

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):547(553+584):543.544

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ
n-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И ДИАГИДРИДА
3,3', 4,4'-ДИФЕНИЛОКСИДТЕТРАКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ*Нефедов П. П., Лазарева М. А., Куребин О. И.,
Кудрявцев В. В., Склякова В. П., Котон М. М.*

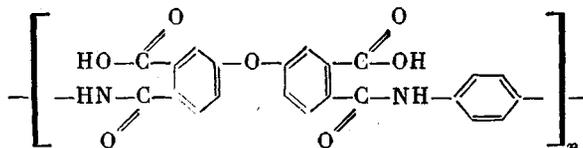
Разработана методика определения с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии ММР полиамидокислот, полученных на основе *n*-фенилендиамина и диагидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбонической кислоты. Методика включает в себя проведение хроматографического анализа на системе колонок с линейным диапазоном разделения по полистиролам 10^3 – 10^6 а.е.м в элюенте *N,N*-диметилформамиде с добавками ТГФ, LiBr и H_3PO_4 по 0,03 М каждого, подавляющими искажающие результирующее ММР эффекты, а также определение калибровочной зависимости $V=f(\lg M)$ для полидисперсных образцов по их характеристическим вязкостям, средним молекулярным массам, с использованием универсальной калибровки. Жидкостная хроматография позволяет проводить анализ ММР полиамидокислот, синтезированных в растворителях, отличных от элюента.

Анализ молекулярных масс и молекулярно-массовой неоднородности термостойких полиимидов имеет ряд особенностей [1–4]. Во-первых, полиимиды обычно нерастворимы либо ограниченно растворимы, и основную информацию о ММР получают при исследовании полиамидокислот (ПАК) — форполимеров, полиимидов. Во-вторых, полиамидокислоты получают в виде раствора, концентрация которого определяется количеством вступивших в реакцию диагидрида и диамина. ПАК, переведенные в раствор после переосаждения, имеют свойства, отличные от исходных. В-третьих, для ПАК неприемлема классическая схема молекулярно-массового анализа полимеров с получением узких фракций разных молекулярных масс, так как они нестабильны во времени и имеют тенденцию деструктурировать, особенно в разбавленных растворах. Поэтому продолжительность молекулярно-массового анализа ПАК должна быть минимальна, а сам анализ основан на исследовании исходных растворов, содержащих полидисперсные образцы. В-четвертых, при молекулярно-массовом анализе необходимо учитывать полиэлектролитную природу полиамидокислот, которая наиболее сильно проявляется при изучении разбавленных растворов ПАК.

Для исследования ПАК, полученных на основе пиромеллитового диагидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПАК ПМ), в комбинации с вискозиметрией использовали методы светорассеяния, мембранной осмометрии, седиментации и эксклюзионной жидкостной хроматографии [1, 3–7].

Значительно меньше исследована полидисперсность ПАК. Значения M_w/M_n для ПАК ПМ, определенные с помощью светорассеяния и мембранной осмометрии, находились в пределах $2,0 < M_w/M_n < 4,5$ [1], а определенные с помощью скоростной седиментации [3] и жидкостной хроматографии [6, 7] — составляли $\approx 2,0$.

В работе [8] методами вискозиметрии и светорассеяния изучали полиамидокислоты, образующиеся при поликонденсации *n*-фенилендиамина и диагидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбонической кислоты (ПАК ДФО ПФ)



Для разбавленных растворов пересаженных ПАК ДФО ПФ в чистом ДМФ получено соотношение Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot M_w^{0,60}$$

Настоящая работа посвящена изучению возможностей метода эксклюзионной жидкостной хроматографии в анализе средних молекулярных масс и полидисперсности ПАК ДФО ПФ.

Оборудование и методы эксперимента. Для исследования образцов ПАК ДФО ПФ применяли методы эксклюзионной жидкостной хроматографии, вискозиметрия и паровой осмометрии.

Эксклюзионную жидкостную хроматографию растворов ПАК ДФО ПФ проводили на хроматографической установке, включающей в себя микронасос МС-300 (ЧССР), обеспечивающий подачу элюента 30 мл/ч, кран-дозатор объемом 1 мл, три колонки размерами 1200×8 мм, расстровый рефрактометрический детектор (СКБ Аналитического приборостроения АН СССР), позволяющий на чувствительности $\Delta n = 2 \cdot 10^{-6}$

