

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

THAI INDUSTRIAL STANDARD

มอก. 2250 เล่ม 2 – 2548

ISO 16014–2 : 2003

พลาสติก – การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุล
และการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้
โครมาโทกราฟีคัดขนาดโมเลกุล

เล่ม 2 : วิธีสอบเทียบสากล

PLASTICS – DETERMINATION OF AVERAGE MOLECULAR MASS AND
MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS USING SIZE–
EXCLUSION CHROMATOGRAPHY–

PART 2 : UNIVERSAL CALIBRATION METHOD

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

กระทรวงอุตสาหกรรม

ICS 83.080.01

ISBN 974–1506–62–7

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม
พลาสติก – การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุล
และการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์
โดยใช้โครมาโทกราฟีคัดขนาดโมเลกุล
เล่ม 2 : วิธีสอบเทียบสากล

มอก. 2250 เล่ม 2 — 2548

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม
กระทรวงอุตสาหกรรม ถนนพระรามที่ 6 กรุงเทพฯ 10400
โทรศัพท์ 0 2202 3300

ประกาศในราชกิจจานุเบกษา ฉบับประกาศและงานทั่วไป เล่ม 122 ตอนที่ 122ง
วันที่ 22 ธันวาคม พุทธศักราช 2548

วิธีสอบเทียบสากล เป็นเล่มหนึ่งในชุดมาตรฐานพลาสติก-การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลและการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้โครมาโทกราฟีคัตขนาดโมเลกุล จึงกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมพลาสติก – การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุล และการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้โครมาโทกราฟีคัตขนาดโมเลกุล เล่ม 2 : วิธีสอบเทียบสากล ขึ้น

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้กำหนดขึ้นโดยรับ ISO 16014-2 : 2003 Plastics-Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography-part 2 : Universal calibration method มาใช้ในระดับเหมือนกันทุกประการ (identical) โดยใช้ ISO ฉบับภาษาอังกฤษเป็นหลัก

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้กำหนดขึ้นเพื่อให้ทันกับความต้องการของผู้ใช้และจักได้แปลเป็นภาษาไทยในโอกาสอันสมควร หากมีข้อสงสัยโปรดติดต่อสอบถามที่สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

คณะกรรมการมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมได้พิจารณามาตรฐานนี้แล้ว เห็นสมควรเสนอรัฐมนตรีประกาศตาม มาตรา 15 แห่งพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม พ.ศ. 2511



ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม

ฉบับที่ 3420 (พ.ศ. 2548)

ออกตามความในพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

พ.ศ. 2511

เรื่อง กำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม
พลาสติก-การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุล
และการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์
โดยใช้โครมาโทกราฟีคัตขนาดโมเลกุล
เล่ม 2 : วิธีสอบเทียบสากล

อาศัยอำนาจตามความในมาตรา 15 แห่งพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม พ.ศ. 2511 รัฐมนตรีว่าการกระทรวงอุตสาหกรรมออกประกาศกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม พลาสติก-การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลและการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้โครมาโทกราฟีคัตขนาดโมเลกุล เล่ม 2 : วิธีสอบเทียบสากล มาตรฐานเลขที่ มอก. 2250 เล่ม 2-2548 ไว้ ดังมีรายการละเอียดต่อท้ายประกาศนี้

ประกาศ ณ วันที่ 31 สิงหาคม พ.ศ. 2548

นายสุริยะ จึงรุ่งเรืองกิจ

รัฐมนตรีว่าการกระทรวงอุตสาหกรรม

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

พลาสติก – การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุล

และการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์

โดยใช้โครมาโทกราฟีคัดขนาดโมเลกุล

เล่ม 2 : วิธีสอบเทียบสากล

บทนำ

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้กำหนดขึ้นโดยรับ ISO 16014-2 : 2003 Plastics-Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography- part 2 : Universal calibration method มาใช้ในระดับเหมือนกันทุกประการ (identical) โดยใช้ ISO ฉบับภาษาอังกฤษเป็นหลัก

