# Bericht

ausverkauft / out of stock

Zur Zertifizierung des Referenzmaterials

# BAM-P009

## Polylaktid (PL)

Chargen-Nr.: **241888**

Berlin, den 13.01.2003

# Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P009 Polylaktid (PL), Chargen-Nr.: **241888**

St. Weidner, U.Just

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D - 12200 Berlin

## Zusammenfassung

Das Material wurde von der Fa. Polymer Standards Service GmbH (PSS), Mainz, hergestellt. Es handelt sich um ein Material, das für die Kalibrierung von polymerspezifischen Untersuchungsmethoden verwendet werden soll. Zertifiziert werden die Molmassenmittelwerte $M_w$ mittels Lichtstreuung (LS) und die intrinsische Viskosität mittels Viskosimetrie. Als zusätzliche nichtzertifizierte Eigenschaften wurden die Molmassenmittelwerte ($M_w$, $M_n$, $M_z$, $M_p$) und $M_w/M_n$ mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt. Diesen Werten liegen die Ergebnisse von Ringversuchen zugrunde, die von BAM VI.3 organisiert und ausgewertet wurden. Weitere Prüfungen, die zu nichtzertifizierten Werte führten (IR, NMR, DSC, MFR und Dichtebestimmung), wurden ausschließlich in der BAM vorgenommen.
Homogenität und Stabilität des Materials wurden ebenfalls in der BAM geprüft.
Die Haltbarkeit des Materials beträgt bei Aufbewahrung bei Temperaturen von max. +3 °C bis +7 °C mindestens 5 Jahre.

## Inhaltsverzeichnis:


| | Seite |
|---|---|
| 1) Abkürzungen und Symbole | 4 |
| 2) Einleitung | 5 |
| 3) Liste der beteiligten Laboratorien | 6 |
| 4) Herstellung und Abpackung des Materials | 7 |
| 5) Homogenitätstest | 7 |
| 6) Stabilitätstest | 8 |
| 7) Nichtzertifizierte Werte | 9 |
| 8) Ergebnisse der Ringversuche | 9 |
| 8.1) Größenausschlusschromatographie | 9 |
| 8.2) Lichtstreuung | 10 |
| 8.3) Viskosimetrie | 10 |
| 9) Verwendete Literatur | 12 |

# 1. Abkürzungen, Symbole und Formeln

| | | |
|---|---|---|
| IR | - | Infrarotspektroskopie |
| NMR | - | Kernresonanzspektroskopie |
| DSC | - | Differentialkalorimetrie |
| MFR | - | Schmelzflussindex |
| SEC | - | Größenausschlusschromatographie |
| LS | - | Lichtstreuung |
| MALLS | - | Mehrwinkel-Laserlichtstreuung |
| LALLS | - | Kleinwinkel-Laserlichtstreuung |
| MALDI-TOF-MS | - | Matrixunterstützte Laser Desorptions/Ionisations - Flugzeitmassenspektrometrie |
| $M_w$ | - | Gewichtsmittelwert der Molmasse |
| Mp | - | Viskositätsmittelwert der Molmasse |
| Mp | - | Molmasse in Maximum des Kurvenverlaufs |
| $M_n$ | - | Zahlenmittelwert der Molmasse |
| $M_z$ | - | Zentrifugenmittelwert der Molmasse |
| D | - | Polydispersität einer Probe (= $M_w/M_n$) |
| THF | - | Tetrahydrofuran |
| $\bar{x}$ | - | Mittelwert einer Reihe |
| $u_x$ | - | Grenze des Vertrauensbereichs einer Reihe x |
| σ | - | Standardabweichung einer Reihe x |
| [η] | - | intrinsische oder Grenzviskosität |

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i * M_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \qquad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^{n} n * M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i * M_i}{\sum_{i=1}^{k} m_i} \qquad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i * M_i^3}{\sum_{i=1}^{n} n * M_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^{k} m_i * M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{k} z_i * M_i}{\sum_{i=1}^{k} z_i} \qquad (3)$$

