

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ МАРКА — КУНА — ХАУВИНКА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Кевер Е. Е., Виленчик Л. З., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г.

Предложена хроматографическая методика определения констант Марка — Куна — Хаувинка для полимеров в новом растворителе, основанная на использовании узкодисперсных образцов с известной ММ. Применение микроколоночной эксклюзионной хроматографии позволяет ограничиться весом образца полимера 1 мг.

Эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ) является не только самым простым и в то же время достаточно надежным методом определения ММР полимеров [1], но и может служить для отыскания таких гидродинамических характеристик макромолекул, как константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha} \quad (1)$$

Применение ЭЖХ для данной цели в принципе не ново [2]. Однако ранее это делалось только в сочетании с другими физико-химическими методами исследования полимеров (спектрассеянием, вискозиметрией, осмометрией, скоростной седиментацией), что является достаточно трудоемкой по времени процедурой и требует большого количества образцов.

В настоящей работе предлагается самостоятельное применение микроколоночной ЭЖХ [3, 4] для определения констант K_{η} и α для исследуемого полимера в данном растворителе с использованием полимерных стандартов, т. е. образцов этого полимера с известными ММ.

Применение микроколонической ЭЖХ позволяет проводить такие определения для полимеров, имеющихся в очень малых количествах (<1 мг), что, например, позволяет работать с фракциями полимеров, полученными в процессе обычной ЭЖХ (при ЭЖХ в колонку с внутренним диаметром 4 мм можно ввести 50 мкл раствора полимера с концентрацией 2–3 мг/мл, т. е. ~100 мкг образца и отобрать в максимуме пика ~50 мкг фракции полимера, что достаточно для большого количества определений при микроколонической ЭЖХ). Кроме того, благодаря малому расходу элюента появляется возможность работать с любыми труднодоступными, токсичными и пожароопасными растворителями.

Суть предлагаемого метода определения констант K_{η} и α в следующем. Используя экспериментальную калибровочную зависимость

$$\lg M = C_1 - C_2 t_R, \quad (2)$$

полученную для образцов исследуемого полимера в растворителе¹, где известны K_{η} и α , нетрудно построить универсальную калибровку хроматографической системы

$$\lg (M[\eta]) = \lg K_{\eta} + (\alpha + 1) \lg M = A_1 - A_2 t_R \quad (3)$$

Калибровочная формула (3) на данной системе является общей для всех полимеров и растворителей [5, 6], т. е. она справедлива для исследуемого нами полимера в выбранном растворителе, где неизвестны константы K_{η} и α . Пусть уравнения (2) и (3) теперь относятся к интересующим нас паре полимер — растворитель. Существенным является использование высокоэффективной микроколонки с линейной калибровочной зависимостью $\lg M$ от времени удерживания t_R [7]. Наличие линейной калибровочной зависимости позволяет легко усреднить определяемые характеристики по всем образцам исследуемого полимера, что значительно повышает точность эксперимента и устраняет случайные ошибки.

Сопоставляя равенства (2) и (3), найдем выражения для искомых констант

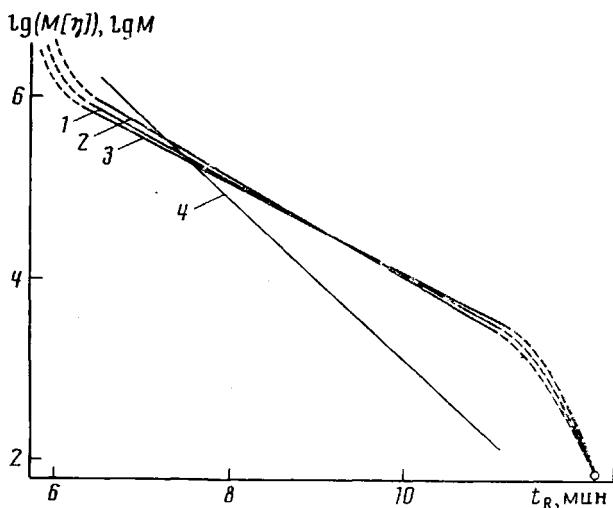
$$\alpha = (A_2/C_2) - 1 \quad (4)$$

$$\lg K_{\eta} = A_1 - A_2 (C_1/C_2) \quad (5)$$

Описанная процедура была применена нами для определения констант K_{η} и α для ПС в дихлорэтане и дихлорметане с использованием данных для ПС в ТГФ.