ขอบข่าย

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้กำหนดการทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลและการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้โครมาโทกราฟีคัดขนาดโมเลกุล (size-exclusion chromatography, SEC) การกระจายมวลโมเลกุลคำนวณจากโค้งสอบเทียบสากลแทนโค้งสอบเทียบสัญญาณ โคงสอบเทียบสากลสัมพันธ์กับเวลาที่ใน SEC ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ (ปริมาตรอุทกพลวัต) หรือความหนืดในตัว $[\eta]$ และมวลโมเลกุล (M) พอลิเมอร์ที่แยกจำพวกเป็นแรนด์ม-คอปอลิเมอร์ (ไม่รวมถึงโครงสร้างทางเคมี ระดับของการแตกแขนง ส่วนประกอบ หรืออื่น ๆ) ได้รับการยืนยันด้วยการทดสอบตามความสัมพันธ์ดังกล่าว การสร้าง โคงสอบเทียบสากลทำได้ด้วยการพลอตค่าลอการิทึมของ $[\eta]M$ ที่แต่ละเวลาที่ใช้โค้งสอบเทียบสากลและ $[\eta]$ หรือ K และ a ในสมการ Mark-houwink-Sakurada $[\eta] = KM^a \rightarrow [\eta]M = KM^{a+1}$ เมื่อ K เป็นค่าคงที่ และ a เป็นเอกซ์โพเนนเชียล ซึ่งขึ้นอยู่กับภาวะทดสอบ วิธีตามมาตรฐานนี้จัดเป็นวิธีสัมพัทธ์ซึ่งอธิบายไว้ใน ISO 16014-1 แต่ค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลและการกระจายมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ต่างๆ คำนวณจากวิธีทดสอบที่เทียบเท่าหรือวิธีที่ได้ค่าเกือบเท่าค่าสมบูรณ์

รายชื่อเอกสารที่เกี่ยวข้องกับ ISO 16014 อยู่ใน Bibliography

เอกสารอ้างอิง

ISO 472 : 1999, Plastics–Vocabulary

ISO 16014–1 : 2003, Plastics–Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size–exclusion chromatography–Part 1 : General principles

ISO 16014–3 : 2003, Plastics–Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size–exclusion chromatography–Part 3 : Low–temperature method

ISO 16014–3 : 2003, Plastics–Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size–exclusion chromatography–Part 4 : High–temperature method

บทนิยาม

ความหมายของคำที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ใน ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 3

หลักการวิธีสอบเทียบสากล

หลักการวิธีสอบเทียบสากลในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ในข้อ ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 4

สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ในข้อ ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 5

เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ใน ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 6

การทดสอบ

การทดสอบที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ใน ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 7

การหาข้อมูล

การหาข้อมูลในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ในข้อ ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 8

การแสดงผลลัพธ์

การแสดงผลลัพธ์ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ใน ISO 16014–1 : 2003 ข้อ 9

ความเที่ยง

ความเที่ยงในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ในข้อ ISO 16014-1 : 2003 ข้อ 10

การรายงานผลทดสอบ

การรายงานผลทดสอบในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ให้เป็นไปตามที่ระบุไว้ใน ISO 16014-1 : 2003
ข้อ 11

Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography —

Part 2: Universal calibration method

1 Scope

This part of ISO 16014 specifies a method for determining the average molecular mass and the molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography (SEC). The average molecular mass and the molecular mass distribution are calculated using a universal calibration curve instead of the conventional calibration curve. The concept of the universal calibration method is based on a relationship by which the retention time in SEC depends on the size of the polymer molecule (the hydrodynamic volume) or on the product of the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the molecular mass M . Many polymers classified as random-coil polymers (regardless of their chemical structure, degree of branching, composition or tacticity) have been experimentally confirmed as following this relationship. The universal calibration curve is constructed by plotting the logarithm of $[\eta]M$ versus the elution time t or elution volume V using polymer standards such as polystyrene with narrow molecular mass distributions. The molecular mass M_i of an unknown polymer sample can then be calculated from the value of $[\eta]M$ at each retention time using the universal calibration curve and $[\eta]$ or K and a in the Mark-Houwink-Sakurada equation ($[\eta] = KM^a \rightarrow [\eta]M = KM^{a+1}$), where K is a constant and a is an exponent depending on the experimental conditions. Therefore this test method is classified as a relative method as described in ISO 16014-1, but the average molecular masses and molecular mass distributions calculated by the method are equal to, or nearly equal to, the absolute values.

A list of documents related to this part of ISO 16014 is given in the Bibliography.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 472:1999, *Plastics — Vocabulary*

ISO 16014-1:2003, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 1: General principles*

ISO 16014-3:2003, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 3: Low-temperature method*

ISO 16014-4:2003, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 4: High-temperature method*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the terms and definitions given in ISO 472 and in ISO 16014-1 apply. The definitions of the various types of average molecular mass are reproduced here for convenience.