## 2. Einleitung

Polymere Standards bilden die Grundlage der Kalibrierung von Relativmethoden zur Charakterisierung von Molmassen und Molmassenverteilungen von Polymeren. Zu diesen Methoden gehört hauptsächlich die Größenausschlusschromatographie (SEC). Dabei wird das zu untersuchende Polymer in einem geeigneten Lösemittel gelöst und mittels Säulen, die mit einem speziellen Gel unterschiedlicher Porenweite und Porosität gepackt sind, entsprechend der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der gelösten Polymermoleküle chromatographisch getrennt. Das hydrodynamische Volumen ist jedoch nicht nur von der Molmasse, sondern auch von der Struktur der Polymeren in Lösung abhängig. Somit werden für die Analyse unterschiedlicher Polymere jeweils strukturell adäquate Standards benötigt.
Die Molmasse dieser Standards wird mit unabhängigen Methoden, sogenannten Absolutmethoden bestimmt, die keine Kalibrierung erfordern. Eine der wichtigsten Absolutmethoden stellt die Messung der Lichtstreuung dar. Die Intensität des Streulichts nimmt mit steigender Molmasse der Polymere zu. Außer der Ermittlung der Brechungsindizes verschieden konzentrierter Polymerlösungen (Brechungsindex-inkrement) sind dazu keine weiteren stoffspezifischen Untersuchungen notwendig.

Zur statischen Lichtstreuung wurde in der BAM ein Dawn EOS-Streulichtphotometer der Fa. Wyatt, Woldert, eingesetzt.
Die Durchführung und Auswertung der SEC - Ringversuche erfolgte entsprechend DIN 55 672 – 1 und war für alle teilnehmenden Laboratorien bindend. Alle Proben wurden in der BAM mit einer PL-210 SEC - Anlage der Fa. Polymer Laboratories, Church Stretton, UK, gemessen. Für die Kalibrierung der SEC wurden kommerziell erhältliche Polystyrol-Standards der Fa. PSS, Mainz, von allen Teilnehmern verwendet. Die Berechnung der Molmasse erfolgte mit einem kommerziellen Programm (WINGPC, Fa. PSS, Mainz). Grundlage bilden die bekannten mathematischen Formulierungen (1) bis (3).
Als 3. Methode wurde die Viskosimetrie genutzt. Dabei wird die Viskosität verschieden konzentrierter Polymerlösungen gemessen. Die Extrapolation auf eine Konzentration c=0 ergibt die intrinsische oder Grenzviskosität [η]. Über die

Beziehung $[\eta] = K M_v^a$ (K und a sind Konstanten, die für verschiedene Lösemittel und Temperaturen tabelliert sind) erhält man den Viskositätsmittelwert der Molmasse $M_v$.

Diese Untersuchungen wurden in Anlehnung an die DIN 51562 – 1 durchgeführt. In der BAM wurde dafür ein AVS/G – Ubbelohde-Viskometer der Fa. Schott, Mainz, eingesetzt.

## 3. Liste der beteiligten Laboratorien

Aventis, Frankfurt / M.
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Bayer AG, Uerdingen
Bayer AG, Leverkusen
Bundeskriminalamt, Wiesbaden
BMW, Dingolfing
Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow
RWTH Aachen, Institut für Kunststoffverarbeitung
Institut für Lacke und Farben, Magdeburg
Institut für Polymerforschung, Dresden
Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
Polymer Standards Service GmbH, Mainz
Röhm GmbH, Darmstadt
RWTH Aachen, Institut für Textilchemie und Makromolekularen Chemie
Goldschmidt AG, Essen
Technische Universität Dresden
Universität Bayreuth
Universität Erlangen-Nürnberg
Universität Essen
Universität Freiburg
Universität Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Universität Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Universität Leipzig
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Makromolekulare Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie
Universität Osnabrück
Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie
Universität Stuttgart, Institut für Textil- und Faserchemie
Universität Ulm
Universität - Gesamthochschule Siegen
Viscotek GmbH, Weingarten

## 4. Herstellung und Abpackung des Materials

Das Polymer wurde von der Fa. Polymer Standards Service GmbH (PSS), Mainz, hergestellt und in 4 braunen Glasflaschen (500 ml) konfektioniert. Diese Flaschen enthielten, auf Grund der relativ geringen Dichte des Materials, jeweils ca. 150 g Polymer. Das Material liegt als weißes Granulat vor.

