



中华人民共和国国家标准

GB/T 36214.2—2018/ISO 16014-2:2012

塑料 体积排除色谱法测定聚合物的 平均分子量和分子量分布 第2部分：普适校正法

Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass
distribution of polymers using size-exclusion chromatography—
Part 2: Universal calibration method

(ISO 16014-2:2012, IDT)

2018-05-14 发布

2018-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 36214《塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布》分为 5 个部分：

- 第 1 部分：通则；
- 第 2 部分：普适校正法；
- 第 3 部分：低温法；
- 第 4 部分：高温法；
- 第 5 部分：光散射法。

本部分为 GB/T 36214 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 16014-2:2012《塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第 2 部分：普适校正法》。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本部分起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、同轨科技成都有限公司、中国蓝星(集团)股份有限公司、北京普立泰科仪器有限公司、广州质量监督检测研究院。

本部分主要起草人：王莉、义建军、彭斌、陈宏愿、孙丽君、祖风华、张林、田莉娟、王万卷、潘永红、罗晓霞、徐菁、何国山、陈敏剑。

塑料 体积排除色谱法测定聚合物的 平均分子量和分子量分布 第2部分:普适校正法

1 范围

GB/T 36214 的本部分规定了一种用体积排除色谱法(SEC)测定聚合物平均分子量和分子量分布的方法。该方法用普适校正曲线代替传统的校正曲线来计算平均分子量和分子量分布。

注1:与本部分相关的文献目录列在了参考文献中。

注2:普适校正法的原理是基于聚合物在 SEC 上的保留时间依赖于聚合物分子尺寸(流体力学体积)或特性黏数 $[\eta]$ 与分子量 M 的乘积。实验证明许多无规线团聚合物(不考虑它们的化学结构、支化度、组成或立构规整性)符合这种对应关系。普适校正曲线是使用聚合物标样如窄分子量分布聚苯乙烯,通过 $\lg([\eta]M)$ 对洗脱时间 t 或洗脱体积 V 作图得到的。未知聚合物样品的分子量 M_i 可以通过普适校正曲线上相应洗脱时间的 $[\eta]M$ 值和特性黏数 $[\eta]$ 或马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式($[\eta] = KM^\alpha \rightarrow [\eta]M = KM^{\alpha+1}$)中的 K 和 α 计算得到,其中 K 是常数, α 是依赖试验条件的指数。因此本测试方法如 GB/T 36214.1 中所描述的是一种相对法,计算得到的平均分子量和分子量分布等于或接近其绝对值。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 36214.1—2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第1部分:通则(ISO 16014-1:2012,IDT)

GB/T 36214.3—2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第3部分:低温法(ISO 16014-3:2012,IDT)

GB/T 36214.4—2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第4部分:高温法(ISO 16014-4:2012,IDT)

ISO 472 塑料 术语及其定义(Plastics—Vocabulary)

3 术语和定义

ISO 472 和 GB/T 36214.1—2018 中界定的术语和定义适用于本文件。为方便使用本部分,这里再次列出了不同平均分子量的定义。

下面公式定义了4种平均分子量, N_i 是指分子量为 M_i 的 i 类分子的数目, α 是马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式中的指数。

注:尽管与 GB/T 36214.1 中的公式相同,下面公式中的 M_i 值是使用按照第4章描述的普适校正曲线计算得到的。

3.1

数均分子量 number-average molecular mass

 M_n

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \dots\dots\dots (1)$$

3.2

重均分子量 mass-average molecular mass

 M_w

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

3.3

z 均分子量 z-average molecular mass

 M_z

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

3.4

黏均分子量 viscosity-average molecular mass

 M_v

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^{a+1})}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^a)} \right]^{1/a} \quad \dots\dots\dots (4)$$

4 普适校正法原理

本部分的试验步骤与 GB/T 36214.1、GB/T 36214.3、GB/T 36214.4 是相同的,其中,各洗脱时间对应的分子量 M_i 是基于普适校正法计算得到的。理论上,该方法得到的平均分子量和分子量分布等于或接近其绝对值。

理论上,聚合物在溶液中的尺寸,流体力学体积 V_h 正比于特性黏数 $[\eta]$ 与分子量 M 的乘积,如式(5)所示:

$$[\eta] \propto V_h/M \rightarrow [\eta]M \propto V_h \quad \dots\dots\dots (5)$$

