

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4183—2015

聚烯烃相对分子量和分子量分布的测定 高温凝胶渗透色谱法

Determination of relative molecular weight and molecular weight distribution of
polyolefins—High temperature gel permeation chromatography method

2015-05-26 发布

2016-01-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准采用 ASTM D 6474—1999(2006)《聚烯烃分子量分布和均分子量测试方法 高温凝胶渗透色谱法》的技术路线。

本标准与 ASTM D 6474—1999(2006)相比做了下列修改：

- 本标准第 1 章、第 2 章对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的第 1 章、第 2 章。
- 删除 ASTM D 6474-1999(2006)的第 3 章、第 5 章、第 9 章、第 10 章、第 17 章、第 18 章和第 19 章。
- 本标准第 3 章对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的第 4 章。
- 本标准第 4 章增加 4.5、4.1、4.2、4.6、4.7 分别对应与 ASTM D 6474-1999(2006)的 8.1、8.2、12.2、12.1、4.3 和 4.4 对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的 8.3。
- 本标准第 5 章增加了 5.2、5.1.1 对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的第 7 章。
- 本标准 5.1.2 对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的第 13 章。
- 本标准增加了 5.1.3 凝胶渗透色谱仪工作条件。
- 本标准第 6 章对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的第 14 章。
- 本标准 7.1 对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的 15.2 和 12.3。
- 本标准增加 7.2。
- 本标准 7.3、7.4 分别对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的 15.3、15.6。
- 本标准第 8 章对应于 ASTM D 6474-1999(2006)的第 16 章。
- 本标准增加第 9 章。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：吴晓红、缪文彬、周韵、陈相、朱洪坤、陶海华。

聚烯烃相对分子量和分子量分布的测定

高温凝胶渗透色谱法

1 范围

本标准规定了聚乙烯和聚丙烯的相对分子量和分子量分布的凝胶渗透色谱测定方法。

本标准适用于聚乙烯和聚丙烯的相对分子量和分子量分布的测定。

本标准不适用于高压低密度聚乙烯的相对分子量和分子量分布的测定。

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 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(ASTM D 5296:2005, Standard test method for molecular weight averages and molecular Weight distribution of polystyrene—High performance size-exclusion chromatography, IDT)

3 方法概要

溶解于溶剂的聚烯烃样品注入填有固体基质的色谱柱,按照溶液中聚合物分子大小顺序分离。当分子从色谱柱淋洗出来时根据其浓度检测和记录分离的分子量。通过校正曲线,保留时间可以转换为分子量。均分子量和分子量分布由分子量浓度数据计算得出。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯。

4.1 1,2,4-三氯苯。

4.2 聚苯乙烯标准品:已知分子量的窄分子量分布($M_w/M_n < 1.1$)的聚苯乙烯标准品。

4.3 甲苯。

4.4 正十六烷。

4.5 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶液(250 mg/L):称取适量的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入1,2,4-三氯苯或样品溶液制成250 mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶液。

4.6 聚合物标准溶液:配制3~5个混合标准溶液,含有3~4种基线分离的标准品、至少12种窄尺寸分布的聚苯乙烯标准品和聚烯烃标准品(如有),每种成分的质量浓度为0.01%~0.03%。标准品在室温下溶解(至多3 d)或大约150℃加热3 h~6 h溶解,聚合物标准品溶液配制后可使用1个月。稳定的聚苯乙烯溶液室温时可储存数月。

4.7 样品溶液:已称量的聚烯烃样品加入带盖子的溶剂惰性材料的自动取样管或较大体积的耐热管,聚烯烃质量浓度在0.05%~0.2%之间。添加2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶液(浓度大约为250 mg/L),盖上盖子,大约150℃加热3 h~6 h完全溶解样品。聚丙烯和高分子量聚乙烯样品完全溶解可能需加热到160℃~180℃。

注:建议磁力搅拌器搅拌、频繁人工搅动或缓慢旋转搅动加快溶解。极高的温度,延长溶解时间和超声方法的使用可能会使聚烯烃降解。不建议过滤热的聚烯烃溶液除去或识别不可见的凝胶或其他未溶材料,多数市售仪器配有或可配内置的柱前过滤器。