Die Probenteilung wurde manuell vorgenommen. Jeder Teilnehmer des Ringversuchs erhielt ca. 2 g Polymermaterial.

Nach erfolgter Zertifizierung wird ein Teil des Materials vom Vertreiber unter Angabe der Chargennummer in Mengen von 0.1 , 0.25 , 1, 2, 5 bzw. 10 g in verschraubbaren Glasfläschen konfektioniert. Die Verpackung wird durch die BAM überwacht. Der Rest des Materials wird in versiegelten Flaschen aufbewahrt und bei Bedarf vom Vertreiber konfektioniert. Die BAM behält sich das Recht vor, zur Überprüfung Stichproben unmittelbar nach der Konfektionierung, aber auch mit längerem zeitlichen Abstand vorzunehmen.

## 5. Homogenitätstest

Eine Messung der Homogenität nach ASTM E 826 – 85 erfordert die Mehrfachmessung einer Probe, um eine klare Trennung der Messunsicherheit der Methode von der Heterogenität des Materials feststellen zu können. Da polymere Materialien in Batch-Verfahren hergestellt und verschiedenen Reinigungsverfahren (z.B. Umfällen) unterworfen werden, wurden a priori keine signifikanten Unterschiede erwartet. Insgesamt wurden 5 Proben (je eine Probe pro Flasche) des Polymers mittels SEC untersucht. Dazu wurden alle Proben mindestens 2 mal gemessen.

**$M_w$ = 92100 ± 300 g/mol (± 0,30 %)**

(Halbe Breite des Vertrauensbereich für 10 Werte und 95% Wahrscheinlichkeit)

Zusätzlich zu diesen Messungen wurde die statistische Messgenauigkeit der SEC-Anlage bestimmt. Dies erfolgte mit Hilfe eines Polystyrol – Standards, der eine breite Molmassenverteilung aufwies. Ein Pellet dieses Polymers wurde in THF gelöst. Die Lösung wurde 10 mal gemessen.

$M_w$ = 313300 ± 400 g/mol (± 0,14 %)
(Vertrauensbereich für 10 Werte und 95% Wahrscheinlichkeit)

Der Vertrauensbereich der SEC – Methode beträgt demnach ± 0,14 % und ist damit geringer als der des eigentlichen Homogenitätstests.
(Zum Vergleich: Die Wiederholpräzision der Methode beträgt gemäß DIN 55 672 – 1 2% für $M_w$)

## 6. Stabilitätstest

Die Stabilität des Polymers wurde durch eine mehrjährige Lagerung des Materials bei Raumtemperatur (25 °C) sowie bei erhöhter Temperatur (40 °C) untersucht. Die Probe wurde in einem Trockenschrank thermostatiert aufbewahrt. Die Lagerung erfolgte über 2 Jahre. Alle 6 Monate wurden Proben entnommen und die Molmassen $M_w$ mittels SEC bestimmt. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

| **Lagerzeit (Monate)** | **Molmasse $M_w$ (g/mol) nach Lagerung bei** | |
|---|---|---|
| | **25 °C** | **40 °C** |
| 0 | 91100 | 91100 |
| 6 | 90430 | 73550 |
| 12 | 89580 | 70930 |
| 18 | 86650 | 61100 |
| 24 | 86250 | 55800 |

Die Ergebnisse zeigen bei einer Lagertemperatur von 25 °C einen Abfall von 5 % innerhalb von 2 Jahren. Der Molekulargewichtsabbau bei 40 °C Lagertemperatur ist erheblich stärker. Nach 2 Jahren kann ein Abbau von 23,8 % festgestellt werden.

