
**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

(standards.iteh.ai)

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfe11-2237/iso-16014-5-2019>

Part 5: Light-scattering method



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 16014-5:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfda12237/iso-16014-5-2019>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
Fax: +41 22 749 09 47
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Symboles	2
5 Principe	2
5.1 SEC.....	2
5.2 SEC avec diffusion lumineuse.....	2
6 Réactifs	3
7 Appareillage	4
8 Mode opératoire	5
8.1 Préparation des solutions d'étalonnage.....	5
8.2 Préparation d'une solution pour la détermination du point L.....	5
8.3 Préparation des solutions échantillons.....	6
8.4 Préparation de solutions pour l'évaluation des performances de la colonne.....	6
8.5 Réglage de l'appareillage.....	6
8.6 Paramètres de fonctionnement.....	6
8.6.1 Débit.....	6
8.6.2 Masses d'injection et volumes d'injection.....	6
8.6.3 Température des colonnes.....	6
8.6.4 Sensibilité du détecteur.....	6
8.7 Nombre de déterminations.....	6
9 Étalonnage	6
9.1 Étalonnage du détecteur sensible à la concentration et du détecteur de diffusion lumineuse.....	6
9.1.1 Généralités.....	6
9.1.2 Méthode d'étalonnage A.....	7
9.1.3 Méthode d'étalonnage B.....	7
9.1.4 Méthode d'étalonnage C.....	8
9.2 Détermination du volume de retard.....	8
9.3 Normalisation de la sensibilité du détecteur.....	8
9.4 Détermination de l'incrément de l'indice de réfraction.....	8
10 Acquisition et traitement des données	9
10.1 Acquisition des données.....	9
10.2 Évaluation des données et correction des chromatogrammes.....	9
10.3 Traitement des données.....	9
10.3.1 Détermination de la base.....	9
10.3.2 Détermination de la plage de calcul.....	9
10.3.3 Calcul de l'intensité du signal.....	9
10.3.4 Calcul de la masse moléculaire.....	9
10.3.5 Second coefficient du viriel, A_2	10
11 Expression des résultats	10
11.1 Courbe d'étalonnage.....	10
11.1.1 Généralités.....	10
11.1.2 Méthode A.....	10
11.1.3 Méthode B.....	10
11.2 Calcul de la masse moléculaire moyenne.....	14
11.3 Courbe de la distribution des masses moléculaires différentielles.....	14
11.4 Courbe de la distribution des masses moléculaires cumulées.....	14
12 Fidélité	14

13	Rapport d'essai	14
13.1	Généralités	14
13.2	Appareillage et paramètres de mesure	14
13.3	Étalonnage du système	15
13.4	Courbe d'étalonnage	15
13.5	Résultats	15
Annexe A	(informative) Essai interlaboratoires	16
Annexe B	(informative) Informations relatives à la diffusion lumineuse	18
Annexe C	(informative) Courbe d'étalonnage pour une plage de masses moléculaires faibles	22
Bibliographie	24

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16014-5:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfda12237/iso-16014-5-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfda12237/iso-16014-5-2019>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/foreword.html.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 16014-5:2012), qui a fait l'objet d'une révision technique. Les principales modifications par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- les dates de publication des références ont été supprimées;
- dans la version anglaise de la norme, le terme «molecular mass» (traduit par masse moléculaire) a été remplacé par «molecular weight» (également traduit par masse moléculaire), conformément aux règles de l'IUPAC.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 16014 est disponible sur le site de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16014-5:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfda12237/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

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode générale pour la détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères à l'aide de la SEC-LS, c'est-à-dire de la chromatographie d'exclusion stérique associée à la détection par diffusion lumineuse. La masse moléculaire moyenne et la distribution des masses moléculaires sont calculées à partir des données de masse moléculaire et des concentrations en masse déterminées en continu avec le temps d'élution. La masse moléculaire à chaque temps d'élution est déterminée dans l'absolu en associant un détecteur à diffusion lumineuse à un détecteur sensible aux concentrations. La méthode SEC-LS est donc classée comme méthode absolue.

