

ICS 13.300
A 80



中华人民共和国国家标准

GB/T 21864—2008

GB/T 21864—2008

聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的 检测标准方法 高效体积排阻色谱法

Standard test method for molecular weight averages and
molecular weight distribution of polystyrene—
High performance size-exclusion chromatography

中华人民共和国
国家标准
聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的
检测标准方法 高效体积排阻色谱法
GB/T 21864—2008

*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 37 千字
2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

*
书号: 155066·1-32619 定价 20.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 21864—2008

2008-05-12 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

附录 B
(规范性附录)

重量微分分布和累积分子量分布函数

B.1 重量微分分布的分子量 $f_w(M)$ 的定义是分子量密度和分子量频率分布。聚合物重量分数是 $f_w(M)dM$ 在分子量 M 到 $(M+dM)$ 的间隔, 或 $F_w(\lg M)d\lg M$ 从 $\lg M$ 到 $(\lg M+d\lg M)$ 的间隔, 所以:

$$f_w(M)dM = f_w(M)2.303M d\lg M = F_w(\lg M)d\lg M \quad \dots\dots\dots(B.1)$$

B.1.1 进一步, 分子量分数积分所有分子量等于 1, 为:

$$\int_0^\infty f_w(M)dM = \int_0^\infty F_w(\lg M)d\lg M = 1 \quad \dots\dots\dots(B.2)$$

B.1.2 对于质量检测器非标准检测器信号 $H(V)$ 给出式(B.3):

$$H(V) = \infty C(V) \quad \dots\dots\dots(B.3)$$

式中 $C(V)$ 是在保留体积每单位体积洗脱的溶质质量浓度, V 是检测器响应因子。标准检测器信号 $H_N(V)$ 等于其原始色谱, 在洗脱体积范围 V 到 $V+dV$ 的溶质的重量分数给出式(B.4):

$$\frac{C(V)dV}{\int_0^\infty C(V)dV} = \frac{H(V)dV}{\int_0^\infty H(V)dV} = H_N(V)dV \quad \dots\dots\dots(B.4)$$

B.1.3 积分面积应可计算均匀或非均匀洗脱体积间隔 ΔV , 使用梯形法则:

$$\int_0^\infty H(V)dV = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{H_i + H_{i+1}}{2} \right) \cdot \Delta V_i \quad \dots\dots\dots(B.5)$$

式中:

$$\Delta V_i = V_{i+1} - V_i$$

从式(B.2)和式(B.4)的同一性:

$$\int_0^\infty f_w(M)dM = \int_0^\infty H_N(V)dV \quad \dots\dots\dots(B.6)$$

重量微分分布函数见式(B.7):

$$f_w(M) = \frac{-H_N(V)}{2.303M(d\lg M/dV)} \quad \dots\dots\dots(B.7)$$

和

$$F_w(\lg M) = \frac{-H_N(V)}{(d\lg M/dV)} \quad \dots\dots\dots(B.8)$$

B.1.4 式(B.7)和式(B.8)的导数得出分析微分校正曲线。例如, 如果一个多项式适合校正点:

$$\lg M = a + b \cdot V + c \cdot V^2 + f \cdot V^3 \quad \dots\dots\dots(B.9)$$

式中 a, b, c 和 f 是常数, 然后导数被代进式(B.7)和式(B.8):

$$d\lg M/dV = b + 2c \cdot V + 3f \cdot V^2 \quad \dots\dots\dots(B.10)$$

B.2 使用有限的不同数学等式近似积分应避免因曲线非线性部分造成的不准确。同时提示建议在拟和多项式时研究多项式如何外推至校正曲线起始和最终点之外的区域。曲线拟和程序应给出合理外推方法。尽管并不总是可能的, 最好的方法是仅在校正数据范围内工作, 不依靠任何外推法。下面累积分子量分布函数从式(B.4)形成, 代表在洗脱体积范围 V_a 到 V 范围内的溶质重量分数, 或分子量重量范围 M_a 到 M :

$$W(M) = 1 - \int_{V_a}^V H_N(V)dV \quad \dots\dots\dots(B.11)$$

重量分数低于或等于式(B.12)给出的 M_i :

前 言

本标准等同采用美国材料与试验协会标准 ASTM D 5296:2005《聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的检测标准方法 高效体积排阻色谱法》(英文版), 其有关的技术内容与上述方法完全一致。

本标准附录 B 为规范性附录、附录 A 为资料性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准负责起草单位: 中国检验检疫科学研究院、中化化工标准化研究所。

本标准主要起草人: 于文莲、陈会明、王军兵、周新、郝楠、梅建、王晓兵、王立峰、孙鑫、王峥。

本标准为首次发布。

表 A.1 (续)