## 7. Nichtzertifizierte Werte

**NMR-Spektroskopie:** Berechnete (Programm ACD) und experimentelle Bandenlagen stimmen überein.

**IR-Spektroskopie:** Die Bandenlagen des IR-Spektrums stimmen mit den Bandenlagen von Vergleichsspektren überein.

**Differential Kalorimetrie :** Glasübergangstemperatur $T_g$ = 52,1 °C

**Dichte:** 0,99 g/ml (25 °C, nach DIN 53479)

## 8. Ergebnisse der Ringversuche

### Nichtzertifizierte Werte

**1. Molmassenmittelwerte ($M_w$, $M_n$, $M_z$ und $M_p$) und Polydispersität $M_w/M_n$ aus der Größenausschlusschromatographie (SEC)**

| Untersuchende Stelle | Mittelwerte der untersuchenden Stellen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gewichtsmittel $M_w$ in g/mol | Zahlenmittel $M_n$ in g/mol | Z-mittel $M_z$ in g/mol | Molmasse im Peakmaximum $M_p$ in g/mol | $M_w/M_n$ |
| 1 | 90800 | 46600 | 136200 | 77400 | 1,96 |
| 2 | 92000 | 54600 | 134600 | 91500 | 1,69 |
| 3 | 93100 | 42500 | 136800 | 79450 | 2,20 |
| 4 | 91820 | 57850 | 133550 | 86500 | 1,60 |
| 5 | 87300 | 56100 | 126350 | 82250 | 1,56 |
| 6 | 96050 | 63150 | 141100 | - | 1,52 |
| 7 | 90700 | 53750 | 134500 | 85200 | 1,69 |
| 8 | 91700 | 60550 | 131150 | 87800 | 1,52 |
| 9 | 96300 | 61600 | 140500 | 87500 | 1,58 |
| 10 | 96300 | 60400 | 140950 | - | 1,60 |
| 11 | 90500 | 55000 | 131000 | 86500 | 1,64 |
| **Mittelwerte** | **92400** | **55600** | **135200** | **84900** | **1,68** |
| **Standardabw. s** | **2800** | **6200** | **4500** | **4500** | **0,20** |
| **Halbe Breite des Vertrauens-bereichs** | **1500** | **3400** | **2500** | **2480** | **0,11** |
| **in %** | **1,66** | **6,16** | **1,85** | **2,82** | **6,67** |

# Zertifizierte Werte

## 2. Gewichtsmittelwert der Molmasse ($M_w$) aus der Lichtstreuung (LS)

| Untersuchende Stelle | Mittelwerte der untersuchenden Stellen |
|---|---|
| | Gewichtsmittel $M_w$ in g/mol |
| 1 | 79500 [a)] |
| 2 | 78100 [a)] |
| 3 | 75100 [b)] |
| 4 | 80100 [a)] |
| 5 | 78400 [b)] |
| 6 | 74800 [a)] |
| 7 | 79900 [b)] |
| 8 | 73700 [d)] |
| **Mittelwert** | **77450** |
| **Standardabweichung s** | **2500** |
| **Halbe Breite des Vertrauensbereichs** | **1700** |
| **in %** | **2,16** |

## 3. Intrinsische Viskosität aus der Viskosimetrie

| Untersuchende Stelle | Mittelwerte der untersuchenden Stellen |
|---|---|
| | Intrinsische Viskosität [η] in $ml \cdot g^{-1}$ |
| 1 | 61,26 [a,b)] |
| 2 | 58,57 [a,b)] |
| 3 | 64,87 [a,b)] |
| 4 | 63,29 [a,b)] |
| 5 | 57,05 [a,b)] |
| 6 | 60,40 [c)] |
| 7 | 59,07 [a,b)] |
| 8 | 63,70 [c)] |
| 9 | 62,53 [c)] |
| **Mittelwert** | **61,19** |
| **Standardabweichung s** | **2,62** |
| **Halbe Breite des Vertrauensbereichs** | **1,60** |
| **in %** | **2,62** |

## Messbedingungen

SEC:
Die Versuchsbedingungen waren durch die DIN 55 672 – 1 (Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel) festgelegt.