Cette méthode s'applique aux homopolymères linéaires et aux homopolymères non linéaires tels que les polymères ramifiés, en étoile, en peigne, stéréo-réguliers et stéréo-irréguliers. Elle peut également s'appliquer aux copolymères hétérophasiques dont la composition moléculaire ne peut pas varier. Toutefois, la méthode SEC-LS ne s'applique pas aux copolymères séquencés, greffés ou hétérophasiques dont la composition moléculaire peut varier. Par ailleurs, les méthodes s'appliquent aux masses moléculaires allant de celle du monomère à 3 000 000, mais ne sont pas destinées aux échantillons contenant > 30 % de composants ayant une masse moléculaire < 1 000.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 472, *Plastiques — Vocabulaire*

ISO 16014-1, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 1: Principes généraux*

ISO 16014-2, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 2: Méthode d'étalonnage universelle*

ISO 16014-3, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 3: Mesurage aux basses températures*

ISO 16014-4, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 4: Mesurage aux températures élevées*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions de l'ISO 472, ISO 16014-1, ainsi que les suivants, s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

3.1 détection par diffusion lumineuse détection LS

technique permettant de déterminer la masse ou la taille des molécules de polymère en solution en mesurant la lumière diffusée par les molécules de polymère

3.2 incrément de l'indice de réfraction

d_n/d_c
taux de variation de l'indice de réfraction n d'une solution de polymères en fonction de la concentration en masse c

Note 1 à l'article: Dans les ouvrages de référence, il est également appelé «incrément de l'indice de réfraction spécifique».

Note 2 à l'article: La valeur limite de d_n/d_c à concentration zéro est couramment utilisée dans la diffusion lumineuse.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4 Symboles

[ISO 16014-5:2019
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfda12237/iso-16014-5-2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-598dfda12237/iso-16014-5-2019)

R_g	rayon de rotation de la molécule de polymère en solution	nm
A_2	second coefficient du viriel d'une molécule de polymère en solution	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$
c	concentration en masse du polymère en solution	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
d_n/d_c	incrément de l'indice de réfraction	ml/g
H_i	intensité de signal excédentaire d'un détecteur de concentration au ième temps d'élution	
$I_{LS,i}$	intensité de signal excédentaire d'une lumière diffusée au ième temps d'élution	
V_e	volume élué durant le temps d'acquisition des données (intervalle)	cm^3

5 Principe

5.1 SEC

Pour une présentation concernant la chromatographie d'exclusion en général, voir l'ISO 16014-1.

5.2 SEC avec diffusion lumineuse

En SEC-LS, les molécules de polymère éluées à partir de colonnes de chromatographie d'exclusion stérique sont irradiées par un faisceau de lumière visible monochromatique. La lumière diffusée par les molécules est détectée en continu par un détecteur de diffusion lumineuse. Comme l'éluat est constitué d'une solution de polymère diluée, l'intensité de la lumière diffusée est approximativement

proportionnelle au produit de la masse moléculaire et de la concentration en masse des molécules de polymère. L'intensité lumineuse diffusée divisée par la concentration donne donc la masse moléculaire à un temps d'élution particulier. Les valeurs de la masse moléculaire et la concentration en masse ou la fraction massique à chaque temps d'élution sont utilisées pour calculer la distribution des masses moléculaires et la masse moléculaire moyenne du polymère.

Plusieurs composés organiques de faible masse moléculaire peuvent être utilisés, par exemple l'éthylbenzène lorsque le tétrahydrofur est utilisé comme éluant ou le diéthylène glycol lorsque le *N,N*-diméthylformamide est utilisé comme éluant (voir l'[Annexe B](#)).

6 Réactifs

6.1 Éluant

Pour une présentation générale des éluants, voir l'ISO 16014-1.

Pour des exemples d'éluants utilisés pour les mesurages par SEC à des températures inférieures et supérieures à 60 °C, voir respectivement l'ISO 16014-3:2019, Annexe B et l'ISO 16014-4.

6.2 Réactif pour évaluation de la colonne

Des exemples de composés à faible masse moléculaire utilisés pour l'évaluation de la colonne sont donnés dans l'ISO 16014-3, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et dans l'ISO 16014-4, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

6.3 Étalons

Comme les rapports de Rayleigh du toluène et du benzène sont bien connus, ces solvants sont recommandés pour déterminer la constante d'étalonnage du détecteur de diffusion lumineuse (voir [B.2](#)).

Des solutions aqueuses de chlorure de potassium (KCl) ou de chlorure de sodium (NaCl) sont utilisées pour déterminer la constante d'étalonnage d'un détecteur d'indice de réfraction. La relation de dépendance à la concentration de l'indice de réfraction différentiel des solutions est utilisée pour calculer la constante.

