

体积排斥色谱法测定聚苯乙烯标准 样品的平均分子量及分子量分布

UDC 678.746
.22-1(086
.6)
GB/T 6599-86

**Determination of molecular weight averages
and molecular weight distribution of polystyrene
standards by steric exclusion chromatography**

本标准规定了用体积排斥色谱法 (SEC) 测定聚苯乙烯标准样品的分子量及分子量分布的方法。适用的分子量范围为 $2 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

本方法也可作为其他高聚物体系的通用方法。用于不同类型的高聚物时, 溶剂和柱填料体系等应另作规定。

1 原理

体积排斥色谱法是利用聚合物溶液通过填充有特种多孔性填料的柱子, 在柱子上按照分子尺寸大小进行分离并自动检测其浓度的方法。被测样品的分子量和分子量分布等参数, 可以由其 SEC 谱图根据由已知分子量的聚苯乙烯标样得到的标定曲线求得。分子量分布用多分散系数来表征。

2 试剂

四氢呋喃 (THF), 分析纯。使用前应用粒状的氢氧化钠或氢氧化钾干燥, 重新蒸馏。
为确保操作过程中溶剂的均一, 应有足够供多天实验的数量, 保存于干燥避光处。

3 仪器

3.1 体积排斥色谱仪

仪器的基本组成是溶剂贮槽、恒流泵、进样系统、填充柱和浓度检测器。

3.1.1 溶剂贮槽

溶剂贮槽应能耐受四氢呋喃的腐蚀, 其容积须满足一周的实验用量。贮槽应能防尘、防潮、避光。连接泵的导管应有过滤装置, 确保无任何悬浮粒子入泵。

3.1.2 恒流泵

流量稳定性为 $\pm 1\%$ 。

3.1.3 进样系统

在操作过程中无泄漏和样品残存, 确保进样重复性。

3.1.4 填充柱

3.1.4.1 柱填料

可采用经过去极性处理的无机胶和有机胶作柱填料, 常规粒度和微粒的凝胶均可。

3.1.4.2 柱分离范围

柱分离范围应对所测聚苯乙烯样品的全部分子量分布范围有效。填充组合柱的连接以最小到最大孔容依次排列为宜, 也可等效混合。

3.1.4.3 柱效

柱效在测试条件下标定: 苯或邻二氯苯作标定样品, 塔板数 N 按式 (1)、式 (2) 计算:

$$N = 16 \left(\frac{V_R}{W} \right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$N = 5.54 \left(\frac{V_R}{W_{\frac{1}{2}}} \right)^2 \dots\dots\dots (2)$$

式中： V_R ——色谱峰顶的淋出体积；

W ——色谱峰底宽；

$W_{\frac{1}{2}}$ ——色谱峰半高宽。

3.1.4.4 柱分辨率

用分子量至少相差一个数量级的两个聚苯乙烯标准样品 (M_1, M_2) 标定, 由式 (3) 计算 $R_{1,2}$:

$$R_{1,2} = 3 \left[\frac{V_{R_1} - V_{R_2}}{W_1 + W_2} \right] \frac{1}{\lg(M_2/M_1)} \dots\dots\dots (3)$$

式中： $R_{1,2}$ ——分辨率；

W_1 ——聚苯乙烯标样 (M_1) 的色谱峰底宽；

W_2 ——聚苯乙烯标样 (M_2) 的色谱峰底宽。

3.1.5 检测器

a. 体积检测器的体积分割误差必须小于或等于 $\pm 1\%$ 。

b. 浓度检测器有示差折光和紫外吸收两种, 其灵敏度分别为 5×10^{-7} 折光指数单位 (RIU) 和 2×10^{-4} 紫外吸收单位 (ODU); 基线飘移分别小于 1×10^{-6} (RIU $\cdot h^{-1}$) 和 4×10^{-4} (ODU $\cdot h^{-1}$)。

3.1.6 记录仪

高信噪比, 线性记录仪, 纸速不稳定性小于 1% 。

4 样品制备

4.1 溶液制备

样品在室温下溶于当时从贮槽抽出的四氢呋喃中, 必须完全溶解。对高分子量样品应避免激烈振荡, 以免降解。进样前应过滤样品溶液。

4.2 样品浓度

任何SEC柱都有一定的负载量, 检测器也只能在一定的浓度范围内线性响应。SEC测定分子量分布一般不需要准确的样品浓度, 但对于高分子量试样, 浓度高时, 柱中会产生不均匀流动, 影响峰的淋出体积。因此, 最好用原浓度的一半重新进样一次, 以确定色谱图的位置是否重复, 若有变化, 应以低浓度重复进样, 直至色谱图的位置不变。

5 仪器准备

5.1 流速

每日和每次开机都应标定流速, 其值必须与作标定曲线时的流速相等。

本标准指定的流速为 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

5.2 基线

实验时, 基线飘移 3 h 内不得超过记录纸满标度的 5% 。

6 测试步骤

6.1 进样

用淋洗剂四氢呋喃洗净注射器, 进样时不允许带有气泡。在进样的同时记录体积或时间, 并在谱图上注明。

6.2 记录