Lichtstreuung: Alle Werte beziehen sich auf ein Toluol-Rayleigh-Verhältnis $R_\Theta$ = 1,406 E-5 $cm^{-1}$ bei 633 nm

- **a)** Low-Angle Laser Light Scattering (LALLS),
- **b)** Multi-Angle Laser Light Scattering (MALLS),
- **c)** Größenausschlusschromatographie gekoppelt mit MALLS-Detektor,
- **d)** Größenausschlusschromatographie gekoppelt mit Right-Angle Laser Light Scattering (RALLS) - Detektor

| Untersuchende Stelle | Methode | Winkel (°) | Lösemittel | Gerät | Wellenlänge (nm) | dn/dc |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | LALLS | 6-7 | THF | KMX 6 | 633 | 0,046 |
| 2 | LALLS | 6-7 | HFIP | KMX 6 | 633 | 0,150 |
| 3 | MALLS | 30-145 | THF | Dawn EOS | 690 | 0,046 |
| 4 | LALLS | 6-7 | THF | KMX-6 | 633 | 0,046 |
| 5 | MALLS | 30-150 | THF | ALV-SP 81 | 647 | 0,046 |
| 6 | LALLS | 6-7 | THF | KMX-6 | 633 | 0,046 |
| 7 | MALLS | 30-150 | THF | ALV 500 | 633 | 0,046 |
| 8 | SEC-LS | 90 | THF | TDA-300 | 633 | 0,046 |

Viskosimetrie: In THF bei 30 °C, 6 Konzentrationen im Bereich von etwa 0,5 bis 5 g/l im Ubbelohde - Viskosimeter nach HUGGINS **a)** und KRÄMER **b)** in Anlehnung an DIN 51562-1 bzw. mittels Kapillarviscometer (Fa. Viscotek, Weingarten) **c)**

Die angegebenen Werte in den Methoden stellen Doppelbestimmungen der untersuchenden Stellen dar. Den zertifizierten Wert bildet der Mittelwert der Einzelmittelwerte.

## 9. Verwendete Literatur


- DIN 55 672 – 1 (Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel)

- DIN 55 672 – 2 (Gelpermeationschromatographie (GPC) mit N,N – Dimethyl-acetamid (DMAC) als Elutionsmittel)

- DIN 51 562 – 1 (Viskosimetrie: Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde - Viskosimeter
  Teil1: Bauform und Durchführung der Messung

- BAM VI. 301 - Standardarbeitsanweisung (StAA 7.2.5.1.) zur Gelpermeations-chromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel

- BAM VI. 301 - StAA 7.2.5.2. zur Bestimmung der Molmasse von Polymeren mittels LALLS (Low-Angle Laser Light Scattering)

- BAM VI. 301 - StAA 7.2.5.3. zur Bestimmung der Lösungsviskosität von Polymeren

# Report

Certification of reference material

# BAM-P009

## Polylactide (PL)

Batch No.: **241888**

Berlin, 2003-01-13

# Certification report of reference material BAM-P009 Polylactide (PL), Batch No.: **241888**

St. Weidner, U.Just

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D - 12200 Berlin

## Abstract

This material was produced by Polymer Standards Service GmbH, Mainz. It can be used for calibrating specific methods investigating polymers. Certified values are the mass averaged molecular weight $M_w$ by means of light scattering (LS) and the intrinsic viscosity by means of viscometry. Additional, non-certified values are the averaged molecular weights ($M_w$, $M_n$, $M_z$, $M_p$) and $M_w/M_n$ by means of size exclusion chromatography (SEC). These values are based on results obtained by round robin tests which were initiated and evaluated by the department BAM VI.3. Additional tests that result in non-certified values (IR, NMR, DSC, MFR and determination of density) were exclusively performed in the BAM.

Homogeneity and stability of the material were tested in the BAM, too.

The material has a durability of 5 years for temperatures of +3 °C to +7 °C at maximum.

## Content:


| | page |
|---|---|
| 1) Abbreviation and symbols | 4 |
| 2) Introduction | 5 |
| 3) List of laboratories | 6 |
| 4) Synthesis and packing size | 6 |
| 5) Investigation of homogeneity | 7 |
| 6) Investigation of stability | 8 |
| 7) Non-certified values | 9 |
| 8) Results of the round robin test | 9 |
| 8.1) Size exclusion chromatography | 9 |
| 8.2) Light scattering | 10 |
| 8.3) Viscometry | 11 |
| 9) References | 12 |