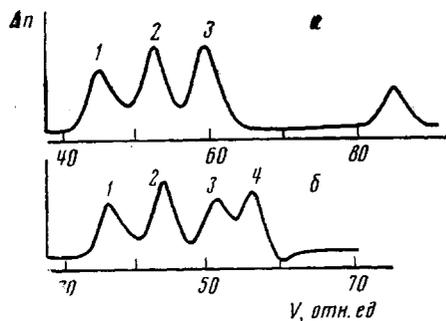


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограммы узкодисперсных стандартов ПС с $M_w = 2\,145\,000$ (1), 173 000 (2), 19 850 (3) и толуола (4), полученные с помощью системы из трех колонок, упакованных макропористыми стеклами с $r_p = 550$ и 125 Å и с Сефадексом LH-20 (а), а также с помощью ранее использованной системы без колонки с Сефадексом LH-20 [4, 7] (б)

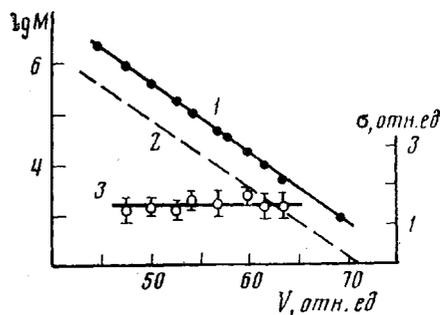


Рис. 2

Рис. 2. Калибровочные зависимости, характеризующие использованную для анализа ММР ПАК систему хроматографических колонок: 1 — молекулярно-массовая зависимость для стандартов ПС; 2 — расчетная молекулярно-массовая зависимость для ПАК ДФО ПФ; 3 — зависимость дисперсии функции приборного уширения от удерживаемого объема

получать пики поликислот от 0,1 до 0,2 шкалы самопишущего потенциометра КСП-04, термостатируемый капельный расходомер. Каждая хроматографическая колонка была упакована макропористыми стеклами с диаметрами пор 1600 и 250 Å и гелем «Сефадекс LH-20». Время хроматографического анализа одного полимера не превышало 4 ч.

На рис. 1 сравнивается разделение заданной смеси узкодисперсных стандартов ПС, полученное при описанных выше условиях (рис. 1, а), с разделением (рис. 1, б), которое обеспечивала хроматографическая система, использованная нами ранее в работах [4, 7]. Следует отметить, что система, характеризуемая рис. 1, а, имеет линейную калибровочную зависимость $V = f \lg M$ в диапазоне молекулярных масс стандартов полистирола фирмы «Waters» от 10^3 до 10^6 (рис. 2).

Характеристические вязкости растворов ПАК ДФО ПФ определяли в капиллярном вискозиметре типа Освальда при 21°. Время истечения чистого ДМФ 76 с. Поправка на кинетическую энергию $B = 1,5$. Известно, что разбавленные растворы ПАК нестабильны. Поэтому при измерениях $[\eta]$ нами использовалась следующая процедура. В несколько (4–5) колбочек известного веса брали навески концентрированного раствора ПАК, который хранили при 0°, после чего колбочки с навесками помещали в термостат тоже при 0°. Перед каждым измерением относительной вязкости их извлекали из термостата, раствор разбавляли по весу, в течение 5–6 мин перемешивали на магнитной мешалке, а затем заливали в вискозиметр, где термостатировали 4–5 мин до начала измерений. Определение относительных вязкостей начинали с минимальной концентрации.

Паровую осмометрию применяли для определения среднечисленных молекулярных масс ПАК ДФО ПФ. Измерения проводили на паровом осмометре фирмы «Hitachi» (Япония, модель 150). Константу прибора K определяли в ДМФ с использованием 2,3-диметоксифенола. Величины M_n находили по формуле

$$M_n = K \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{c}, \quad (1)$$

где $K=3500$, c – весовая концентрация (г/кг), ΔR – изменение сопротивления термистора. Экстраполяция проводилась по трем точкам, лежащим в диапазоне концентрации 0,8–2,0 г/дл. Полное время определения M_n составляло ~2 ч.

Реактивы и полимерные образцы. Основным компонентом хроматографического элюента является ДМФ марки х.ч. производства Шосткинского завода химреактивов, который использовали для хроматографии без дополнительной очистки. Элюент включал в себя также добавки свежеперегнанного ТГФ, полученного с Ереванского завода химреактивов, неорганической соли LiBr марки х.ч. Новосибирского завода редких металлов и неорганической кислоты H_3PO_4 производства Черкасского завода химреактивов.

