов «Устройство пиролитическое» дополнить словами: «по нормативно-технической документации».

Пункт 2.3. Заменить значения: 2—3 м на «от 2 до 3 м», 3—4 мм на «от 3 до 4 мм» (2 раза), 0,4—1,0 м на «от 0,4 до 1,0 м».

Пункт 2.5 изложить в новой редакции: «2.5. Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104—80 с наибольшими пределами взвешивания 20 и 200 г, класс точности 2».

*(Продолжение см. с. 296)*

Пункт 2.6 дополнить словами: «2-го класса точности».

Пункт 2.7. Заменить значение: 0,20—0,45 мм на «от 0,20 до 0,45 мм».

Пункт 2.8. Заменить слова: «реоплекс 400» на «реоплекс 400, полидиэтиленгликольадипинат».

Пункт 2.9 изложить в новой редакции: «2.9. Носитель твердый:

хроматон — N—AW или хезасорб AW с размерами зерен от 0,200 до 0,250 или от 0,250 до 0,315, или от 0,315 до 0,430 мм, или

поролит с размерами зерен от 0,220 до 0,250 или от 0,250 до 0,315, или от 0,315 до 0,430 мм, или

хромосорб W, G с размерами зерен от 0,147 до 0,175 или от 0,175 до 0,246, или от 0,246 до 0,495 мм, или

хромосорб А с размерами зерен от 0,175 до 0,246 или от 0,246 до 0,495 мм, или

сферохром-1 с размерами зерен от 0,16 до 0,31 или от 0,31 до 0,50 мм, или цветохром 3к с размерами зерен от 0,160 до 0,250 или от 0,250 до 0,315 мм».

Пункт 2.14. Заменить слова: «1 мг/м$^3$ (вода и минеральные масла не допускаются)» на «1 мг/м$^3$, вода и минеральные масла не допускаются».

Пункт 2.15. Заменить значение: 0,2—0,4 мм на «от 0,2 до 0,4 мм»;

дополнить ссылкой: «по ГОСТ 83—79».

Раздел 2 дополнить пунктами — 2.16—2.21: «2.16. Термостат по ГОСТ 9.024—74 или сушильный шкаф по нормативно-технической документации

2.17. Часы электрические вторичные показывающие по ГОСТ 22527—77, с погрешностью хода ±60 с за 24 ч.

2.18. Секундомер по ГОСТ 5072—79, класс точности 2.

*(Продолжение см. с. 297)*

2 19 Термопара лучковая с диапазоном показаний от 0 до 250 °С, с ценой деления 5 °С, погрешностью измерения ±7 °С

2 20 Измерительный комплект термометр термоэлектрический хромель капелевый по нормативно-технической документации, с потенциометром КСП-3 по ГОСТ 7164—78, верхний предел измерения 300 °С, цена деления 5 °С, допускаемая погрешность измерения ±3 °С

2 21 Допускается применять другие средства измерений, обеспечивающие точность измерения в соответствии с требованием настоящего стандарта»

Пункт 3 1 1 Заменить слова «Количество твердого носителя, предварительно обезвоженного в термостате при температуре 105—110 °С, соответствующее объему колонки 30—60 см³, взвешивают с погрешностью не более 0,02 г» на «Твердый носитель, предварительно прогретый в термостате или сушильном шкафу при температуре 105—110 °С в течение (1,5±0,5) ч, взвешивают в количестве, соответствующем объему колонки от 30 до 60 см³»,

исключить слова «с той же погрешностью»

Пункт 3 2 1 Заменить значение 0,4—1,0 м на «от 0,4 до 1,0 м»

Пункт 3 2 2 Заменить значения 50—60 см³/мин на «от 50 до 60 см³/мин», «3 °С в минуту» на 3 °С/мин, 10—12 ч на «от 10 до 12 ч»,

второй абзац Заменить слова «рабочие» на «допустимые», «справочном приложении 2» на «приложении 1»

Пункт 3 4 1 после слов «контрольные пробы» дополнить словом «резины».

Пункт 3 4 2 Первый абзац Заменить слова «пробу резины» на «пробу каучука или резины»

Пункт 3 4 3 Второй абзац Исключить слово «оптимальной», заменить слова· «температуры пиролиза» на «температуры пиролиза 700—770 °С»

Пункт 3 4 4 после слов «до точки Кюри пробу» дополнить словами «каучука или»

Пункт 3 4 5 Седьмой абзац изложить в новой редакции «Результат разделения регистрируется самописцем прибора в виде пирограмм (приложение 4), используемых как пирограммы сравнения Высота пиков характеристических продуктов пиролиза не должна превышать диапазона шкалы регистрирующего прибора и составлять не менее 30 % шкалы, что достигают подбором чувствительности усилителя»,