Four types of average molecular mass are defined by the following equations, where N_i is the number of molecules of species i of molecular mass M_i and a is the exponent of the Mark-Houwink-Sakurada equation.

NOTE Although the definitions are the same as in ISO 16014-1, the values of M_i in the equations are calculated using a universal calibration curve as described in Clause 4.

3.1 number-average molecular mass

M_n

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

3.2 mass-average molecular mass

M_w

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

3.3 z-average molecular mass

M_z

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

3.4 viscosity-average molecular mass

M_v

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

4 Principle of universal calibration method

In this part of ISO 16014, the experimental SEC procedures are the same as in ISO 16014-1, ISO 16014-3 and ISO 16014-4, but the molecular mass M_i at each elution time is calculated based on the universal calibration method. According to the theory, this method provides values for the average molecular mass and the molecular mass distribution that are equal to, or nearly equal to, the absolute values.

According to theory, the size of a polymer in solution, the hydrodynamic volume V_h , is proportional to the product of the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the molecular mass M as given by Equation (5):

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

In SEC, many random-coil polymers, regardless of their chemical structure, degree of branching, composition, or tacticity, follow the same relationship, in which the retention time is proportional to the product of $[\eta]$ and M under the specific experimental conditions, including the column system, solvent and temperature. The relationship between the logarithm of $[\eta]M$ and the elution time is called the “universal calibration curve”, and the SEC technique for the determination of average molecular masses and molecular mass distributions using this calibration curve is called the “universal calibration method”.

As a first step, the universal calibration curve, retention time t versus the logarithm of $[\eta]M$, is constructed using polymer standards with narrow molecular mass distributions and the Mark-Houwink-Sakurada equation:

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

where the subscript “s” denotes “polymer standard”.

Direct measurement of $[\eta]_s$ is also possible.

In the next step, the molecular mass M_i at each retention time t_i is calculated using the universal calibration curve and the Mark-Houwink-Sakurada equation for the polymer sample:

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

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

Again, direct measurement of $[\eta]$ is possible.

Lastly, the average molecular mass and the molecular mass distribution are calculated from the molecular mass M_i and peak height H_i at each retention time, using the equations given in 9.2, 9.3, and 9.4.

For additional information on the universal calibration curve and the use of a conventional calibration curve based on universal calibration theory, see 9.1 and A.2.1.

For additional information on the intrinsic viscosity $[\eta]$, see A.2.2.

The values of K and a in the Mark-Houwink-Sakurada equation for several polymers are given in Annex B.

5 Reagents

See ISO 16014-1:2003, Clause 5.

6 Apparatus

See ISO 16014-1:2003, Clause 6.

7 Procedure

See ISO 16014-1:2003, Clause 7.

8 Data acquisition and processing

See ISO 16014-1:2003, Clause 8.

9 Expression of results

9.1 Construction of universal calibration curve

The universal calibration curve is constructed by plotting the logarithm of $[\eta]_s M_s$ against the elution time for a number of polymer standards. The value of $[\eta]_s$ for each polymer standard may be calculated using the Mark-Houwink-Sakurada equation or measured directly under the specific elution conditions.

For information on the molecular masses of commercially available polymer standards, see ISO 16014-1:2003, Annex B.

For the expression of the universal calibration curve, polynomials containing terms up to the third power of the elution time t are widely used. The addition of subsequent higher-power terms may improve the fit of the calibration curve.

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

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

where

$[\eta]_s$ is the intrinsic viscosity of the polymer standard eluting at time t ;

M_s is the molecular mass of the polymer standard eluting at time t ;

A_0, A_1, A_2, A_3 are coefficients.

An example of a universal calibration curve is shown in Figure 1. Elution time can be replaced by elution volume V_e ($V_e = t \times Q$ where Q is the flow rate).

For the use of a conventional calibration curve based on universal calibration theory, see A.2.1 and Figure 2.

9.2 Calculation of average molecular mass

Calculate the molecular mass M_i of the polymer sample at elution time t_i using $[\eta]_{s,i} M_{s,i}$ at elution time t_i and K and a in the Mark-Houwink-Sakurada equation or $[\eta]$ determined for the polymer sample from Equation (13).

$$[\eta] = KM^a \text{ (polymer sample)} \quad (11)$$

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

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

Calculate the signal intensity H_i at each elution time t_i using the corrected test sample chromatogram for which the baseline and the calculation range have been determined as specified in ISO 16014-1:2003, Subclauses 8.3.1 and 8.3.2.

