

# КАЛИБРОВКА ГЕЛЕВОГО ХРОМАТОГРАФА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ МАРКА — КУНА ДЛЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Б. Г. Беленъкий, Н. П. Недедов*

Определение молекулярно-весовых распределений (МВР) полимеров методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) связано с необходимостью установления зависимости элюционных объемов  $v$  от молекулярного веса  $M$  исследуемого полимера. Однако, как показал Бенуа [1], при ГПХ выполняется общая для всех полимеров, универсальная зависимость  $v$  от произведения характеристической вязкости  $[\eta]$  на  $M$ . Используя эту универсальную калибровку, ряд авторов [2—4] предложил несколько способов перехода от нее к конкретной зависимости  $v = f(\ln M)$ , основываясь на знании констант Марка — Куна, полученных независимым методом, а также нахождения средних молекулярных весов исследуемых полимеров путем комбинации ГПХ и вискозиметрии. Нами предлагается метод построения зависимости  $v = f(\ln M)$  на основе универсальной калибровки Бенуа

$$v = \frac{1}{c_2} \ln c_1 - \frac{1}{c_1} \ln \{[\eta] M\} \quad (1)$$

или

$$[\eta] M = \{[\eta] M\}(v) = c_1 e^{-c_2 v} \quad (2)$$

и величин одного из средних молекулярных параметров ( $[\eta]$ ,  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ) для одного или двух полидисперсных образцов полимера.

По аналогии с (1) искомую зависимость запишем в форме линейного уравнения

$$v = \frac{1}{D_2} \ln D_1 - \frac{1}{D_2} \ln M, \quad (3)$$

либо

$$M = M(v) = D_1 e^{-D_2 v} \quad (4)$$

Подставив (4) в (2), получим для характеристической вязкости гомополимера следующее выражение:

$$[\eta] = [\eta](v) = \frac{c_1}{D_1} \exp(D_2 - c_2)v, \quad (5)$$

а для всего калибровочного образца

$$[\eta] = \frac{\int_{v_a}^{v_b} F(v)[\eta](v) dv}{\int_{v_a}^{v_b} F(v) dv} = \frac{\frac{c_1}{D_1} \int_{v_a}^{v_b} F(v) \exp(D_2 - c_2)v dv}{\int_{v_a}^{v_b} F(v) dv}, \quad (6)$$

где  $F(v)$  — ордината скорректированной на размывание хроматограммы. Для средних молекулярных весов в соответствии с (4) получим

$$\bar{M}_n = D_1 \frac{\int_{v_a}^{v_b} F(v) dv}{\int_{v_a}^{v_b} F(v) e^{D_2 v} dv} \quad (7)$$

$$\bar{M}_w = D_1 \frac{\int_{v_a}^{v_b} F(v) e^{-D_2 v} dv}{\int_{v_a}^{v_b} F(v) dv} \quad (8)$$

Так как  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  и  $F(v)$  — величины, измеряемые на опыте, то для получения коэффициентов  $D_1$  и  $D_2$  достаточно решить систему из двух уравнений типа (6)–(8) или их комбинацию для одного или двух образцов.

Найдем теперь связь констант уравнения Марка — Куна

$$[\eta] = k_\eta M^a \quad (9)$$

с коэффициентами выражения (1) и (3). Приравнивая (1) и (3), заменив  $[\eta]$  из (9) и приравнивая коэффициенты при равных степенях  $\ln M$ , получим

$$a = \frac{c_2}{D_2} - 1 \quad \text{и} \quad k_\eta = c_1 D_1^{-c_2/D_2} \quad (10)$$

Следует отметить, что полидисперсность образцов, используемых для калибровки, ограничена только пределами зависимости (1), линейности которой обычно добиваются при соответствующем подборе хроматографических колонок.

## Выводы

Описывается способ получения калибровочной зависимости  $v_s = f(M)$  на основе универсальной калибровки гель-проникающей хроматографии и двух средних молекулярных характеристик ( $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$ ) для двух или одного полидисперсного образца исследуемого полимера. Метод позволяет также определять константы уравнения Марка — Куна.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 II 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
2. H. Coll, L. P. Prisirowski, J. Polymer Sci., B5, 1153, 1967.
3. D. F. Ablicht, J. M. Racco, 6 International Seminar on GPC, Miami Beach, 1968.
4. A. R. Weiss, E. Cohn-Ginsberg, J. Polymer Sci., B7, 379, 1969.

## CALIBRATION OF A GEL PERMEATION CHROMATOGRAPH AND DETERMINATION OF THE MARK-KUHN CONSTANTS FOR POLYDISPERSE POLYMERS

V. G. Belen'kii, P. P. Nefedov

### Summary

A method is proposed for calibration of GPC columns using the Benoit universal calibration dependence and the average molecular characteristics ( $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$  and  $\bar{M}_n$ ) of polydisperse polymer samples. The method described permits to determine also the Mark — Kuhn — Houwink constants.

УДК 541.64:532.77

## О МЕТОДЕ ЗАМОРАЖИВАНИЯ-ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ

E. M. Бегазцева, Е. Ф. Титова

В настоящее время метод замораживания-травления широко применяется при электронно-микроскопическом исследовании биологических объектов. При изучении микроморфологии водных растворов и студней полимеров возникают методические трудности, вызванные явлением расслоения вследствие охлаждения растворителя. Это приводит к появлению артефактов, искажающих структуру исследуемых объектов. Появление артефактов объясняют расслаиванием растворов полимеров в момент замораживания, т. е. результатом первого этапа препаративной методики [1]. Нами было показано, что наиболее типичный артефакт для растворов — появление сетки на электронно-микроскопической картине — возникает во время монтажа замороженной капли на воздухе комнатной температуры и последующих операций (скола, травления) при  $-100^\circ$ . В этом случае вследствие повышения температуры происходит