1	V/mL	M/(g·mol ⁻¹)	A _i	$\sum_{i=1}^l A_i$	W _i	F _w (lgM _i)
31	23.49	223 300	13 711	199 705	0.559 5	0.994 0
32	23.64	208 200	13 565	213 270	0.529 6	0.988 8
33	23.79	194 300	13 541	226 811	0.499 7	0.990 4
34	23.94	181 200	13 353	240 164	0.470 2	0.969 0
35	24.09	168 900	13 104	253 268	0.441 3	0.951 8
36	24.24	157 600	12 867	266 135	0.413 0	0.935 2
37	24.39	146 900	11 852	277 987	0.386 8	0.858 1
38	24.54	136 900	12 277	290 264	0.359 7	0.883 7
39	24.69	127 500	11 932	302 196	0.333 4	0.852 8
40	24.84	118 800	11 500	313 696	0.308 0	0.824 6
41	24.99	110 700	11 163	324 859	0.283 4	0.796 3
42	25.14	103 000	10 684	335 543	0.259 9	0.755 8
43	25.29	95 890	10 248	345 791	0.237 2	0.722 6
44	25.44	89 210	9 803	355 594	0.215 6	0.685 8
45	25.59	82 930	9 351	364 945	0.195 0	0.650 6
46	25.74	77 090	8 869	373 814	0.175 4	0.612 1
47	25.89	71 580	8 278	382 092	0.157 2	0.565 0
48	26.04	66 430	7 753	389 845	0.140 1	0.527 6
49	26.19	61 660	7 306	397 151	0.124 0	0.492 8
50	26.34	57 140	6 728	403 879	0.109 1	0.449 1
51	26.49	52 950	6 191	410 070	0.095 5	0.410 2
52	26.64	49 020	5 709	415 779	0.082 9	0.369 0
53	26.79	45 250	5 189	420 968	0.071 4	0.336 0
54	26.94	41 900	4 704	425 672	0.061 0	0.305 3
55	27.09	38 700	4 171	329 843	0.051 8	0.264 7
56	27.24	35 700	3 681	433 524	0.043 7	0.231 2
57	27.39	32 920	3286	436 810	0.036 5	0.204 0
58	27.54	30 320	2 913	439 723	0.030 0	0.178 8
59	27.69	27 900	2 525	442 248	0.024 5	0.153 1
60	27.84	25 640	2 178	444 426	0.019 7	0.129 7
61	27.99	23 520	1 905	446 331	0.015 5	0.112 2
62	28.14	21 580	1 562	447 893	0.012 0	0.091 1
63	28.29	19 760	1 313	449 206	0.009 1	0.075 4
64	28.44	18 080	1 148	450 354	0.006 6	0.065 1

聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的 检测标准方法 高效体积排阻色谱法

1 范围

1.1 本标准规定了用高效体积排阻色谱法(HPSEC)测定线性可溶性聚苯乙烯平均分子量(M_w)和分子量分布的方法。本方法不是绝对的方法,要求使用市售窄分子量分布聚苯乙烯标准物质进行校正。本标准适用于含有分子量组分的淋洗体积,在聚苯乙烯标准物质确定的范围内的样品测定(分子量一般在 $2\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\sim 2\ 000\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

1.2 HPSEC不同于传统尺寸排阻色谱 SEC(参考凝胶渗透色谱 GPC),每米塔板数是 SEC 的 10 倍(见 ASTM D 883 和 ASTM D 3016)。HPSEC 系统由低体积液相色谱部件组成,色谱柱填充小的微孔颗粒($3\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$)。高效液相色谱仪器和自动数据处理系统用于数据采集和处理。

1.3 本标准使用国际单位制单位。

1.4 本标准未给出所有相关的安全性,如果有其他的安全性也应结合使用。本标准的使用者有责任建立安全和健康守则,在操作期间测试规定应用限制。第 9 章规定了特定的预防措施。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,但是鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ASTM D 691 测定试验方法精密性进行实验室间研究的标准规范

ASTM D 883 塑料术语定义

ASTM D 2857 聚合物稀释溶液黏度的测定方法

ASTM D 3016 液相排阻色谱法术语及其相互关系使用标准规范

ASTM E 685 液相色谱法用固定波长光度探测装置试验的标准实施规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

定义 Definition

本标准使用塑料技术术语见 ASTM 883。

4 方法概要

4.1 本方法为在聚苯乙烯样品稀释溶液注入含有同样溶剂的流动相。流动相将聚合物载入和通过色谱柱(或系列色谱柱),柱填料可使用微粒、半刚性有机凝胶、刚性固体、多孔填料,按照聚合物分子大小顺序分离。自进样开始检测器持续监测从柱中出来的淋洗体积(时间),从柱中流出分子按照尺寸分离,并按照其浓度分离的分子量被检测和记录。通过校正曲线,淋洗体积(时间)可以转为分子量,样品的各种分子量参数可由分子量/浓度数据计算得出。

5 意义和范围

5.1 一般应用

分子量(M_w)和分子量分布(M_wD)是聚合物样品的性能参数,在性能研究中广泛使用。例如:观察