восьмой абзац Заменить слова «максимальной рабочей температуры» на «температуры, указанной в приложении 2», «термостат до» на «термостат до температуры»

Раздел 4 Заменить слово «Анализ» на «Анализ каучуков и»

Пункт 5 1 Первый абзац изложить в новой редакции «Тип полимера в анализируемых каучуках и резинах устанавливают сравнением пирограмм анализируемых и контрольных каучуков и резин по времени удерживания и относительным величинам пиков, соответствующих продуктам пиролиза»;

второй абзац Заменить слово «Резины» на «Каучуки и резины на их основе»,

таблица Графу «Тип полимера» дополнить строкой «Изобутиленовые»; графу «Характеристические пики соединения» дополнить строкой «Изобутилен».

Пункт 5 2. Второй абзац Заменить слово «Марка» на «Марка каучука или»,

третий абзац Заменить слова «предприятие изготовитель» на «предприятие-изготовитель каучука или»,

девятый абзац изложить в новой редакции «тип полимера в каучуке резиновой смеси, резине, резиновом, резинотканевом или резинометаллическом изделии»

Приложение 1 Наименование Заменить слово «рабочие» на «допустимые»;

таблица Заменить слово «рабочая» на «допустимая»,

таблицу дополнить строкой

*(Продолжение см с 298)*

| Наименование фазы | Максимальная допустимая температура, °С | Растворитель |
|---|---|---|
| Полидиэтиленгликольадипинат | 180 | » |

Приложение 2. Головка таблицы. Исключить слово: «Требуемая»;

графу «Наименование фазы» после слова «Реоплекс 400» дополнить словом: «Полидиэтиленгликольадипинат»;

заменить значения: 45—150 на 45—180, 95 на 95±5;

графа «Примечание». Заменить слова: «изотермический при» на «изотермический при температуре».

Приложение 3. Таблица 1. Графа «Наименование компонента». Заменить слова, обозначение: «Белила цинковые сухие муфельные, марки БЦО-М» на «Белила цинковые, марки БЦОМ»; ПМ-75 на П324;

заменить ссылку: ГОСТ 202—76 на ГОСТ 202—84;

заменить слово: «вальцах» на «вальцах Лб $100\frac{50}{50}$ Л по ГОСТ 14333—79»;

таблица 2. Графа «Наименование компонента». Исключить слова: «сухие муфельные».

Приложение 4. Первый абзац. Заменить марку: ЛХМ-8МД на БИОХРОМ-26;

*третий абзац. Заменить значение:* 0,315—0,400 *мм на «от 0,315 до 0,400 мм»;*

пятый абзац изложить в новой редакции: «Продолжительность пиролиза 5 с при напряжении от 3,0 до 3,5 В»;

шестой абзац. Заменить значения: 4 мин — 40 °С на «5 мин — от 45 до 50 °С», 140 °С на 180 °С.

Приложение 4 дополнить словами: «Пирограмма на черт. 9 снята при скорости программирования температуры 4 °С/мин».

Чертеж 11 дополнить обозначением: 1 (Пик, соответствующий 5,5 мин) и подрисуночной подписью: «1 — хлоропрен».

(ИУС № 9 1987 г.)

**Изменение № 2 ГОСТ 24974—81 Резина. Идентификация полимера методом пиролитической газовой хроматографии**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 21.06.90 № 1724**

**Дата введения 01.01.91**

На обложке и первой странице под обозначением стандарта заменить обозначение **СТ СЭВ 1765—79** на **СТ СЭВ 1765—89.**

Вводную часть изложить в новой редакции «Настоящий стандарт распространяется на **каучуки, резиновые** смеси, резины, резиновые, резинотканевые и резинометаллические изделия (далее — резины) и устанавливает метод качественного определения типа полимера в резинах

Метод заключается в термическом разложении образца в специальном пиролитическом устройстве, включенном в схему хроматографа, хроматографичес-

*(Продолжение см с 244)*

ком анализе летучих продуктов пиролиза и идентификации полимера по полученным пирограммам.

Метод идентифицирует следующие типы полимеров: полиизопрен, полибутадиен, бутадиен-стирольные (бутадиен-метилстирольные) сополимеры, полихлоропрен, бутадиен-акрилонитрильные и этиленпропиленовые сополимеры, бутилкаучук, а также смеси на основе комбинаций следующих полимеров: полиизопрена, полибутадиена, бутадиен-стирольного (бутадиен-метилстирольного), бутилкаучука.