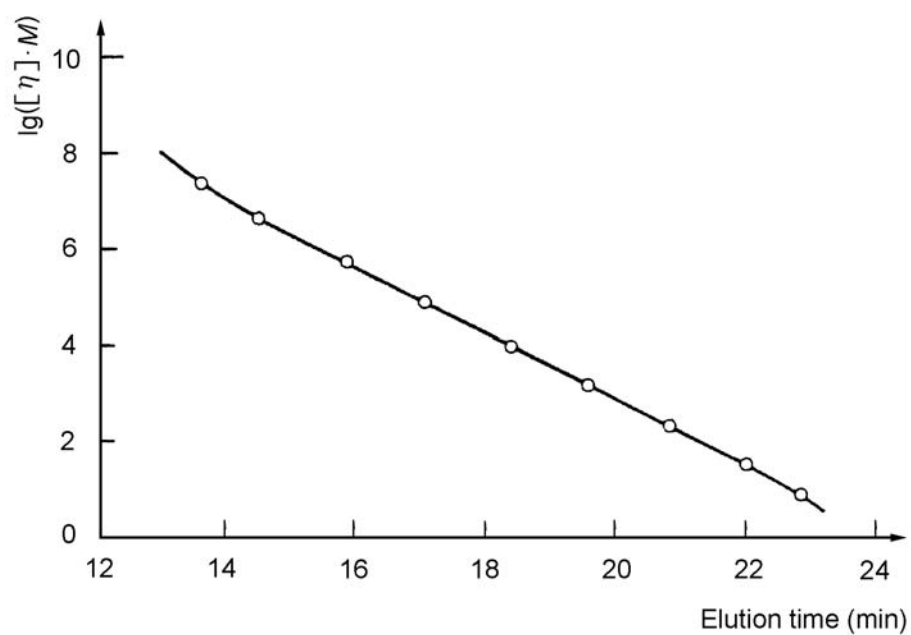


Figure 1 — Universal calibration curve

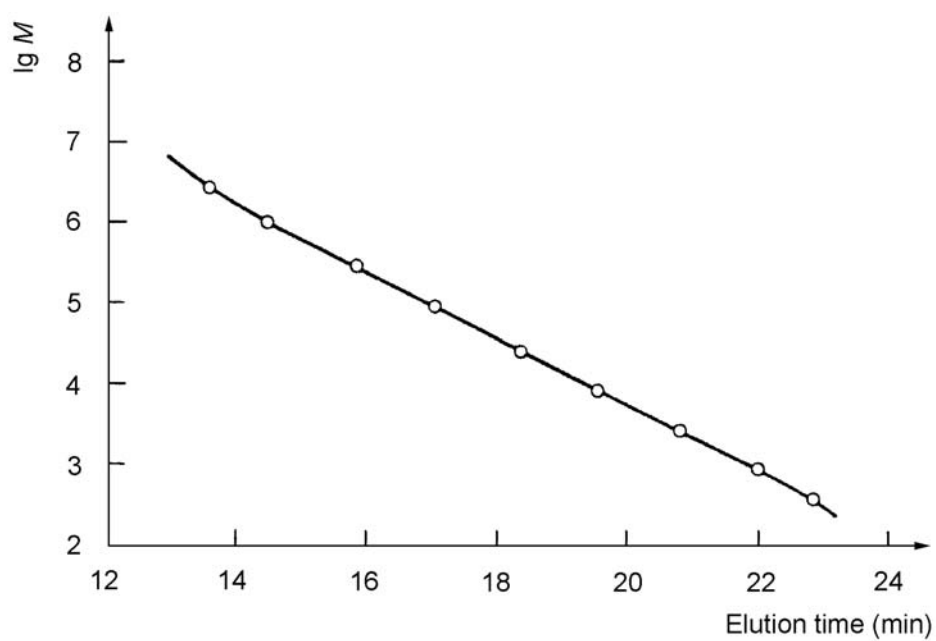


Figure 2 — Conventional calibration curve for a polymer sample
[molecular mass M of polymer calculated from Equation (27) or (29)]

The average molecular mass and the polydispersity can be calculated from the values of M_i and H_i using Equations (14) to (19):

