

DIN EN ISO 16014-5



ICS 83.080.01

Ersatz für
DIN EN ISO 16014-5:2012-10

**Kunststoffe –
Bestimmung der durchschnittlichen Molmasse und der
Molmassenverteilung von Polymeren mittels
Gelpermeationschromatographie –
Teil 5: Lichtstreuendetektionsverfahren (ISO 16014-5:2019);
Deutsche Fassung EN ISO 16014-5:2019**

Plastics –

Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers
using size-exclusion chromatography –
Part 5: Light-scattering method (ISO 16014-5:2019);
German version EN ISO 16014-5:2019

Plastiques –

Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses
moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique –
Partie 5: Méthode par diffusion lumineuse (ISO 16014-5:2019);
Version allemande EN ISO 16014-5:2019

Gesamtumfang 32 Seiten

DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB)
DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK)

Nationales Vorwort

Das Dokument EN ISO 16014-5:2019 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 002-00-02-03 AK „Gelpermeationschromatographie“ des Arbeitsausschusses NA 002-00-02 AA „Lackrohstoffe“ im DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 472	siehe	DIN EN ISO 472
ISO 5725-1	siehe	DIN ISO 5725-1
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 16014-5:2012-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Datierungen der Verweisungen wurden gestrichen;
- b) im englischen Text wurde „molecular mass“ durch „molecular weight“ ersetzt, wie in den IUPAC-Regeln festgelegt.

Frühere Ausgaben

DIN EN ISO 16014-5: 2012-10

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 472, *Kunststoffe — Fachwörterverzeichnis*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

Kunststoffe —
Bestimmung der durchschnittlichen Molmasse und der
Molmassenverteilung von Polymeren mittels
Gelpermeationschromatographie —
Teil 5: Lichtstreuendetektionsverfahren
(ISO 16014-5:2019)

Plastics —
Determination of average molecular weight and
molecular weight distribution of polymers using size-
exclusion chromatography —
Part 5: Light-scattering method
(ISO 16014-5:2019)

Plastiques —
Détermination de la masse moléculaire moyenne et de
la distribution des masses moléculaires de polymères
par chromatographie d'exclusion stérique —
Partie 5: Méthode par diffusion lumineuse
(ISO 16014-5:2019)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 26. Mai 2019 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Formelzeichen	7
5 Kurzbeschreibung	7
5.1 GPC	7
5.2 Lichtstreuung	7
6 Reagenzien	7
7 Gerät	8
8 Durchführung	10
8.1 Herstellen von Kalibrierlösungen	10
8.2 Herstellen einer Lösung zum Bestimmen des L-Punktes	10
8.3 Herstellen der Probenlösung	10
8.4 Herstellen von Lösungen für die Bewertung der Trennsäulenleistung	10
8.5 Vorbereiten des Gerätes	10
8.6 Betriebsparameter	10
8.6.1 Durchflussgeschwindigkeit	10
8.6.2 Injektionsmassen und -volumen	10
8.6.3 Trennsäulentemperatur	10
8.6.4 Detektorempfindlichkeit	11
8.7 Anzahl der Bestimmungen	11
9 Kalibrierung	11
9.1 Kalibrieren des Konzentrationsdetektors und des Lichtstreudetektors	11
9.1.1 Allgemeines	11
9.1.2 Kalibrierverfahren A	11
9.1.3 Kalibrierverfahren B	12
9.1.4 Kalibrierverfahren C	12
9.2 Signalversatz (Verzögerungsvolumen)	13
9.3 Normieren der Detektorempfindlichkeit	13
9.4 Brechungsindexinkrement	13
10 Datenaufnahme und -verarbeitung	13
10.1 Datenaufnahme	13
10.2 Auswertung von Daten und Korrektur von Chromatogrammen	13
10.3 Datenverarbeitung	13
10.3.1 Bestimmung der Basislinie	13
10.3.2 Bestimmung des Berechnungsbereiches	13
10.3.3 Berechnung der Signalintensität	13
10.3.4 Berechnung der Molmasse	14
10.3.5 Zweiter Virialkoeffizient A_2	14
11 Auswertung	14