SEC 方法中,在不考虑化学结构、支化度、组成或立构规整性的情况下许多无规线团聚合物都符合同样的规律:在一定的试验条件下,包括色谱柱、溶剂、及温度等,聚合物的保留时间正比于特性黏数 $[\eta]$ 与分子量 M 的乘积。这样, $[\eta]M$ 的对数与洗脱时间之间的关系曲线被称为“普适校正曲线”,用普适校正曲线测定平均分子量和分子量分布的 SEC 技术称为“普适校正法”。

第一步,用窄分子量分布的聚合物标样和马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式得到普适校正曲线中保留时间 t 与 $[\eta]M$ 对数的关系。马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式见式(6):

$$[\eta] = K_s M_s^{a_s} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中,下标“s”是指聚合物标样。

其中 $[\eta]_s$ 也可以直接测定。

第二步,用普适校正曲线和马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式计算聚合物样品的各个保留时间 t_i 对应的分子量 M_i :

$$[\eta] = KM^\alpha \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$[\eta]_{s,i} M_{s,i} = [\eta]_i M_i = KM_i^{\alpha+1} \quad \dots\dots\dots (8)$$

其中 $[\eta]$ 也可以直接测定。

第三步,用9.2、9.3、9.4中给出的公式通过各保留时间对应的分子量 M_i 和峰高 H_i 计算得到平均分子量和分子量分布。

更多关于普适校正曲线和基于普适校正理论的传统校正曲线应用的信息,参见9.1和A.2.1。

更多关于特性黏数 $[\eta]$ 的信息,参见A.2.2。

数种聚合物的马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式的 K 、 α 值参见附录B。

5 试剂

见GB/T 36214.1—2018第5章。

6 仪器

见GB/T 36214.1—2018第6章。

7 步骤

见GB/T 36214.1—2018第7章。

8 数据采集和处理

见GB/T 36214.1—2018第8章。

9 结果表示

9.1 普适校正曲线的建立

通过一组聚合物标样的 $\lg([\eta], M_s)$ 对洗脱时间作图得到普适校正曲线。每个聚合物标样的 $[\eta]$ 的值可通过马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式计算得到或在一定的洗脱条件下直接测定。

商品化聚合物标样的分子量信息,参见GB/T 36214.1—2018的附录B。

通常用含有洗脱时间 t 的3阶多项式表示普适校正曲线。更高次幂项的增加可能会提高曲线的拟合度。

$$\lg([\eta], M_s) = A_0 + A_1 t \quad \dots\dots\dots (9)$$

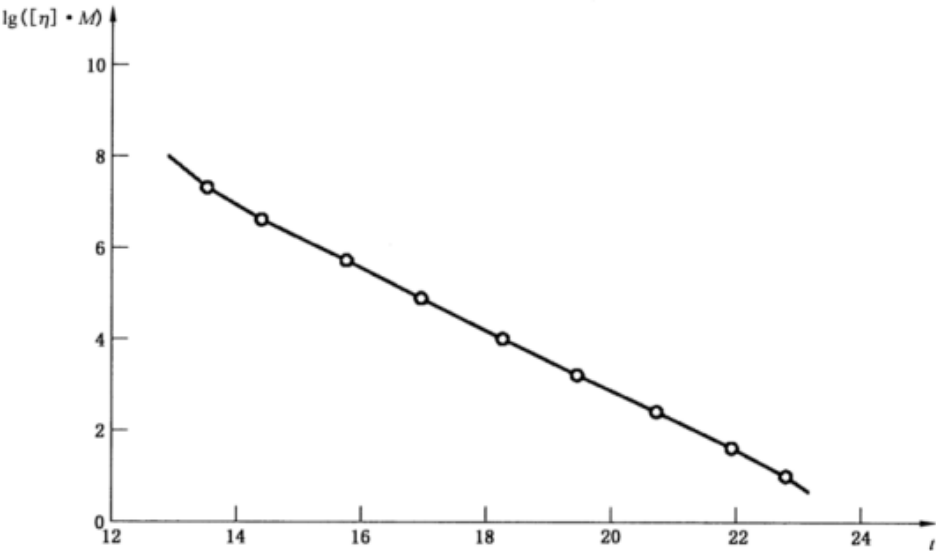
$$\lg([\eta], M_s) = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$[\eta]$ ——洗脱时间为 t 的聚合物标样的特性黏数;