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

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

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

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

$$\text{Polydispersity (in terms of } M_w \text{ and } M_n) = M_w / M_n \quad (18)$$

$$\text{Polydispersity (in terms of } M_z \text{ and } M_w) = M_z / M_w \quad (19)$$

9.3 Differential molecular mass distribution curve

The differential molecular mass distribution curve is prepared by plotting $dW_i/d(\lg M_i)$ against $\lg M_i$. W_i is calculated from the following equations:

$$w_i = \frac{H_i}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad (20)$$

$$W_i = w_i \times \frac{1}{I} \quad (21)$$

$$\frac{dW_i}{d(\lg M_i)} = -W_i \times \frac{dt_i}{d(\lg M_i)} \quad (22)$$

where I is the data acquisition interval, in minutes.

If the sample contains components of molecular mass less than 1 000, draw a vertical boundary line at the point corresponding to $M_{1\,000}$.

9.4 Cumulative molecular mass distribution curve

The cumulative molecular mass distribution curve is prepared by plotting the mass fraction C_i against $\lg M_i$, C_i being calculated from the following equation:

$$C_i = \sum_{j=1}^i (w_{j-1} + w_j) / 2 \quad (23)$$

10 Precision

As the slope of the calibration curve for the sample polymer is almost equal to that of the calibration curve for the polymer standards, the precision of this test method is expected to be almost the same as that given in Clause 10 of ISO 16014-3:2003 and ISO 16014-4:2003.

11 Test report

11.1 General

See ISO 16014-1:2003, Subclause 11.1.

11.2 Apparatus and measurement parameters

See ISO 16014-1:2003, Subclause 11.2.

11.3 Calibration of the system

11.3.1 Information on the molecular mass standards

See ISO 16014-1:2003, Subclause 11.3.1.

11.3.2 Calibration curve

Include a copy of the universal calibration curve itself or, if a conventional calibration curve was prepared based on the universal calibration curve, a copy of the conventional calibration curve.

11.4 Results

See ISO 16014-1:2003, Subclause 11.4.

Annex A (informative)

Supplementary information

A.1 Applicability of method (see Clause 1)

The universal calibration method was introduced into SEC by Benoit *et al* [1] in 1967. The method is based on the concept that a universal calibration quantity $[\eta]M$ is related to the hydrodynamic volume. In an SEC experiment, when $\lg([\eta]M)$ is plotted against the elution time t or elution volume V , the results for many random-coil polymers lie on the same curve, the universal calibration curve. Therefore, if the universal calibration curve is constructed using polymer standards, such as polystyrene and poly(methyl methacrylate), with a narrow molecular mass distribution, the absolute equivalent molecular mass and molecular mass distribution for a polymer sample can be calculated using the Mark-Houwink-Sakurada equation.

The method will not provide correct results if there is any interaction between the polymer sample and the column packing material. Also, the method will be unreliable if there is long-chain branching and K and a are not constants throughout the molecular mass region of interest. Even in these situations, however, the method may show good reproducibility. It is the responsibility of the user to determine the applicability of the method, either directly using SEC combined with viscosity or light-scattering measurements or indirectly through SEC fractionation followed by intrinsic viscosity measurements and molecular mass measurements on the fractions.

See ISO 16014-1:2003, Annex A, for further explanations on the limitations of SEC.

A.2 Principle of universal calibration method (see Clause 4)

A.2.1 Calibration curve

In the universal calibration method, the universal calibration curve of $\lg([\eta]_s M_s)$ versus t is constructed and utilized for the calculation of molecular mass, where $[\eta]_s$, M_s and t are the intrinsic viscosity, the molecular mass and the elution time, respectively.

Instead of using the universal calibration curve, a conventional calibration curve in which $\lg M$ is plotted against t may be constructed and used for calculations. In this case, M is calculated using Equation (27). The relationship between intrinsic viscosity and molecular mass is given by the Mark-Houwink-Sakurada equation:

$$\text{Polymer standard: } [\eta]_s = K_s M_s^{a_s} \quad (24)$$

$$\text{Polymer sample: } [\eta] = K M^a \quad (25)$$

At the same elution time:

$$M_s [\eta]_s = M [\eta] \quad (26)$$

Therefore

$$\lg M = \frac{1}{1+a} \lg \left(\frac{K_s}{K} \right) + \frac{1+a_s}{1+a} \lg M_s \quad (27)$$

where

M_s and M are the molecular masses of the polymer standard and the polymer sample, respectively;

$[\eta]_s$ and $[\eta]$ are the intrinsic viscosities of the polymer standard and the polymer sample, respectively;

K_s and K are the constants in the Mark-Houwink-Sakurada equation for the polymer standard and the polymer sample, respectively;

a_s and a are the exponents in Equations 24 and 25.