11.1	Kalibrierkurve.....	14
11.1.1	Allgemeines	14
11.1.2	Verfahren A.....	15
11.1.3	Verfahren B.....	15
11.2	Berechnung der durchschnittlichen Molmasse.....	17
11.3	Differentialkurve für die Verteilung der Molmasse	17
11.4	Kumulative Molmassenverteilungskurve	17
12	Präzision.....	18
13	Prüfbericht.....	18
13.1	Allgemeines	18
13.2	Gerät und Parameter der Messung	18
13.3	Kalibrierung des Systems.....	19
13.4	Kalibrierkurve.....	19
13.5	Ergebnisse.....	19
Anhang A (informativ) Ringversuch.....		20
A.1	Allgemeines	20
A.2	Experimentelle Bedingungen.....	20
A.3	Ergebnisse des Ringversuches.....	20
Anhang B (informativ) Angaben zur Lichtstreuung		21
B.1	Prinzip der Lichtstreuung [1]	21
B.2	Rayleigh-Verhältnis von Lösemitteln.....	22
B.3	Brechungsindexinkrement, d_n/d_c	22
B.4	Verhältnis zwischen Trägheitsradius R_g und Molmasse M	24
B.5	Brechungsindex von Lösemitteln.....	25
B.6	Auswirkung des zweiten Virialkoeffizienten A_2 auf die Molmasse	25
Anhang C (informativ) Kalibrierkurve bei kleinem Bereich der Molmasse.....		26
Literaturhinweise.....		29

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 16014-5:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 2019, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2019 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 16014-5:2012.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 16014-5:2019 wurde von CEN als EN ISO 16014-5:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61, *Plastics*, Unterkomitee SC 5, *Physical-chemical properties*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 16014-5:2012), die technisch überarbeitet wurde. Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- die Datierungen der Verweisungen wurden gestrichen;
- im englischen Text wurde „molecular mass“ durch „molecular weight“ ersetzt, wie in den IUPAC-Regeln festgelegt.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 16014 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein allgemeines Verfahren zum Bestimmen der durchschnittlichen Molmasse und der Molmassenverteilung von Polymeren durch GPC-LS, d. h. Gelpermeationschromatographie (GPC), gekoppelt mit Messung durch Lichtstreuung (LS), fest. Die durchschnittliche Molmasse und die Molmassenverteilung werden aus den Daten für die Molmasse und die Massenkonzentrationen berechnet, die kontinuierlich mit der Elutionszeit bestimmt werden. Die Molmasse bei jeder Elutionszeit wird als Absolutwert bestimmt, indem ein Detektor für die Lichtstreuung mit einem Konzentrationsdetektor kombiniert wird. Die GPC-LS wird deshalb als ein absolutes Verfahren klassifiziert.

Dieses Verfahren ist für lineare Homopolymere und für nichtlineare Homopolymere, wie verzweigte, sternförmige, kammförmige, stereoreguläre, und stereoirreguläre Polymere, anwendbar. Es kann auch auf heterophasige Copolymere, deren molekulare Zusammensetzung nicht variieren kann, angewendet werden. Dennoch ist GPC-LS nicht für Block-, Pfropf- oder heterophasige Copolymere, deren molekulare Zusammensetzung variieren kann, anwendbar. Und die Verfahren sind auf Molmassen anwendbar, die im Bereich vom Monomeren bis 3 000 000 liegen, jedoch sind sie nicht gedacht für Proben, die > 30 % Copolymere mit einer Molmasse < 1 000 enthalten.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 472, *Plastics — Vocabulary*

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

ISO 16014-2, *Plastics — Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 2: Universal calibration method*

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

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 472, ISO 16014-1 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1
Lichtstreuungsdetektion
LS-Detektion
Technik zum Bestimmen der Masse oder Größe von Polymermolekülen in Lösung durch Messen des Streulichtes von Polymermolekülen

3.2

Brechungsindexinkrement

d_n/d_c

Änderung des Brechungsindex n einer Polymerlösung als Funktion der Massenkonzentration c

Anmerkung 1 zum Begriff: Er wird in der Literatur auch „spezifisches Brechungsindexinkrement“ genannt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Bei der Lichtstreuung wird allgemein der Grenzwert von d_n/d_c bei der Konzentration null angewandt.

4 Formelzeichen

R_g	Trägheitsradius eines Polymermoleküls in Lösung	nm
A_2	zweiter Virialkoeffizient eines Polymermoleküls in Lösung	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$
c	Massenkonzentration eines Polymers in Lösung	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
d_n/d_c	Brechungsindexinkrement	ml/g
H_i	Intensität des Konzentrationsdetektorsignals bei der i -ten Elutionszeit	
$I_{LS,i}$	Intensität des Streulichtsignals bei der i -ten Elutionszeit	
V_e	eluiertes Volumen während der Datenaufnahme (Intervall)	cm^3

5 Kurzbeschreibung

5.1 GPC

Zur Gelpermeationschromatographie siehe ISO 16014-1.