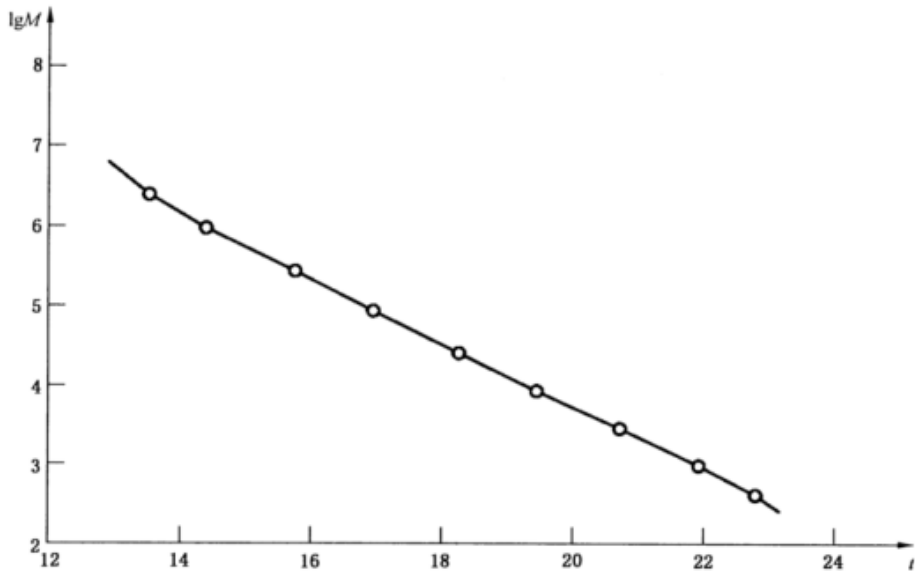
M_s ——洗脱时间为 t 的聚合物标样的分子量；
 A_0, A_1, A_2, A_3 ——系数；
 t ——洗脱时间。

普适校正曲线的实例见图 1。其中洗脱时间可以换成洗脱体积 V_e ($V_e = t \times Q$, Q 为流速)。
建立在普适校正原理上的传统校正曲线的应用,参见 A.2.1 和图 2。



说明：
 t ——洗脱时间 (min)。

图 1 普适校正曲线



说明：
 t ——洗脱时间 (min)；
 $\lg M$ ——分子量对数。

图 2 聚合物样品的传统校正曲线

[用式(A.4)或式(A.6)计算得到聚合物的分子量 M]

9.2 平均分子量的计算

洗脱时间 t_i 对应的聚合物样品分子量 M_i 是用洗脱时间 t_i 对应的 $[\eta]_{s,i}M_{s,i}$ 和马克-豪温克-樱田 (Mark-Houwink-Sakurada) 公式中的 K 、 α 或聚合物样品的特性黏数 $[\eta]$ 计算得到的, 见式(13)。

$$[\eta] = KM^\alpha \text{ (聚合物样品)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$[\eta]_{s,i}M_{s,i} = [\eta]_i M_i = KM_i^{\alpha+1} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$M_i = ([\eta]_{s,i}M_{s,i}/K)^{1/(\alpha+1)} = ([\eta]_{s,i}M_{s,i}) / [\eta]_i \quad \dots\dots\dots (13)$$

用 GB/T 36214.1—2018 中 8.3.1 和 8.3.2 确定基线和计算范围后的测试样品色谱图, 计算洗脱时间 t_i 对应的信号强度 H_i 。

按照式(14)~式(18)用 M_i 和 H_i 计算聚合物的平均分子量和分子量分布:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n (H_i/M_i)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^\alpha)}{\sum_{i=1}^n H_i} \right]^{1/\alpha} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$P(\text{多分散指数}) = M_w/M_n \quad \dots\dots\dots (18)$$

9.3 分子量微分分布曲线

通过 $dW_i/d(\lg M_i)$ 对 $\lg M_i$ 作图得到分子量微分分布曲线。 W_i 按下列公式计算:

$$\Delta W_i = \frac{H_i}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$w_i = \Delta W_i \times \frac{1}{I} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{dW_i}{d(\lg M_i)} = -w_i \times \frac{dt_i}{d(\lg M_i)} \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中: I 是数据采集时间间隔, 单位为分钟。

如果样品包含分子量小于 1 000 的组分, 在 M_{1000} 对应的点画一条垂直边界线。

9.4 分子量积分分布曲线

质量分数 C_i 对 $\lg M_i$ 作图得到分子量积分分布曲线, C_i 按下列公式计算:

$$C_i = \sum_{j=1}^i (\Delta W_{j-1} + \Delta W_j) / 2 \quad \dots\dots\dots (22)$$

10 精密度

由于聚合物样品校正曲线的斜率几乎等于聚合物标样校正曲线的斜率,该测试方法的精密度应与 GB/T 36214.3 和 GB/T 36214.4 中第 10 章给出的精密度相同或接近。