In addition, Equation (29) may be used for the construction of a more accurate calibration curve which includes a correction for the effect on the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the interaction between polymer and solvent.

$$M_s[\eta]_s / f(\varepsilon_s) = M[\eta] / f(\varepsilon) \quad (28)$$

where

$$f(\varepsilon_s)^2 = 1 - 2,63\varepsilon_s + 2,86\varepsilon_s^2$$

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

a_s being the exponent in Equation (24);

and

$$f(\varepsilon)^2 = 1 - 2,63\varepsilon + 2,86\varepsilon^2$$

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

a being the exponent in Equation (25).

$$\lg M = \frac{1}{1+a} \lg \left(\frac{K_s f(\varepsilon)}{K f(\varepsilon_s)} \right) + \frac{1+a_s}{1+a} \lg M_s \quad (29)$$

A.2.2 Intrinsic viscosity

As pointed out in Clause 4, the relationship between molecular mass M and intrinsic viscosity $[\eta]$ is essential in the application of the universal calibration method. The definition of intrinsic viscosity $[\eta]$ is as follows:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_{sp} / c) \quad (30)$$

or

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_{rel} / c) \quad (31)$$

where

η_{rel} is the relative viscosity, defined as (viscosity of solution)/(viscosity of solvent);

η_{sp} is the specific viscosity, defined as $\eta_{rel} - 1$;

c is the concentration of the polymer solution.

Experimentally, the extrapolation of the η_{sp} or η_{rel} data for several concentrations to zero concentration provides the value of $[\eta]$.

A.3 Construction of universal calibration curve (see 9.1)

Instead of the universal calibration curve described in 9.1, a conventional calibration curve based on universal calibration theory may be constructed. The molecular mass of the polymer sample is then calculated using Equation (27) or Equation (29).

For the expression of a calibration curve based on universal calibration theory, polynomials containing terms up to the third power of the elution time t are widely used. The addition of subsequent higher-power terms may improve the fit of the calibration curve.

$$\lg M = A_0 + A_1 t \quad (32)$$

$$\lg M = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 \quad (33)$$

where

M is the molecular mass of the polymer sample eluting at time t ;

A_0, A_1, A_2, A_3 are coefficients.

An example of a conventional calibration curve based on universal calibration theory is shown in Figure 2.

Annex B (informative)

K and *a* in the Mark-Houwink-Sakurada equation

Many combinations of values of *K* and *a* in the Mark-Houwink-Sakurada equation, $[\eta] = KM^a$, are given in the *Polymer Handbook*^[3], *Size Exclusion Chromatography*^[4] and the like.

Some examples are given in Table B.1.

Table B.1 — Examples of *K* and *a* in the Mark-Houwink-Sakurada equation

Polymer	Solvent	Temp. °C	$K \times 10^{-4}$ dl/g	<i>a</i>	Reference
Polystyrene	Tetrahydrofuran	25	1,4	0,70	[5]
Polystyrene	Chloroform	30	0,49	0,796	[6]
Polystyrene	<i>o</i> -Dichlorobenzene	135	1,38	0,70	[7]
Polystyrene	1,2,4-Trichlorobenzene	135	1,21	0,707	[8]
Poly(methyl methacrylate)	Tetrahydrofuran	25	1,28	0,69	[9]
Poly(methyl methacrylate)	Tetrahydrofuran	23	0,93	0,72	[10]
Polyethylene	<i>o</i> -Dichlorobenzene	135	4,77	0,70	[11]
Polyethylene	1,2,4-Trichlorobenzene	135	4,06	0,725	[12]
Polypropylene	1,2,4-Trichlorobenzene	135	1,37	0,75	[8]
Polypropylene	<i>o</i> -Dichlorobenzene	135	1,03	0,78	[13]
Poly(vinyl chloride)	Tetrahydrofuran	25	1,63	0,766	[14]
Poly(vinyl acetate)	Tetrahydrofuran	25	3,5	0,63	[15]
Polycarbonate	Tetrahydrofuran	25	4,9	0,67	[16]
Polyisoprene	Tetrahydrofuran	25	1,77	0,735	[17]
Polydimethylsiloxane	Chloroform	30	0,54	0,77	[6]

Bibliography

- [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)