5.2 Lichtstreuung GPC

Aus GPC-Trennsäulen eluierte Polymermoleküle werden mit einem Strahl monochromatischen sichtbaren Lichtes gemessen. Das von den Molekülen gestreute Licht wird kontinuierlich von einem Lichtstreuendetektor aufgenommen. Da das Eluat eine verdünnte Polymerlösung ist, ist die Intensität des gestreuten Lichtes annähernd proportional dem Produkt aus Molmasse und Massenkonzentration der Polymermoleküle. Die Intensität des Streulichtes, geteilt durch die Konzentration, ergibt deshalb die Molmasse zu jeder Elutionszeit. Die Werte aus Molmasse und Massenkonzentration oder Massenanteil bei jeder Elutionszeit werden zum Berechnen der Molmassenverteilung und der durchschnittlichen Molmasse des Polymers verwendet.

Es gibt mehrere Verbindungen mit niedriger Molmasse, die verwendet werden können, zum Beispiel Ethylenbenzol, wenn Tetrahydrofuran als Elutionsmittel verwendet wird, oder Diethylenglykol, wenn *N,N*-Dimethylformamid als Elutionsmittel verwendet wird (siehe Anhang B).

6 Reagenzien

6.1 Elutionsmittel

Allgemeines über Elutionsmittel siehe ISO 16014-1.

Beispiele für Elutionsmittel, die für GPC-Messungen bei Temperaturen unter und über 60 °C verwendet werden, siehe ISO 16014-3:2019, Anhang B, und ISO 16014-4.

6.2 Reagenzien zur Bewertung von Trennsäulen

Beispiele von Verbindungen mit niedriger Molmasse zur Bewertung von Trennsäulen für Messungen bei Temperaturen unter 60 °C siehe ISO 16014-3, und für Messungen über 60 °C siehe ISO 16014-4.

6.3 Kalibrierstandards

Da das Rayleigh-Verhältnis von Toluol und Benzol gut bekannt ist, werden diese Lösemittel zum Bestimmen der Gerätekonstante eines Lichtstreuendetektors empfohlen (siehe B.2).

Wässrige Lösungen von Kaliumchlorid (KCl) oder Natriumchlorid (NaCl) werden zum Bestimmen der Gerätekonstante eines Brechungsindexdetektors verwendet. Die Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindexdifferenz der Lösungen wird zum Berechnen der Konstante angewendet.

Eine niedermolekulare und monodisperse Polymerverbindung wird zum Bestimmen des Signalversatzes zwischen Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor verwendet. Diese Verbindung darf auch zum Kalibrieren der Winkelabhängigkeit der Empfindlichkeit eines Mehrwinkel-Lichtstreuendetektors verwendet werden. Der Trägheitsradius R_g des zur Kalibrierung der Detektorempfindlichkeit verwendeten Polymers sollte weniger als 10 nm betragen. Ein Trägheitsradius von weniger als 5 nm ist wünschenswert. Andere Verbindungen mit gut bekannten R_g -Werten dürfen ebenfalls verwendet werden.

Polymerstandards werden zum Kalibrieren in Bereichen der Molmasse von 20 000 bis 50 000 verwendet.

Organische Verbindungen mit niedriger Molmasse oder Oligomere des Polymers in der zu untersuchenden Probe werden zum Bestimmen des „L-Punktes“ verwendet.

6.4 Reagenz zum Markieren des Durchflusses, nach ISO 16014-1.

Beispiele von Verbindungen, die als Durchfluss-Markierungssubstanzen für Messungen bei Temperaturen unter 60 °C verwendet werden, siehe ISO 16014-3, und für Messungen über 60 °C siehe ISO 16014-4.

6.5 Additive, nach ISO 16014-1.

Einige Beispiele von Additiven für Messungen unter 60 °C werden in ISO 16014-3 erwähnt, solche für Messungen über 60 °C in ISO 16014-4.

7 Gerät

7.1 Allgemeines

Eine schematische Darstellung eines typischen GPC-LS-Systems wird im Bild 1 gezeigt. Sie ähnelt der in ISO 16014-1 abgebildeten. Der Hauptunterschied besteht darin, dass der Lichtstreuendetektor zusätzlich zum Konzentrationsdetektor in Reihe angeordnet ist. Lichtstreuendetektor und Konzentrationsdetektor dürfen auch parallel geschaltet werden. Jede Komponente, die die für dieses Verfahren festgelegten Leistungsanforderungen erfüllt, darf verwendet werden.

Jedes im Handel erhältliche GPC-LS-System oder GPC-LS-Systeme, die im Laboratorium zusammengesetzt werden, darf/dürfen für dieses Verfahren verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie das geforderte Leistungsniveau erfüllen.