Калибровку хроматографических колонок по молекулярным массам вели с использованием узкодисперсных стандартов ПС фирмы «Waters» (США), объемы удерживания пиков которых в зависимости от образца идентифицировались с $M_w \cdot 10^{-3} = 2145,0; 867,0; 411,0; 173,0; 98,2; 51,0; 19,8; 10,3; 5,0; 2,0$ и 0,6 (рис. 2). Коэффициенты полидисперсности Шульца для всех образцов, за исключением стандарта с $M_w = 2145000$, согласно сопроводительным данным, не превышали $U_n \leq 0,4$.

Макропористые стекла были получены из Института химии силикатов АН СССР. По данным ртутной парометрии, средние диаметры пор стекол соответствуют 1100 и 250 А. Порошки макропористых стекол фракционировали на виброситах М-3 фирмы «Analizetta-Pulverizetta» (ФРГ). Для заполнения колонок использовали фракции 25–32 и 32–40 мкм. Перед упаковкой стекла в течение 3 ч выдерживали при 250° в муфеле. Предварительно обработанный Сефадекс LH-20 марки «fine» производства фирмы «Pharmacia» (Швеция), набухший в ДМФ, помещали в отдельную колонку.

Синтез образцов ПАК ДФО ПФ осуществляли по известной методике [6, 7]. В реакции использовали диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты марки ч. Олайнского завода химреактивов, прогретый при 200° и 5 тор (т. пл. 230°). n – Фенилендиамин марки ч. Шосткинского завода химреактивов перегоняли в вакууме (т. пл. 141°). Растворители ДМФ и ДМАА для синтеза ПАК сушили гидридом кальция и очищали ректификационной перегонкой.

Молекулярно-массовые характеристики ПАК изменяли варьированием мольного соотношения мономеров и концентрации.

Калибровочные процедуры. Установление калибровочного соотношения $M=f(V)$, связывающего удерживаемые объемы с молекулярными массами ПАК ДФО ПФ, проводили с использованием универсального параметра – произведения характеристической вязкости на молекулярную массу макроцепи $d=[\eta]M$. Исходную универсальную калибровочную зависимость $d=f(V)$ получали с помощью узкодисперсных стандартов полистирола [9].

Для определения $M=f(V)$ была предложена процедура, позволившая совместить преимущества ранее предложенной нами обобщенной калибровочной процедуры [10] с простотой способа расчета, описанного в работе [11]. Данная процедура позволяет определить калибровочную зависимость в виде

$$V = C_1 + C_2 \lg M \quad (2)$$

или полинома более высоких степеней

$$V = \sum_{i=1}^k C_i [\lg M]^{i-1} \quad (3)$$

а также константы K_η и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^a, \quad (4)$$

если: 1) для хроматографической системы известна универсальная зависимость вида $V=f(\lg d)$; 2) для каждого из исследуемых полимеров определен хотя бы один из средних молекулярных параметров $[\eta]$, M_n , M_w ; 3) для каждого исследуемого полимера получена хроматограмма.

Суть калибровочной процедуры состоит в следующем. Используя универсальную калибровочную зависимость $d=f(V)$ и соотношение (4), можно выразить искомую молекулярно-массовую калибровочную зависимость $M=f(V)$ для данного вещества как

$$\lg[M(V)] = \frac{\lg[d(V)] - \lg K_0}{1+a} \quad (5)$$

и, варьируя K_0 и a , получить зависимость (2) или (3) с такими коэффициентами, чтобы вычисленные с ее помощью для всех образцов расчетные значения M_n , M_w , M_v и $[\eta]_p$ были максимально близки к независимо определенным значениям M_n , M_w , M_v и $[\eta]_s$. Критерием наилучшего совпадения, например, для случая характеристических вязкостей, является минимум выражения

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{[\eta]_{i,p} - [\eta]_{i,s}}{[\eta]_{i,s}} \right)^2, \quad (6)$$

где n – число образцов.

Пусть $d=f(V)$ – экспериментально измеренная зависимость вида (2) или (3), предварительно снятая в виде набора точек, соответствующих отдельным стандартам ПС, с последующим сглаживанием на ЭВМ. Зная нормированные хроматограммы $W(V)$ (весовые распределения по удерживаемым объемам), можно получить общеизвестные выражения для средних величин

$$\begin{aligned} [\eta] &= \int_0^{\infty} [\eta](V) W(V) dV \\ M_n &= 1 / \int_0^{\infty} W(V) / M(V) dV \\ M_w &= \int_0^{\infty} M(V) W(V) dV \end{aligned} \quad (7)$$