11 试验报告

11.1 总则

见 GB/T 36214.1—2018 的 11.1。

11.2 仪器和测量参数

见 GB/T 36214.1—2018 的 11.2。

11.3 系统校正

11.3.1 分子量标样信息

见 GB/T 36214.1—2018 的 11.3。

11.3.2 校正曲线

普适校正曲线,如果可能还需要提供由普适校正曲线得到的传统校正曲线。

11.4 结果

见 GB/T 36214.1—2018 的 11.5。

附 录 A
(资料性附录)
补 充 信 息

A.1 方法的应用(见第 1 章)

1967 年 Benoit 等将普适校正法引入 SEC 中。这一方法是建立在普适校正值 $[\eta]M$ 与流体力学体积相关的概念上的。在 SEC 试验中,当用 $\lg([\eta]M)$ 对洗脱时间 t 或洗脱体积 V 作图时,许多无规线团聚合物的结果都显示同样的曲线,即普适校正曲线。因此,当用窄分子量分布标样如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯标样建立普适校正曲线,就可以按照马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式计算聚合物样品相对分子量和分子量分布。

如果聚合物样品与色谱柱填料之间有任何相互作用,该方法得到的测试结果就可能有误差。并且,如果存在长支链在整个分子量估算范围或 K 、 α 不是常数的情况下,测试结果也是不可靠的。即使在上述情况下,测试结果仍可能的有良好的重复性。测试者需要确定该方法是否适用于样品,还是需要使用黏度计或光散射仪与 SEC 联用进行测试,或者先用 SEC 将样品分级然后测定各级份的特性黏数和分子量。

SEC 应用范围的进一步说明,参见 GB/T 36214.1—2018 的附录 A。

A.2 普适校正原理(见第 4 章)

A.2.1 校正曲线

在普适校正法中,需要建立 $\lg([\eta]_s M_s)$ 对 t 的做图得到普适校正曲线用来计算分子量,这里 $[\eta]_s$ 、 M_s 、 t 分别表示特性黏数、分子量和洗脱时间。

也可以用 $\lg M$ 对 t 作图得到传统校正曲线用于分子量计算,其中 M 按照式(A.4)计算得到。特性黏数和分子量之间的关系如马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式所示:

聚合物标样:

$$[\eta]_s = K_s M_s^{\alpha_s} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

聚合物样品:

$$[\eta] = K M^{\alpha} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

当洗脱时间相同时:

$$[\eta]_s M_s = [\eta] M \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

因此

$$\lg M = \frac{1}{\alpha + 1} \lg \left(\frac{K_s}{K} \right) + \frac{1 + \alpha_s}{1 + \alpha} \lg M_s \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

M_s 、 M 分别为聚合物标样和样品的分子量;

$[\eta]_s$ 、 $[\eta]$ 分别为聚合物标样和样品的特性黏数;

K_s 、 K 分别为聚合物标样和样品的马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式常数;

α_s 、 α 分别为式(A.1)、式(A.2)中的指数。

此外,式(A.6)可以用来得到更加精确的校正曲线,该曲线包含聚合物样品与溶剂间相互作用对特性黏数 $[\eta]$ 的影响因子。

$$M_s [\eta]_s / f(\epsilon_s) = M [\eta] / f(\epsilon) \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

其中:

$$f(\epsilon) = 1 - 2.63\epsilon + 2.86\epsilon^2$$

$$\epsilon = (2\alpha - 1) / 3$$

α_s 为式(A.1)中的指数;

$$f(e) = 1 - 2.63e + 2.86e^2$$

$$e = (2\alpha - 1) / 3$$

α 为式(A.2)的指数。

$$\lg M = \frac{1}{1+\alpha} \lg \left[\frac{K_s f(\epsilon)}{K f(\epsilon_s)} \right] + \frac{1+\alpha_s}{1+\alpha} \lg M_s \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

A.2.2 特性黏数

如第4章所指出的,在普适校正法的应用中,分子量 M 与特性黏数 $[\eta]$ 之间的关系是基础。

特性黏数 $[\eta]$ 定义如下:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

或

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_{rel} / c) \quad \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

η_{rel} ——相对黏度,定义为溶液黏度除以溶剂黏度;

η_{sp} ——增比黏度,定义为 $\eta_{rel} - 1$;

c ——聚合物溶液浓度。

试验上, $[\eta]$ 是多个浓度的 η_{rel} 、 η_{sp} 试验数据外推到浓度为 0 的值。

A.3 普适校正曲线的建立(见 9.1)