Un polymère monodispersé à faible masse moléculaire est utilisé pour déterminer le volume de retard entre le détecteur de diffusion lumineuse et le détecteur sensible à la concentration. Ce polymère peut également être utilisé pour l'étalonnage de la dépendance angulaire de la sensibilité d'un détecteur de diffusion lumineuse à angles multiples. Il convient que le rayon de rotation R_g de la molécule de polymère utilisée pour étalonner la sensibilité du détecteur soit de préférence inférieur à 10 nm. Un rayon de rotation inférieur à 5 nm est souhaitable. D'autres composés dont la valeur R_g est bien connue peuvent également être utilisés.

Des matériaux de référence polymères sont utilisés pour des intervalles d'étalonnage de la masse moléculaire compris entre 20 000 et 50 000.

Des composés organiques de faible masse moléculaire ou des oligomères du polymère dans l'échantillon étudié sont utilisés pour déterminer le «point L».

6.4 Réactif pour marqueur de débit, conformément à l'ISO 16014-1.

Pour des exemples de composés convenant à une utilisation en tant que marqueur de débit, voir l'ISO 16014-3, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et l'ISO 16014-4, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

6.5 Additifs, conformément à l'ISO 16014-1.

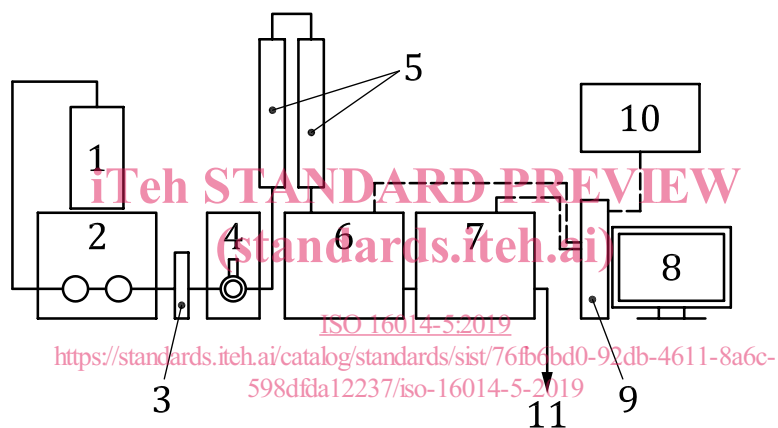
Des exemples d'additifs sont donnés dans l'ISO 16014-3, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et dans l'ISO 16014-4, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

7 Appareillage

7.1 Généralités

Un schéma type de système SEC-LS est présenté à la Figure 1; celui-ci est similaire au système présenté dans l'ISO 16014-1. La principale différence est qu'un détecteur de diffusion lumineuse est connecté en série avec le détecteur sensible à la concentration. Le détecteur de diffusion lumineuse et le détecteur sensible à la concentration peuvent également être connectés en parallèle. Tout élément satisfaisant aux exigences de performances spécifiées pour la présente méthode peut être utilisé.

Des systèmes SEC-LS disponibles dans le commerce ou des systèmes SEC-LS assemblés en laboratoire peuvent être utilisés pour cette méthode, à condition qu'ils satisfassent aux niveaux de performances requis.



Légende

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 réservoir d'éluant | 7 détecteur sensible à la concentration |
| 2 pompe | 8 écran |
| 3 filtre en ligne | 9 ordinateur |
| 4 injecteur | 10 imprimante |
| 5 colonnes | 11 vers rebut |
| 6 détecteur de diffusion lumineuse | |

Figure 1 — Représentation schématique d'un système SEC-LS type

7.2 Réservoir d'éluant, conformément à l'ISO 16014-1 et à l'ISO 16014-3.

7.3 Système de pompage, conformément à l'ISO 16014-1 et à l'ISO 16014-3.

7.4 Injecteur, conformément à l'ISO 16014-1 et à l'ISO 16014-3.

7.5 Colonnes.

7.5.1 Généralités

Conformément à l'ISO 16014-1, ISO 16014-3 et à l'ISO 16014-4.

7.5.2 Détermination du nombre de plateaux théoriques, conformément à l'ISO 16014-1.

7.5.3 Détermination du facteur de résolution, conformément à l'ISO 16014-1.

7.5.4 Détermination du facteur d'asymétrie, conformément à l'ISO 16014-1.

7.6 Détecteur.

7.6.1 Détecteur sensible à la concentration, conformément à l'ISO 16014-1.

7.6.2 Détecteur de diffusion lumineuse, doit surveiller en continu l'intensité de la lumière diffusée par l'éluant provenant des colonnes.