5 仪器与设备

5.1 凝胶渗透色谱仪

5.1.1 主要组件

配有溶剂储存器、泵、溶剂脱气装置、进样器、填充柱和溶质检测器。

5.1.2 仪器性能要求

5.1.2.1 塔板数

建议使用色谱柱制造商评估新柱子的方法。高温凝胶渗透色谱柱预计超过 10 000 塔板数/m。塔板数应定期监测,应更换不符合性能要求的柱子。塔板数也应与实验时相同的条件下测定,例如:

- a) 流动相:1,2,4-三氯苯;
- b) 温度:140 °C;
- c) 流速:1 mL/min;
- d) 实验溶质:十六烷;
- e) 浓度:不大于 0.01%;
- f) 进样体积:300 μL。

对于近似高斯分布的溶质峰,式(1)可用于计算塔板数(N)/m:

$$N/L = 16 \times \frac{1}{L} \times \left(\frac{V_r}{W} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

N ——塔板数,个;

L ——总柱长, m;

V_r ——峰淋洗体积(mL)或时间(min);

W ——峰底宽度,体积(mL)或时间(min),色谱峰两侧的拐点所作的切线在基线上的截距。

5.1.2.2 分离度

分离度(R_s)代表色谱柱的分离能力,本方法规定 R_s 值不小于 2.0。两种分子量不同且因数是 10 的两种聚合物标准品(分散性小于 1.1)进样浓度不大于 0.03% w/v ,进样量不大于 300 μL。按照式(2)计算分离度:

$$R_s = 2 \times \frac{V_{r2} - V_{r1}}{W_1 + W_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

R_s ——分离度,无量纲;

V_{r1} ——标准品 1 的峰淋洗体积(mL)或时间(min);

V_{r2} ——标准品 2 的峰淋洗体积(mL)或时间(min);

W_1 ——标准品 1 的峰底宽度;

W_2 ——标准品 2 的峰底宽度。

5.1.2.3 检测器响应

使用系列混合标准溶液定期检测信噪比的偏差。洗脱的聚合物的峰面积积分应与进样聚合物质量成比例,可进样不同浓度的相同的聚烯烃确认。

5.1.2.4 基线稳定性

漂移为在超过 1 h 测量噪声的平均斜率,如果漂移超过 2% 的最大聚合物峰信号而且没有校正情况下所获得的数据不可用。短噪声不应超过 2% 的最大聚合物信号。长噪声不应超过 5% 的最大聚合物信号。

5.1.2.5 流速

流速应定期核查。建议采用 $1\text{ mL/min} \pm 0.1\text{ mL/min}$,流速精密度应小于 0.3%。当流速变化超过 0.3%,应更换或检修泵、加装流速监测器或使用流速标志物,如空气峰或内标甲苯。

5.1.3 凝胶渗透色谱仪工作条件

使用凝胶渗透色谱仪测定样品溶液。由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出分析的通用参数。试验表明下述操作条件参数是合适的:

- a) 系统类型:PL-GPC220;
- b) 色谱柱类型:PL gel 10 μm MIXED-B 300 mm \times 7.5 mm 或相当的等效产品;
- c) 工作温度:140 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 流动相:1,2,4-三氯苯,0.45 μm 微孔滤膜过滤;
- e) 流动相流速:1 mL/min;
- f) 内标:甲苯;
- g) 进样体积:200 μL ;
- h) 聚合物样品溶液浓度:2.0 mg/mL。

5.2 磁力搅拌器

通用磁力搅拌器,或人工搅拌代替。

6 校正

6.1 校正步骤

按照 4.6 配制聚苯乙烯校正标准溶液。每 10 个级别分子量应至少使用 3 个标准溶液校正确保色谱柱校正曲线涵盖待测的分子量范围。进样前在校正标准溶液中加入内标(如使用)。所有标准品的进样体积应相同。内径 0.8 cm~1.0 cm 的色谱柱,进样体积不大于 300 μL 。直径小于 0.8 cm 的色谱柱,进样体积应更小。使用与柱加热炉温度相同的自动进样器进行进样。对于不同的聚苯乙烯标准品(和内标),检测洗脱峰的最大值和相应的淋洗体积(或时间)。