# 1. Abbreviations, symbols and formulas

| | | |
|---|---|---|
| IR | - | infrared spectroscopy |
| NMR | - | nuclear magnetic resonance spectroscopy |
| DSC | - | differential scanning calorimetriy |
| MFR | - | melt flow index |
| SEC | - | size exclusion chromatography |
| LS | - | light scattering |
| MALLS | - | multi-angle laser light scattering |
| LALLS | - | low-angle laser light scattering |
| MALDI-TOF-MS | - | matrix assisted laser desorption/ionisation - time of flight – mass spectrometry |
| $M_w$ | - | weight averaged molecular weight |
| Mv | - | viscosity averaged molecular weight |
| Mp | - | molecular weight at peak maximum |
| $M_n$ | - | number averaged molecular weight |
| $M_z$ | - | z-averaged molecular weight |
| D | - | polydispersity (= $M_w/M_n$) |
| THF | - | tetrahydrofurane |
| $\bar{x}$ | - | mean value |
| $u_x$ | - | confidence interval of x |
| σ | - | standard deviation of x |
| [η] | - | intrinsic viscosity |

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i * M_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \qquad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^{n} n * M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i * M_i}{\sum_{i=1}^{k} m_i} \qquad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i * M_i^3}{\sum_{i=1}^{n} n * M_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^{k} m_i * M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{k} z_i * M_i}{\sum_{i=1}^{k} z_i} \qquad (3)$$

## 2. Introduction

Polymer standards are the basis for calibration of relative methods used for the characterization of molecular weights and weight distribution of polymers. An important method is represented by the Size Exclusion Chromatography (SEC). The polymer, that has to be investigated, will be dissolved in an appropriate solvent and will be separated in columns according to the hydrodynamic radii of macromolecules. These columns are filled with specific gels having various pore sizes and pore distributions. The hydrodynamic volume depends both on the molecular weight and on the structure of dissolved polymers. Therefore, for analysing structurally different polymers various standards are necessary.

The molecular weight of these standards can be measured by means of so-called absolute methods, which do not require any calibration. One of the most important absolute methods is given by measuring the light scattering of a polymer solution. The intensity of the scattered light increases with increasing molecular weight. Apart from determining the refractive indices at different polymer concentrations (refractive index increment), no further information is necessary. For investigations carried out at the BAM a Dawn EOS light scattering photometer (Wyatt) was applied.

The SEC BAM round robin tests were performed and evaluated according to DIN 55 672 – 1. The conditions were obligatory for all participating laboratories. Samples were measured at the BAM using a PL-210 SEC (Polymer Laboratories, Church Stretton, UK). For the calibration of SEC commercially available polystyrene standards were used (Polymer Standards Service [PSS] GmbH, Mainz) by all participating laboratories. The calculation of the molecular weights was performed using the WINGPC program of PSS, which is based on known mathematical formulas (1) to (3).

As a third method viscometry was used. The determination of the viscosities of polymer solutions with different concentrations and their subsequent extrapolation versus a concentration c=0 results in the so-called intrinsic viscosity [η]. Applying the equation $[\eta] = K M_v^a$ (K and a are constants available for different solvents and temperatures) a vicosity averaged molecular weight $M_v$ can be obtained.

These investigations were performed in the BAM according to DIN 51562 – 1 using a AVS/G – Ubbelohde viscometer (Schott, Mainz).

## 3. List of participating laboratories

Aventis, Frankfurt / M.
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Bayer AG, Uerdingen
Bayer AG, Leverkusen
Bundeskriminalamt, Wiesbaden
BMW, Dingolfing
Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow
RWTH Aachen, Institut für Kunststoffverarbeitung
Institut für Lacke und Farben, Magdeburg
Institut für Polymerforschung, Dresden
Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
Polymer Standards Service GmbH, Mainz
Röhm GmbH, Darmstadt
RWTH Aachen, Institut für Textilchemie und Makromolekularen Chemie
Goldschmidt AG, Essen
Technische Universität Dresden
Universität Bayreuth
Universität Erlangen-Nürnberg
Universität Essen
Universität Freiburg
Universität Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Universität Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Universität Leipzig
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Makromolekulare Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie
Universität Osnabrück
Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie
Universität Stuttgart, Institut für Textil- und Faserchemie
Universität Ulm
Universität - Gesamthochschule Siegen
Viscotek GmbH, Weingarten

## 4. Synthesis and packing size

The polymer was synthesized by Polymer Standards Service GmbH, Mainz. It was filled in 5 brown glass bottles with a volume of 0.5 litre. Each of these bottles contained ca. 150 g of the polymer. The polymers itself consist of a white granulate material.

