

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.

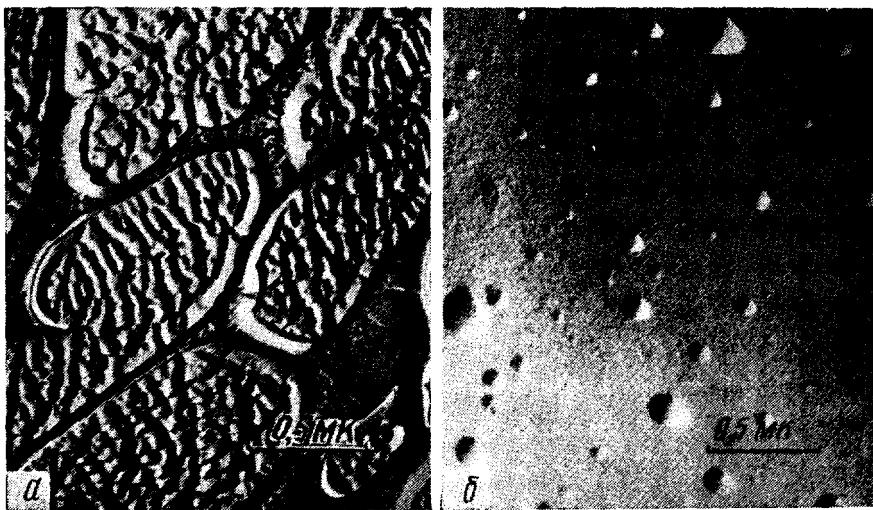
УДК 541.64:532.77

## 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

распад замороженного переохлажденного нестабильного раствора с образованием сетки за счет локализации частиц полимера в определенных участках. Эти выводы были получены для водных растворов желатины, альгината, дексстрана, казеина, поливинилового спирта разной концентрации. Для данных растворов показано, что когда в процессе монтажа и скола температура замороженной капли менялась от  $-150$  до  $-100^\circ$  или выше, на электронно-микроскопической картине появлялся артефакт в виде сетки (рисунок, а). Когда же после охлаждения во фреоне до  $-150^\circ$  каплю замороженного раствора немедленно помещали в специальную камеру с жидким азотом, благодаря чему монтаж, скол и кратковременное травление проводили при температурах объекта от  $-130$  до  $-150^\circ$ , на электронно-микроскопической кар-



Электронная микрофотография 5%-ного раствора желатины, скол при  $-100$  (а) и  $-150^\circ$  (б)

тике артефакт в виде сетки отсутствовал (рисунок, б). Следовательно, для данных растворов артефакты возникают уже в замороженной капле раствора, а не в процессе замораживания.

Поэтому, если в литературе основное внимание уделяется увеличению скорости охлаждения, т. е. первому этапу препарирования, то полученные нами результаты позволяют считать, что не менее важным является требование поддерживать замороженную каплю раствора при температурах от  $-130$  до  $-180^\circ$  при дальнейших операциях препарирования. По этой причине стандартные условия методики замораживания-травления, разработанные Мором для биологических объектов [2], не могут быть полностью перенесены при исследовании растворов и студней полимеров. Надмолекулярная структура студня желатины, препарированного при  $-150^\circ$ , представляет собой сетку, структура которой отлична от типичной сетчатой структуры артефакта. При повышении температуры на элементах структуры студня желатины начинают вырастать кристаллики, обусловленные рекристаллизационными процессами льда. При замораживании вблизи линейных элементов желатины кристаллики льда мельче (литературные данные и результаты рентгеноструктурного анализа); следовательно, процессы рекристаллизации возникают быстрее.

Таким образом, для избежания артефактов при исследовании микроморфологии водных растворов и студней полимеров методом замораживания-травления необходимо проводить монтаж, резку, травление образца при температурах от  $-130$  до  $-180^\circ$  в зависимости от объекта. При этом целесообразно замороженный объект разламывать без прикосновения ножа или охлаждать нож до температуры жидкого азота.

### Выводы

Исследованы причины появления артефактов при изучении водных растворов и студней полимеров методом замораживания-травления. Показано, что типичный артефакт — сетчатая структура — появляется в результате распада замороженного переохлажденного нестабильного раствора при нагревании замороженной капли в процессе препаративных операций. Найдены условия препарирования растворов и студней, при которых артефакты отсутствуют.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 II 1972

ИНТЕРАТУРЫ

1. L. Bachmann, W. W. Schmitt, Naturwissenschaften, 58, 217, 1971.
2. H. Moor, Z. Zellforsch., 62, 546, 1964.

ON THE USE OF THE FREEZING-ETCHING METHOD  
IN ELECTRON-MICROSCOPIC STUDY OF AQUEOUS SOLUTIONS  
AND GELS OF POLYMERS

*E. M. Belavtseva, E. F. Titova*

Summary

The causes of the appearance of artefacts during investigation of aqueous solutions and gels of polymers by the freeze-etching method have been studied. It is shown that a typical artefact - a network structure - results from the decomposition up of a frozen supercooled unstable solution due to heating of a frozen droplet during preparation. The conditions of preparation of solutions and gels have been established under which artefacts are absent.