Стандарт устанавливает три варианта испытаний в зависимости от состава анализируемого образца:

А — на основе одного полимера;

Б — на основе смеси полимеров;

*(Продолжение см. с. 245)*

**В — варианты А или Б указывают на наличие в резине бутадиен-стирольного (бутадиен-метилстирольного) сополимеров и требуется определить присутствие полибутадиена».**

Пункт 1.1. Заменить слова: **«не менее» на «до».**

Пункт 1.2 после слова «резинотканевых» дополнить словами: «и резинометаллических».

Пункт 2.1. Первый абзац, изложить в новой редакции: «Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени или детектором по теплопроводности и программированием температуры».

Пункт 2.2 после слов «Устройство пиролитическое» дополнить словами: «по нормативно-технической документации».

Пункт 2.5 изложить в новой редакции: «2.5. Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104—88 2-го класса с пределом взвешивания 20 и 200 г».

Пункт 2.7. Заменить ссылку: ГОСТ 3584—73 на ГОСТ 6613—86.

Пункт 2.10 после слов «хлороформ ч.д.а.» дополнить словом: «или».

Пункт 2.11 изложить в новой редакции: «2.11. Газ-носитель: азот по ГОСТ 9293—74 или аргон по ГОСТ 10157—79, или гелий по ГОСТ 20461—75 (основное вещество не менее 99,9 % по объему, кислород не более 0,05 % по объему)».

Пункт 2.12 исключить.

Пункты 2.15, 2.17 изложить в новой редакции: «2.15. Натрий углекислый гранулированный с размерами зерен от 0,1 до 0,5 мм по ГОСТ 83—79 ч.д.а.

2.17. Часы электрические вторичные показывающие по нормативно-технической документации, с погрешностью хода ±60 с за 24 ч».

Пункты 2.19, 2.20 исключить.

Раздел 2 дополнить пунктами — 2.22—2.24:

«2.22. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100 $см^3$.

2.23. Образцы контрольных резин на основе индивидуальных каучуков.

2.24. Чашка по ГОСТ 25336—82, типа ЧВК, вместимостью 250 $см^3$».

Пункты 3.1.1, 3.2.1 изложить в новой редакции:

«3.1.1. Для испытания применяют готовые сорбенты.

Допускается применять приготовленный сорбент.

Для этого устанавливают объем пустой колонки расчетным путем и отмеряют мерным цилиндром необходимый объем носителя, превышающий объем колонки на (20±5) %. Слой носителя уплотняют, слегка постукивая по цилиндру в течение 1—2 мин. Переносят носитель в чашку, сушат его в термостате или сушильном шкафу при температуре 150—160 °С в течение 2—3 ч.

Взвешивают неподвижную фазу в количестве от 5 до 15 % от массы носителя и растворяют в круглодонной колбе при температуре (23±2) °С в одном из растворителей, указанных в п. 2.10. Носитель добавляют в колбу с подготовленным раствором и, перемешав легким круговым движением, оставляют на 2—3 ч. Колбу помещают на водяную баню и испаряют растворитель при температуре, близкой к температуре кипения растворителя, при периодическом встряхивании. Затем колбу нагревают в сушильном шкафу или термостате в течение 2—3 ч при температуре на (50±5) °С ниже максимальной рабочей температуры неподвижной жидкой фазы.

3.2.1. Чистую хроматографическую колонку заполняют сорбентом в соответствии с инструкцией, прилагаемой к хроматографу.

При работе с резинами, образующими агрессивные продукты пиролиза типа галогенводородов, для их улавливания с целью увеличения срока службы хроматографического оборудования рекомендуется помещать углекислый натрий или другое вещество аналогичного назначения непосредственно в хроматографическую колонку перед слоем сорбента».

Пункт 3.2.2. Исключить слова: «(азотом или аргоном)»;

заменить значение: 10—12 ч на «в течение времени, необходимого для обеспечения стабильной базовой линии при получении пирограммы»;

последний абзац исключить.

*(Продолжение см. с. 246)*

Пункт 3 4.1 изложить в новой редакции: «3 4 1. Контрольные пробы на основе индивидуальных каучуков готовят по стандартной рецептуре, предусмотренной в нормативно-технической документации на каучуки».

Пункт 3.4 2. Первый абзац. Исключить слова. «каучука или»;

заменить слова «помещают в кварцевую» на «помещают в кварцевую или фарфоровую»

Пункт 3.4 3. Заменить значение· «до 0,50 мг» на «до 1,0 мг»;

исключить слова «(пиролизер заранее включен вместо дозатора или последовательно с ним)»,

второй абзац изложить в новой редакции· «Затем проводят пиролиз образца при температуре 700—770 °С в течение 5—10 с».

Пункт 3.4 4 Исключить слова «каучука или».

