



中华人民共和国国家标准

GB/T 36214—XXXX/ISO 16014-2:2019

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

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

(ISO 16014-2:2019, IDT)

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 36214.2-2018《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2部分：普适校正法》，与GB/T 36214.2-2018相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 删除了9.1中传统校正曲线图。

本文件等同采用ISO 16064-2《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》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国塑料标准化技术委员会（SAC/TC 15）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件于2018年首次发布，本次为第一次修订。

引 言

GB/T 36214.2—XXXX《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》规定使用体积排除色谱法(SEC)测定聚合物平均分子量和分子量分布的一般要求。GB/T 36214拟由以下五个部分组成：

- 第1部分：通则。目的在于规定测试聚合物的平均分子量和分子量分布的一般原则；
- 第2部分：普适校正法。目的在于给出采用普适校正法测试聚合物平均分子量和分子量分布的方法；
- 第3部分：低温法。目的在于给出采用低温法测试聚合物平均分子量和分子量分布的方法；
- 第4部分：高温法。目的在于给出采用高温法测试聚合物平均分子量和分子量分布的方法；
- 第5部分：光散射法。目的在于给出采用光散射法测试聚合物平均分子量和分子量分布的方法。

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

本文件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：如 GB/T 36214.1 所述，本测试方法是一种相对法。但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，见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本部分的应用是必不可少的。注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本部分。不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本部分。

GB/T 2035 塑料 术语（GB/T 2035—2024, ISO 472:2013, NEQ）

GB/T 36214.1 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（GB/T 36214.2—XXXX, ISO 16014-1:2019, MOD）

GB/T 36214.3 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（GB/T 36214.3—XXXX, ISO 16014-3:2019, MOD）

GB/T 36214.4 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（GB/T 36214.4—XXXX, ISO 16014-4:2019, MOD）

3 术语和定义

GB/T 2035和GB/T 36214.1中界定的术语和定义适用于本文件。

4 普适校正法原理

本文件的SEC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。

根据普适校正理论，聚合物在溶液中的尺寸，即流体力学体积 V_h 正比于特性黏数 $[\eta]$ 与分子量 M 的乘积，如公式（1）所示：

$$[\eta] \propto V_h / M \rightarrow [\eta]M \propto V_h \cdots \cdots \cdots (1)$$

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，聚合物的保留时间正比于特性黏数 $[\eta]$ 与分子量 M 的乘积。 $[\eta]M$ 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（2）：

$$[\eta]_s = K_s M_s^{\alpha_s} \dots\dots\dots (2)$$

式中，下标“s”表示“聚合物标样”。

其中 $[\eta]_s$ 也可以直接测定。

第二步，用普适校正方程（3）和马克-豪温克-樱田（Mark-Houwink-Sakurada）公式（4）计算聚合物样品的各个保留时间 t_i 对应的分子量 M_i ：

$$[\eta] = KM^{\alpha} \dots\dots\dots (3)$$

$$[\eta]_{s,i} M_{s,i} = [\eta]_i M_i = KM_i^{\alpha+1} \dots\dots\dots (4)$$

其中 $[\eta]$ 也可以直接测定。

最后，用9.2、9.3和9.4中给出的公式通过各保留时间对应的分子量 M 和峰高 h 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，见9.1和A.2.1。

更多关于特性黏数 $[\eta]$ 的信息，见A.2.2。

几种聚合物的马克-豪温克-樱田（Mark-Houwink-Sakurada）公式中的 K 、 α 值见附录B。

5 试剂

见 GB/T 36214.1。

6 仪器

见 GB/T 36214.1。

7 步骤

见 GB/T 36214.1。

8 数据采集和处理

见 GB/T 36214.1。

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 $\lg([\eta]_s M_s)$ 对洗脱时间作图得到普适校正曲线。每个聚合物标样的 $[\eta]_s$ 的值通过马克-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。

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。见公式(5)和(6)。

$$\lg([\eta]_s M_s) = A_0 + A_1 t \cdots \cdots \cdots (5)$$

$$\lg([\eta]_s M_s) = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 \cdots \cdots \cdots (6)$$

式中:

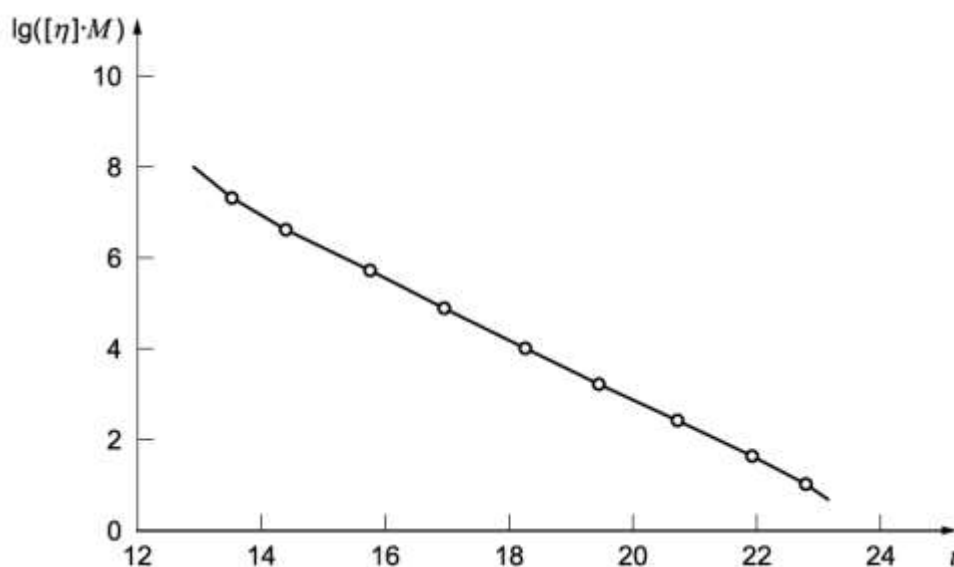
$[\eta]_s$ ——洗脱时间为 t 的聚合物标样的特性黏数;

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。

普适校正曲线的示例见图1。其中洗脱时间可以换成洗脱体积 V_e ($V_e = t \times Q$, 其中 Q 为流速)。



标引序号说明:

t ——洗脱时间, 单位为分钟 (min)。

图1 普适校正曲线

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(9)。

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

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

$$M_i = ([\eta]_{s,i} M_{s,i} / K)^{1/(\alpha+1)} = ([\eta]_{s,i} M_{s,i}) / [\eta]_i \cdots \cdots \cdots (9)$$

按照GB/T 36214.1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 。平均分子量和分子量分布可以从分子量 M_i 和信号强度 H_i 计算得到 (见GB/T 36214.1)。

9.3 分子量微分分布曲线

见GB/T 36214.1。

9.4 分子量积分分布曲线

见GB/T 36214.1。

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中给出的精密度几乎相同。

11 试验报告

11.1 总则

见GB/T 36214.1。

11.2 仪器和测量参数

见GB/T 36214.1。

11.3 系统校正

11.3.1 分子量标样信息

见GB/T 36214.1。

11.3.2 校正曲线

普适校正曲线,或者基于普适校正曲线得到的传统校正曲线。

11.4 结果

见GB/T 36214.1。

附 录 A

(资料性)

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[1]。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绝对当量分子量和分子量分布。

如果聚合物样品与色谱柱填料之间存在任何相互作用,该方法得到的测试结果就会有误差。并且,如果在测试范围内样品存在长支链或 K 、 α 不是常数的情况下,测试结果也是不可靠的。但即使在上述情况下,测试结果仍可能的有良好的重复性。测试者要确定该方法是否适用于样品,还是需要直接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,见GB/T 36214.1。

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 按照公式(A.4)计算得到,公式(A.4)由公式A.1、A.2和A.3推导得到。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:

$$\text{聚合物标样: } [\eta]_s = K_s M_s^{\alpha_s} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{聚合物样品: } [\eta] = K M^{\alpha} \quad (\text{A.2})$$

当洗脱时间相同时:

$$[\eta]_s M_s = [\eta] M \quad (\text{A.3})$$

因此

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

式中:

M_s 、 M ——聚合物标样和样品的分子量;

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

K_s 、 K ——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 ——公式(A.1)、(A.2)中的指数。

此外，公式（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。

$$M_s[\eta]_s / f(\varepsilon_s) = M[\eta] / f(\varepsilon) \quad (\text{A.5})$$

其中：

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

$$\varepsilon_s = (2\alpha_s - 1)/3$$

α_s 为公式（A.1）中的指数；

并且，

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

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

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

$$e = (2a - 1)/3$$

α 为公式（A.2）的指数。

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

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 $[\eta]$ 之间的关系是普适校正法应用的基础。特性黏数 $[\eta]$ 定义见公式（A.7）和（A.8）：

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

或

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

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。

实验上， $[\eta]$ 是多个浓度的 η_{rel} 或 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公式（A.4）或（A.6）计算。

对于基于普适校正的校准曲线的表达式，使用近似公式（A.9）或（A.10）。普适校正曲线多用高达3次项 t^3 的多项式表示。更高次幂项的增加有可能提高校正曲线的拟合度。

$$\lg M = A_0 + A_1 t \quad (\text{A.9})$$

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

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。

附 录 B

(资料性)

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》等文献中提供了马克-豪温克-樱田 (Mark-Houwink-Sakurada) 公式即 $[\eta] = KM^\alpha$ ，中的 K 、 α 值。

部分示例见表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, °C	$K \times 10^2$, cm ³ /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] PROVIDER, 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)
-