Certains détecteurs de diffusion lumineuse disponibles dans le commerce pouvant être utilisés comprennent des détecteurs uniques disposés à très petit angle et des détecteurs qui peuvent être disposés à deux angles ou plus.

Pour éviter l'étalement des pics du chromatogramme, le volume de la cellule de débit doit être le plus faible possible.

7.7 Tube, conformément à l'ISO 16014-1.

7.8 Contrôle de la température, conformément à l'ISO 16014-1.

7.9 Dispositif d'enregistrement (et de traçage de la courbe), conformément à l'ISO 16014-1.

7.10 Système de traitement des données, conformément à l'ISO 16014-1.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76fb6bd0-92db-4611-8a6c-5984fa17c77/iso-16014-5-2019>

7.11 Autres éléments, conformément à l'ISO 16014-1.

Un filtre monté en ligne est nécessaire afin d'éliminer des particules pouvant provoquer un bruit de fond (impulsions fines) en sortie du détecteur de diffusion lumineuse.

8 Mode opératoire

8.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Préparer des solutions de polymère monodispersé afin de déterminer le volume de retard entre les deux détecteurs. La concentration des solutions doit être telle que le détecteur de diffusion lumineuse et le détecteur sensible à la concentration produisent une intensité de signal suffisante pour le traitement des données. Une concentration de polymère type est de 5 mg/ml à 10 mg/ml pour les polymères à faible masse moléculaire.

Ces solutions de polymère peuvent également être utilisées pour corriger ou normaliser la sensibilité du détecteur de diffusion lumineuse.

8.2 Préparation d'une solution pour la détermination du point L

Une solution permettant de déterminer le point L peut être préparée, si nécessaire, en dissolvant des oligomères appropriés ou d'autres composés dont la masse moléculaire est faible dans un solvant approprié. Typiquement, la concentration de cette solution est de 1 mg/ml à 5 mg/ml.

8.3 Préparation des solutions échantillons

Conformément à l'ISO 16014-3, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et à l'ISO 16014-4 pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

8.4 Préparation de solutions pour l'évaluation des performances de la colonne

Conformément à l'ISO 16014-3.

8.5 Réglage de l'appareillage

Conformément à l'ISO 16014-3.

8.6 Paramètres de fonctionnement

8.6.1 Débit

Conformément à l'ISO 16014-3.

8.6.2 Masses d'injection et volumes d'injection

Conformément à l'ISO 16014-3.

8.6.3 Température des colonnes

Conformément à l'ISO 16014-3.

8.6.4 Sensibilité du détecteur

L'intensité du signal dépend de la quantité d'échantillon injectée, de l'incrément de l'indice de réfraction spécifique d_n/d_c pour un détecteur d'indice de réfraction, de l'absorbance par concentration unitaire en masse pour un détecteur UV, et de la masse moléculaire moyenne de l'échantillon pour un détecteur de diffusion lumineuse. La sensibilité du détecteur doit être réglée afin d'obtenir, pour l'échantillon, un signal de crête puissant afin de garantir un traitement précis des données.

La relation linéaire entre la concentration de soluté et la hauteur du pic doit être maintenue en ne modifiant pas le paramétrage de la sensibilité. Les sensibilités recommandées sont comprises entre 1×10^{-5} et 9×10^{-4} unités RI pleine échelle pour un détecteur d'indice de réfraction et entre 0,1 et 0,9 unités d'absorbance pleine échelle pour un détecteur UV.

8.7 Nombre de déterminations

Conformément à l'ISO 16014-3.

9 Étalonnage

9.1 Étalonnage du détecteur sensible à la concentration et du détecteur de diffusion lumineuse

9.1.1 Généralités

Étant donné que la méthode SEC-LS est une méthode absolue, les détecteurs sensibles à la concentration et de diffusion lumineuse doivent être convenablement étalonnés afin de donner respectivement le rapport de Rayleigh et la concentration en masse corrects à chaque temps d'élution. Lorsque l'on utilise un détecteur d'indice de réfraction comme détecteur sensible à la concentration, les constantes d'étalonnage du détecteur d'indice de réfraction et du détecteur de diffusion lumineuse doivent être