The samples were manually splitted. Every participant got approximately 2 grams of the polymeric material.
After certification a certain part of the whole polymer material will be bottled in sizes of 0.1 , 0.25, 1, 2, 5 or 10 g by the distributor stating the corresponding batch number. The packing procedure will be controlled by the BAM. The remaining part of the material is stored in sealed bottles and can be packed by the distributor if required. The BAM reserves the right to check the packing procedure by taking samples immediately after packing and for an indefinite time.

## 5. Investigation of homogeneity

In order to separate the uncertainty of the method from the heterogeneity of the sample a multiple measuring of the sample according to ASTM E 826 – 85 is necessary. Since polymer materials are synthezised in batch processes and are repeatedly cleaned by various methods (e.g. re-precipitation) no significant differences were expected a priori.
Overall 10 samples of the polymer (one sample per bottle) were investigated by means of SEC. Every sample was measured twice.

**$M_w$ = 92.100 ± 300 g/mol (± 0,33 %)**
(confidence interval for 10 values and 95% probability)

Additionally, the statistical accuracy of the SEC method was determined using a polystyrene standard material with a broad polymer distribution. One pellet of the polymer was dissolved in THF. This solution was measured 10 times.

$M_w$ = 313.300 ± 400 g/mol (± 0,14 %)
(confidence interval for 10 values and 95% probability)

The confidence interval of the SEC method is lower than the confidence interval of the homogeneity test. (For comparison: The statistical accuracy of the SEC method according to DIN 55 672 – 1 has to be at least 2% for $M_w$.)

## 6. Investigation of stability

Stability tests were performed at room temperature (25 °C) and at elevated temperature (40 °C) by storing the polymers for two years. Samples were taken every six month. The molecular weight was determined twice by means of SEC.

| **Storage time (month)** | **Molecular weight $M_w$ (g/mol) after storage at** | |
|---|---|---|
| | **25 °C** | **40 °C** |
| 0 | 91.100 | 91.100 |
| 6 | 90.430 | 73.550 |
| 12 | 89.580 | 70.930 |
| 18 | 86.650 | 61.100 |
| 24 | 86.250 | 55.800 |

At a storage temperature of 25 °C changes of 5 % were detected within 2 years. The degradation at 40 °C storage temperature is much stronger. After two years a decrease of 23.8 % can be observed.

## 7. Non-certified values

**NMR-spectroscopy:** experimental signals correspond with calculated data (program ACD)

**IR-Spectroscopy:** IR-spectrum corresponds with reference spectra

**Differential Scanning Calorimetry:** glass transition temperature $T_g$ = 52,1 °C

**Density:** 0,99 g/ml (25 °C, according to DIN 53479)

## 8. Results of the round robin tests

## Non-certified values

### 1. Averaged mol. weights ($M_w$, $M_n$, $M_z$ and $M_p$) and polydispersity $M_w/M_n$ by size exclusion chromatography (SEC)

| Investigator | Mean values of investigators | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Weight-average $M_w$ [g/mol] | Number-average $M_n$ [g/mol] | Z-average $M_z$ [g/mol] | Mol. weight at peak max. $M_p$ [g/mol] | $M_w/M_n$ |
| 1 | 90800 | 46600 | 136200 | 77400 | 1,96 |
| 2 | 92000 | 54600 | 134600 | 91500 | 1,69 |
| 3 | 93100 | 42500 | 136800 | 79450 | 2,20 |
| 4 | 91820 | 57850 | 133550 | 86500 | 1,60 |
| 5 | 87300 | 56100 | 126350 | 82250 | 1,56 |
| 6 | 96050 | 63150 | 141100 | - | 1,52 |
| 7 | 90700 | 53750 | 134500 | 85200 | 1,69 |
| 8 | 91700 | 60550 | 131150 | 87800 | 1,52 |
| 9 | 96300 | 61600 | 140500 | 87500 | 1,58 |
| 10 | 96300 | 60400 | 140950 | - | 1,60 |
| 11 | 90500 | 55000 | 131000 | 86500 | 1,64 |
| **Mean values** | **92400** | **55600** | **135200** | **84900** | **1,68** |
| **Confidence interval** | **1500** | **3400** | **2500** | **2480** | **0,11** |
| **[ %]** | **1,66** | **6,16** | **1,85** | **2,82** | **6,67** |