Пункт 3 4 5. Первый абзац. Заменить слово: «каучуков» на «полимеров»,

шестой абзац изложить в новой редакции: «Пример условий проведения анализа и получаемых пирограмм приведен в приложении»;

седьмой абзац Исключить слова· «Результат разделения регистрируется самописцем прибора в виде пирограмм (справочное приложение 4), используемых как пирограммы сравнения»;

восьмой абзац Заменить слово: «контрольных» на «на 2—3»;

заменить слова «температуры, указанной в приложении 2» на «максимальной рабочей температуры».

Пункт 5 1 изложить в новой редакции. «5 1. При условии идентичности пирограммы анализируемой резины с одной из пирограмм контрольных резин делают вывод о типе полимера (вариант А).

При наличии на пирограмме дополнительных пиков, не позволяющих идентифицировать полимер по варианту А, применяют вариант Б, основанный на сопоставлении времени удерживания пиков характеристических продуктов, образующихся при пиролизе анализируемой резины, с временем удерживания углеводородов, специфических для пиролизата каждого типа полимера, указанного в таблице

| Тип полимера | Характеристические пики соединений |
|---|---|
| Изопреновый | Изопрен и дипентен |
| Бутадиеновый | Бутадиен и винилциклогексен |
| Бутадиен-стирольный | Бутадиен, винилциклогексен и стирол |
| Бутадиен-метилстирольный | Бутадиен, винилциклогексен и метилстирол |
| Бутадиен акрилонитрильный | Бутадиен, винилциклогексен и нитрил акриловой кислоты |
| Хлоропреновый | Хлоропрен |

При наличии в анализируемой резине бутадиен-стирольного (бутадиен-метилстирольного) сополимеров, определенных по варианту А или Б, и, при необходимости, установить присутствие в резине полибутадиена, применяют вариант В, основанный на получении пирограммы контрольной резины, приготовленной из бутадиен-стирольного сополимера, по микроструктуре и содержанию стирола аналогичного сополимеру анализируемой резины, и трех или более контрольных резин из смеси полибутадиена с бутадиен-стирольным сополимером в соотношении от 1 4 до 4 1 Измеряют площади пиков стирола и винилциклогексена на пирограммах всех контрольных резин и вычисляют отношения площадей пиков стирола и винилциклогексена ($R$) по формуле

$$R = \frac{S_c}{S_c + 3S_в},$$

где $S_c$ — площадь пика стирола,

*(Продолжение см. с 247)*

$S_в$ — площадь пика винилциклогексена;

3 — эмпирический коэффициент.

Строят градуировочную кривую как зависимость $R$ от состава контрольных смесей бутадиен-стирольного сополимера с полибутадиеном. По пирограмме анализируемой резины вычисляют величину $R$ и по градуировочной кривой определяют наличие полибутадиена.

При содержании полибутадиена менее 10 % его определение в анализируемом образце не является достоверным.

Метод не позволяет отличить друг от друга следующие виды полимеров:

натуральный каучук от синтетического полиизопренового;

сополимер этилена с пропиленом от сополимера этилена с пропиленом и диеном;

бутилкаучуки от их галоидпроизводных;

бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные сополимеры, полученные полимеризацией в растворе или в эмульсии, а также отличающиеся микроструктурой и соотношением мономеров;

полибутадиены и полиизопрены различной микроструктуры;

различные виды полихлоропренов;

бутадиен-акрилонитрильные сополимеры с различным соотношением мономеров, за исключением случаев, когда соотношения мономеров характеризуются большой разницей».

*(Продолжение см. с. 248)*

Пункт 5 2 Второй абзац Заменить слова «Марка каучука или» на «Марка»;

третий абзац Заменить слова «предприятие-изготовитель каучука» на «предприятие-изготовитель»,

девятый абзац изложить в новой редакции «тип полимера в резине»,

дополнить абзацем «использованный вариант (А, Б или В)»

Приложения 1—3 исключить

Приложение 4 Наименование изложить в новой редакции

«Примеры условий проведения анализа резин»;

первый абзац Исключить слова «(например, «БИОХРОМ 26»)»,

пятый, седьмой абзацы изложить в новой редакции «Филамент в виде спирали диаметром 5 мм состоит из 5—6 витков, изготовлен из нихромовой проволоки длиной 10 см диаметром 0,5—0,6 мм, продолжительность пиролиза 5 с при напряжении 3,0—3,5 В,

Пирограммы резин, полученные в указанных условиях, приведены на черт 1, 3, 7»,

чертежи 2, 4, 5, 6, 8, 9 исключить

исключить слова «Условия проведения анализа резин на основе сополимера этилена с пропиленом и хлоропренового каучука,»

последний абзац изложить в новой редакции «Пирограммы резин, полученные в указанных условиях, приведены на черт 10, 11»

(ИУС № 10 1990 г )

gost.e-ecolog.ru