Bericht

ausverkauft / out of stock

Zur Zertifizierung des Referenzmaterials

BAM-P010

Polylaktid (PL)

Chargen-Nr.: **240386**

Berlin, den 13.01.2003

Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P010 Polylaktid (PL), Chargen-Nr.: **240386**

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. Fa. Polymer Standards Service GmbH (PSS), Mainz, hergestellt und in 4 braunen Flaschen (1 l) konfektioniert. Diese Flaschen enthielten jeweils ca. 160 g kristallines Polymer. 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 jeweils 4 Proben (je eine Probe pro Flasche) des Polymers mittels SEC untersucht. Dazu wurden alle Proben mindestens 2mal gemessen.

M_w = 249800 ± 900 g/mol (± 0,34 %)

(Halbe Breite des Vertrauensbereich für 8 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 %)
(Halbe Breite des 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	251400	251400
6	245100	230200
12	243000 [1)]	213400
18	229000	199200
24	227300 [2)]	206000

[1)] nach 9 Monaten, [2)] nach 21 Monaten

Die Ergebnisse zeigen bei einer Lagertemperatur von 25 °C einen Abfall von 10 % innerhalb von 2 Jahren. Der Molekulargewichtsabbau bei 40 °C Lagertemperatur ist erheblich stärker. Nach 2 Jahren kann ein Abbau von 25,1 % 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 = 54,5 °C

Dichte: 1,03 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	246800	116300	414700	197150	2,12
2	249900	130300	406400	222650	1,92
3	239000	-	410000	196500	-
4	257250	131850	439450	198500	1,95
5	223700	124650	362400	183800	1,79
6	244750	120900	405000	-	2,02
7	234700	111150	397800	179250	2,11
8	259900	139800	422800	240600	1,86
9	270000	146050	437500	259000	1,85
10	280800	150900	450700	-	1,86
11	237000	101000	396000	204000	2,35
Mittelwerte	**249400**	**127300**	**413000**	**209000**	**1,98**
Standardabw. s	**15700**	**14800**	**23100**	**25200**	**0,17**
Halbe Breite des Vertrauens-bereichs	**8500**	**8000**	**12500**	**13600**	**0,09**
in %	**3,39**	**6,29**	**3,03**	**6,48**	**4,36**

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	206000 [a)]
2	214100 [a)]
3	230000 [b)]
4	204000 [c)]
5	259500 [a)]
6	249200 [c)]
7	238200 [a)]
8	207400 [d)]
Mittelwert	**225200**
Standardabweichung s	**22400**
Halbe Breite des Vertrauensbereichs	**13500**
in %	**5,98**

3. Intrinsische Viskosität aus der Viskosimetrie

Untersuchende Stelle	Mittelwerte der untersuchenden Stellen
	Intrinsische Viskosität [η] in $ml \cdot g^{-1}$
1	124,65 [a,b)]
2	123,99 [a,b)]
3	130,76 [a,b)]
4	124,04 [a,b)]
5	132,73 [a,b)]
6	123,03 [c)]
7	115,24 [a,b)]
8	125,80 [c)]
9	127,40 [c)]
Mittelwert	**125,29**
Standardabweichung s	**5,00**
Halbe Breite des Vertrauensbereichs	**3,05**
in %	**2,43**

Messbedingungen

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

[2] Alle Werte beziehen sich auf ein Toluol-Rayleigh-Verhältnis R_Θ = 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	0,044
2	LALLS	6-7	HFIP	KMX 6	633	0,150
3	MALLS	30-145	THF	Dawn EOS	690	0,044
4	SEC-LS	30-145	THF	Dawn EOS	690	0,044
5	LALLS	6-7	THF	KMX-6	633	0,044
6	SEC-LS	30-145	THF	Dawn F	647	0,044
7	LALLS	6-7	THF	KMX-6	633	0,044
8	SEC-LS	90	THF	TDA-300	633	0,044

[3] In THF bei 30 °C, 6 Konzentrationen im Bereich von etwa1 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 mittels obiger 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-P010

Polylactide (PL)

Batch No.: **240386**

Berlin, 2003-01-13

Certification report of reference material BAM-P010 Polylactide (PL), Batch No.: **240386**

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	8
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

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

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

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

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 4 brown glass bottles with a volume of 0.5 litre. Each of these bottles contained ca. 160 g of the polymer. The polymers itself consist of a crystalline powder.

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 4 samples of the polymer (one sample per bottle) were investigated by means of SEC. Every sample was measured twice.

M_w = 249.800 ± 900 g/mol (± 0,34 %)
(confidence interval for 8 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	251.400	251.400
6	245.100	230.200
12	243.000	231.400
18	229.000	199.200
24	227.300	206.000

At a storage temperature of 25 °C changes of 10 % were detected within 2 years. The degradation at 40 °C storage temperature is much stronger. After two years a decrease of 25,1 % 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 = 54,5 °C

Density: 1,03 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	246800	116300	414700	197150	2,12
2	249900	130300	406400	222650	1,92
3	239000	-	410000	196500	-
4	257250	131850	439450	198500	1,95
5	223700	124650	362400	183800	1,79
6	244750	120900	405000	-	2,02
7	234700	111150	397800	179250	2,11
8	259900	139800	422800	240600	1,86
9	270000	146050	437500	259000	1,85
10	280800	150900	450700	-	1,86
11	237000	101000	396000	204000	2,35
Mean values	**249400**	**127300**	**413000**	**209000**	**1,98**
Confidence interval	**8500**	**8000**	**12500**	**13600**	**0,09**
[%]	**3,39**	**6,29**	**3,03**	**6,48**	**4,36**

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	206000 a)
2	214100 a)
3	230000 b)
4	204000 c)
5	259500 a)
6	249200 c)
7	238200 a)
8	207400 d)
Mean value	**225200**
Confidence interval [%]	**13500** **5,98**

3. Intrinsic viscosity by viscometry

Investigator	Mean values of investigators
	Intrinsic viscosity [η] [ml/g]
1	124,65 [a,b)]
2	123,99 [a,b)]
3	130,76 [a,b)]
4	124,04 [a,b)]
5	132,73 [a,b)]
6	123,03 [c)]
7	115,24 [a,b)]
8	125,80 [c)]
9	127,40 [c)]
Mean value	**125,29**
Confidence interval	**3,05**
[%]	**2,43**

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_Θ = 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	0,044
2	LALLS	6-7	HFIP	KMX 6	633	0,150
3	MALLS	30-145	THF	Dawn EOS	690	0,044
4	SEC-LS	30-145	THF	Dawn EOS	690	0,044
5	LALLS	6-7	THF	KMX-6	633	0,044
6	SEC-LS	30-145	THF	Dawn F	647	0,044
7	LALLS	6-7	THF	KMX-6	633	0,044
8	SEC-LS	90	THF	TDA-300	633	0,044

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)