## Certified Values

## 2. Weight-average molecular weight (Mw) by light scattering (LS)

| Investigator | Mean values of investigators |
|---|---|
| | Weight-average molecular weight $M_w$ [g/mol] |
| 1 | 79500 [a)] |
| 2 | 78100 [a)] |
| 3 | 75100 [b)] |
| 4 | 80100 [a)] |
| 5 | 78400 [b)] |
| 6 | 74800 [a)] |
| 7 | 79900 [b)] |
| 8 | 73700 [d)] |
| **Mean value** | **77450** |
| **Confidence interval** | **1700** |
| **[ %]** | **2,16** |

## 3. Intrinsic viscosity by viscometry

| Investigator | Mean values of investigators |
|---|---|
| | Intrinsic viscosity [η] [ml/g] |
| 1 | 61,26 [a,b] |
| 2 | 58,57 [a,b] |
| 3 | 64,87 [a,b] |
| 4 | 63,29 [a,b] |
| 5 | 57,05 [a,b] |
| 6 | 60,40 [c] |
| 7 | 59,07 [a,b] |
| 8 | 63,70 [c] |
| 9 | 62,53 [c] |
| **Mean value** | **61,19** |
| **Confidence interval** | **1,60** |
| **[ %]** | **2,62** |

**Experimental conditions**

[1] The experimental conditions were determined by the DIN 55 672 – 1 (GPC using tetrahydrofurane (THF) as eluent.

[2] Values correspond to a Rayleigh-ratio $R_\Theta$ = 1,406 E-5 $cm^{-1}$ at 633 nm in toluene

[a] Low-Angle Laser Light Scattering (LALLS),
[b] Multi-Angle Laser Light Scattering (MALLS),
[c] Size Exclusion Chromatography coupled with MALLS-Detector,
[d] Size Exclusion Chromatography coupled with Right-Angle Laser Light Scattering (RALLS) – Detector

| Investigator | Method | Angle (°) | Solvent | Equipment | Wave length (nm) | dn/dc |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | LALLS | 6-7 | THF | KMX 6 | 633 | 0,046 |
| 2 | LALLS | 6-7 | HFIP | KMX 6 | 633 | 0,150 |
| 3 | MALLS | 30-145 | THF | Dawn EOS | 690 | 0,046 |
| 4 | LALLS | 6-7 | THF | KMX-6 | 633 | 0,046 |
| 5 | MALLS | 30-150 | THF | ALV-SP 81 | 647 | 0,046 |
| 6 | LALLS | 6-7 | THF | KMX-6 | 633 | 0,046 |
| 7 | MALLS | 30-150 | THF | ALV 500 | 633 | 0,046 |
| 8 | SEC-LS | 90 | THF | TDA-300 | 633 | 0,046 |

[3] In THF at 30 °C, 6 concentrations from 1 to 5 g/l in an Ubbelohde type viscometer according to HUGGINS [a] and KRÄMER [b] following DIN 51562-1, resp. by means of a capillary viscometer (Viscotek, Weingarten) [c]

All investigators' values consist of averaged values of two measurements.
The mean value results from the averaged investigators' values.

## 9. References


- DIN 55 672 – 1 (GPC using tetrahydrofurane (THF) as eluent)
- DIN 55 672 – 2 (GPC using N,N – Dimethylacetamide (DMAC) as eluent)
- DIN 51 562 – 1 (Viscometry: Determination of kinematic viscosity using a Ubbelohde – Viscometer, Part1: Design and realisation of measurements
- BAM VI. 301 – standard working procedure (StAA 7.2.5.1.) (GPC using THF as eluent)
- BAM VI. 301 - StAA 7.2.5.2. (determination of the molecular weight of polymers using LALLS (Low-Angle Laser Light Scattering))
- BAM VI. 301 - StAA 7.2.5.3. (determination of the viscosity of polymers)