除了 9.1 中的普适校正曲线,也可以建立基于普适校正原理的传统校正曲线。聚合物样品的分子量按式(A.4)或式(A.6)计算。

普适校正曲线多用含有 t^3 的多项式表达。更高次幂项的增加有可能改善校正曲线的拟合度。

$$\lg M = A_0 + A_1 t \quad \dots\dots\dots (A.9)$$

$$\lg M = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 \quad \dots\dots\dots (A.10)$$

式中:

M ——洗脱时间为 t 的聚合物样品分子量;

A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 ——系数;

t ——洗脱时间。

基于普适校正原理的传统校正曲线实例见图 2。

附录 B

(资料性附录)

马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式中的 K, α

《聚合物手册》《体积排除色谱法》等文献中提供了马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式, $[\eta] = KM^a$, 中的 K, α 值, 示例见表 B.1。

表 B.1 马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)公式中 K, α 的示例

聚合物	溶剂	温度/℃	$K \times 10^2 / (\text{cm}^3/\text{g})$	α	文献
聚苯乙烯	四氢呋喃	25	1.4	0.70	[5]
聚苯乙烯	氯仿	30	0.49	0.796	[6]
聚苯乙烯	邻-二氯苯	135	1.38	0.70	[7]
聚苯乙烯	1,2,4-三氯苯	135	1.21	0.707	[8]
聚甲基丙烯酸甲酯	四氢呋喃	25	1.28	0.69	[9]
聚甲基丙烯酸甲酯	四氢呋喃	23	0.93	0.69	[10]
聚乙烯	邻-二氯苯	135	4.77	0.70	[11]
聚乙烯	1,2,4-三氯苯	135	4.06	0.725	[12]
聚丙烯	1,2,4-三氯苯	135	1.37	0.75	[8]
聚丙烯	邻-二氯苯	135	1.30	0.78	[13]
聚氯乙烯	四氢呋喃	25	1.63	0.766	[14]
聚醋酸乙烯	四氢呋喃	25	3.5	0.63	[15]
聚碳酸酯	四氢呋喃	25	4.9	0.67	[16]
聚异戊二烯	四氢呋喃	25	1.77	0.735	[17]
聚二甲基硅氧烷	氯仿	30	0.54	0.77	[6]

参 考 文 献

- [1] GRUBISIC, Z., REMPP, P., BENOIT, H. *Polymer Letters*, p.753 (1967)
 - [2] PTITSYN, O.B., EIZNER, Y.E. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 4, p.1020 (1960)
 - [3] *Polymer Handbook*, edited by J.Brandrup, E.H.Immergut and E.A.Grulke, John Wiley & Sons (1999)
 - [4] MORI, S., BARTH, H.G. *Size Exclusion Chromatography*, Springer (1999)
 - [5] STRAZIELLE, C., BENOIT, H., VOGL, O. *Eur. Polym. J.*, 14, p.331 (1978)
 - [6] DAWKINS, J. V. J. *Macromol. Sci. Phys.*, B2, p.623 (1968)
 - [7] DAWKINS, J. V., MADDOCK, J. W., COUPE, D. J. J. *Polym. Sci.*, Part A-2, 8, p.1803 (1970)
 - [8] COLL, H., GILDING, D. K. J. *Polym. Sci.*, Part A-2, 8, p.89 (1970)
 - [9] RUDIN, A., HOEGY, H. L. W. J. *Polym. Sci.*, Part A-1, 10, p.217 (1972)
 - [10] GRUBISIC, Z., REMPP, P., BENOIT, H. J. *Polym. Sci.*, Part B-5, p.753 (1967)
 - [11] TROTH, H. G. 5th International Seminar for GPC (1968)
 - [12] SCHOLTE, Th. G., MEIJERINK, N. L. J., SCHOFFELEERS, H. M., BRANDS, A. M. G. J. *Appl. Polym. Sci.*, 29, pp.3763-3782 (1984)
 - [13] YAU, W. W., KIRKLAND, J. J., BLY, D. D. *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, p.252 (1979)
 - [14] PROVDER, T., ROSEN, E. M. *Separ. Sci.*, 5, p.437 (1970)
 - [15] GOEDHAR, D., OPSHOOR, A. J. *Polym. Sci.*, Part A-2, 8, p.1227 (1970)
 - [16] MOORE, W. R., UDDIN, M. *Eur. Polym. J.*, 5, p.185 (1969)
 - [17] KRAUS, C., STACY, C. J. J. *Polym. Sci.*, Part A-2, 10, 657 (1972)
-