6.2 校正曲线

聚烯烃的凝胶渗透色谱校正曲线以测量峰淋洗体积(或时间),对分子量对数值作图。校正曲线通常为 s 型曲线,建议使用三次或五次多项式拟合。转换聚苯乙烯峰分子量为聚烯烃的分子量。使用式(3), K 和 α 值可通过在线黏度计或从文献中获得。

$$\log_{10} M_2 = \left\{ \frac{1}{1 + \alpha_2} \right\} \times \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) + \left\{ \frac{1 + \alpha_1}{1 + \alpha_2} \right\} \times \log_{10} M_1 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

M_2 ——聚烯烃的分子量;

M_1 ——聚苯乙烯的分子量;

α_2, K_2 ——聚烯烃的 Mark-Houwink 常数;

α_1, K_1 ——聚苯乙烯的 Mark-Houwink 常数。

140 °C 时溶解于 1,2,4-三氯苯的聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)推荐下述值:

$$K_{PS} = (19 \times 10^{-3}) \text{ mL/g} \quad \alpha_{PS} = 0.655;$$

$$K_{PE} = (39 \times 10^{-3}) \text{ mL/g} \quad \alpha_{PE} = 0.725;$$

$$\alpha_{PP} = 0.725 \quad K_{PP} = (19 \times 10^{-3}) \text{ mL/g}。$$

7 样品测定

7.1 样品溶液进样

进样前可在每个样品溶液中加入内标。进样体积应与校正时使用的体积相同。聚合物进样质量一般在 0.05 mg~0.5 mg 之间。当分子量分布较窄或分子量较大,应降低进样量。如样品进样量过大,可能影响峰淋洗体积与色谱峰形,可重新对未知样品或标准品用一半起始浓度进样,确保淋洗曲线是可重复的。如果变化较大,应按照低浓度重复进样。

7.2 样品溶液测定

按 5.1.3 提供的条件分析样品溶液。记录设定的淋洗体积区间内的面积片段或色谱峰高。从校正曲线得出淋洗体积的分子量值。

注 1:测定结果主要受线性或交联的不溶和高分子量的材料的干扰、溶解的样品和 1,2,4-三氯苯(TCB)淋洗液中抗氧化剂水平不一致以及线性低密度聚乙烯的 α -烯烃共聚单体含量较高的影响。

注 2:建议峰面积计算所用淋洗体积应落在校正曲线的标准溶液最大和最小的淋洗体积范围之间。不建议对分子量低于 500 g/mol 进行计算。采用凝胶渗透色谱议数据系统采集和处理数据。

7.3 基线检测

5.1.2.4 说明了符合要求的基线标准。如果漂移导致真实基线偏离,应放弃分析结果。

7.4 流速校正

如果凝胶渗透色谱系统使用内标校正,测量结果应用式(4)校正样品淋洗体积:

$$V_i = V'_i \times \frac{V_{is}}{V'_{is}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_i ——经校正的样品淋洗体积;

V'_i ——样品淋洗体积;

V_{is} ——校正时的内标的淋洗体积;

V'_{is} ——样品分析时的内标的淋洗体积。

8 结果计算

8.1 相对分子量计算

用式(5)计算数均分子量(M_n)、式(6)计算重均分子量(M_w)和式(7)计算 z 均分子量(M_z):

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i / M_i} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

M_n ——数均分子量;

M_w ——重均分子量;

M_z —— z 均分子量;

H_i ——保留体积 V_i 的基线到检测信号的高度;

M_i ——保留体积 V_i 时聚合物分子量;

n ——数据点个数。

8.2 分子量分布/累积重量分数分布

计算累积分布使用标准数字积分程序积分不同淋洗体积(分子量),通过合并不同淋洗体积即不同分子量的色谱图计算累积分布,标准数字积分程序即矩形近似,然后上述面积除以色谱峰总面积,此面积比率是累积重量分数 W_i 并等于聚合物重量分数,其保留体积大于 V_i ,分子量低于 M_i 。

8.3 分子量分布/微分分子量分布

通过绘制 $\Delta W / \Delta(\log_{10} M)$ 与 $\lg M$ 的曲线获得微分分子量分布。使用不同高温凝胶渗透色谱系统分析同样品,以微分分布函数对分子量对数值作图应是相同的。微分分子量分布和累积分子量分布的公式见 GB/T 21864—2008。

9 精密度

在重复性条件下,相对分子量相对标准偏差不超过 10%。