Микроколоночную ЭЖХ проводили на высокоэффективной ($N=10\,000$ т.т.) колонке размером 0.5×370 мм из фторопласта, заполненной смесью микросферических силикагелей Лихросфер Si-100 и Si-1000, обеспечивающей линейную калибровку в диапазоне $M=3 \cdot 10^3 - 10^8$ [8]. Калибровочные зависимости, полученные для данной колонки в различных растворителях с использованием ПС-стандартов фирм «Waters» и «Altek» (США), показаны на рисунке. Для этого готовили по ~0,2–0,3 мл раствора каждого образца с концентрацией 1 мг/мл. Таким образом, на всю работу было израсходовано менее 1 мг каждого ПС-стандарта и 5–6 мл каждого растворителя, причем большую часть растворителя использовали для приготовления раствора.

¹ Калибровочная зависимость (2) может быть получена стандартным путем с использованием полимерных фракций, обладающих как узким ММР, так и широким.



Калибровочные зависимости $\lg M = C_1 - C_2 t_R$ для растворов ПС в ТГФ (1), ДХЭ (2), дихлорметане (3); 4 – универсальная калибровочная зависимость Бенуа $\lg (M[\eta]) = A_1 - A_2 t_R$, УФ-детектирование, $\lambda = 260$ нм, скорость элюции 5 мкл/мин, температура $25 \pm 1^\circ$

ров. Можно провести эту работу и с 15–20 мкг каждого полимера и 2–3 мл растворителя. Однако работать с такими малыми навесками и объемами слишком сложно и в данном случае неоправдано.

Универсальная калибровка построена с использованием констант для ПС в ТГФ [9]: $K_\eta = 1,25 \cdot 10^{-4}$ дл/г и $a = 0,713$.

Полученные результаты представлены ниже.

Растворитель	$K_\eta \cdot 10^4$, дл/г	a
ДХЭ	2,29/2,1	0,65/0,66
ДХМ	0,98/–	0,74/–

Здесь в числителе приведены значения констант, полученные нами, в знаменателе – из работы [9].

Видно, что полученные значения для ДХЭ хорошо согласуются с литературными данными. Значения констант для ПС в ДХМ в литературе найти не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moore J. C. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 2. P. 835.
2. Беленький Б. Г., Нефедов П. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1658.
3. Кевер Е. Е., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 234.
4. Kever J. J., Belen'kii B. G., Gankina E. S., Vilenchik L. Z., Kurenbin O. I., Zhmakin T. P. // J. Chromatogr. 1981. V. 207. P. 145.
5. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zilliox J. G. // J. chim. phys. et phys. chim. biol. 1966. V. 63. № 11. P. 1507.
6. Виленчик Л. З., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г., Вензель Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2457.
7. Kever J. J., Belen'kii B. G., Gankina E. S., Vilenchik L. Z., Kurenbin O. I., Zhmakin T. P. J. High Res. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1981. V. 4. P. 425.
8. Кевер Е. Е., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П. // Высокомолек. соед. В. 1982. Т. 24. № 6. С. 403.
9. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
13.VIII.1986

DETERMINATION OF CONSTANTS OF THE MARK-KUHN-HAWINK EQUATION USING MICROAMOUNTS OF POLYMERS BASING ON MICROCOLUMN EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

Kever Ye. Ye., Vilenchik L. Z., Gankina E. S., Belen'kii B. G.

Summary

The chromatographic technique of determination of constants of the Mark-Kuhn-Hawink equation for polymers in a new solvent using the narrow-dispersed samples of known MM is proposed. The application of microcolumn exclusion chromatography permits to obtain results having only 1 mg of a polymer.