Используя выражение Марка – Куна – Хаувинка (4) и учитывая, что $[\eta]M=d$, можно написать для разных образцов следующие соотношения:

$$\begin{aligned} [\eta]_i / [\eta]_k &= \int_0^{\infty} W_i(V) d^{a/(a+1)}(V) dV / \int_0^{\infty} W_k(V) d^{a/(a+1)}(V) dV \\ [\eta]_i M_{nk} &= \int_0^{\infty} W_i(V) d^{a/(a+1)}(V) dV / \int_0^{\infty} W_k(V) d^{-1/(a+1)}(V) dV \\ [\eta]_i M_{wk} &= \int_0^{\infty} W_i(V) d^{a/(a+1)}(V) dV \int_0^{\infty} W_k(V) d^{1/(a+1)}(V) dV \\ \frac{M_{in}}{M_{kn}} &= \int_0^{\infty} W_k(V) d^{-a/(a+1)} dV / \int_0^{\infty} W_i(V) d^{-1/(a+1)} dV \\ \frac{M_{iw}}{M_{kw}} &= \int_0^{\infty} W_i(V) d^{1/(a+1)} dV \int_0^{\infty} W_k(V) d^{-1/(a+1)} dV \\ \frac{M_{iw}}{M_{kw}} &= \int_0^{\infty} W_i(V) d^{1/(a+1)} dV / \int_0^{\infty} W_k(V) d^{1/(a+1)} dV, \end{aligned} \quad (8)$$

где i и k – номера образцов.

Полная система уравнений (8) решается методом взвешенных наименьших квадратов относительно константы a уравнения (4). Найденные значения a подставляются в уравнения для средних величин, полученные из выражений (7) с учетом соотношения $[\eta]M=d$.

Полученная из системы уравнений (7) полная система (8) вновь решается методом взвешенных наименьших квадратов уже относительно K_v . По найденным K_v и a определяется зависимость Марка – Куна – Хаувинка для данного типа полимеров

$$\begin{aligned} [\eta]_i &= K_v^{1/(a+1)} \int_0^{\infty} W_i(V) d^{a/(a+1)}(V) dV \\ M_{in} &= K_v^{-1/(a+1)} / \int_0^{\infty} W_i(V) d^{-1/(a+1)}(V) dV \\ M_{iw} &= K_v^{-1/(a+1)} \int_0^{\infty} W_i(V) d^{1/(a+1)}(V) dV \end{aligned} \quad (9)$$

В заключение из соотношения (5) по известным значениям K_v и a определяется вид молекулярно-массовой калибровочной зависимости удерживаемых объемов (3) и коэффициенты этой зависимости.

Калибровку приборного уширения проводили по методу [12] с использованием формулы

$$\sigma^2 = \frac{C_2^2}{4,606} \left[\left(\lg \frac{M_w^*}{M_n^*} \right) - \left(\lg \frac{M_w}{M_n} \right) \right], \quad (10)$$

где M_w^* , M_n^* — хроматографические и M_w , M_n — истинные средние молекулярные массы. Как видно из рис. 2, приборное уширение на данной системе колонок в диапазоне деления полимеров в пределах погрешности не зависит от удерживаемого объема.

Скорректированные на приборное уширение значения средних молекулярных масс определяли по формуле [12]

$$M_i = M_i^* \exp \left\{ \frac{(3-2i)}{2} \cdot \frac{2,303^2 \sigma^2}{C_2^2} \right\}, \quad (11)$$

где M_i — средние молекулярные массы, $M_n (i=1)$, $M_w (i=2)$ и т. д. и

$$M_v = M_v^* \exp \left\{ -a^2 \frac{2,303}{2} \cdot \frac{\sigma^2}{C_2^2} \right\}, \quad (12)$$

где a — показатель в уравнении (4).

В условиях хроматографических экспериментов была определена зависимость $[\eta]$ от M_w для узкодисперсных стандартов ПС. Последовательность точек аппроксимируется линейным уравнением Марка — Куна — Хаувинка вида $[\eta] = 0,37 \cdot 10^{-3} M_w^{0,74}$. Высокое значение показателя степени, по-видимому, обусловлено избирательной сольватацией полистирола ТГФ в смешанном растворителе. В отсутствие ТГФ величина $a = 0,62$ [13].

В настоящее время экспериментально установлено [14, 15], что универсальная калибровка по гидродинамическим объемам выполняется при эксклюзионной жидкостной хроматографии полимеров в хороших, адсорбционно-активных растворителях. Причем условие хорошего качества растворителя относится не только к полимерам, используемым для калибровки, но и к исследуемым полимерам. Нами было обнаружено, что подавление полиэлектролитных эффектов с помощью добавок LiBr резко уменьшает растворимость ПАК ДФО ПФ в ДМФ. Напротив, небольшие добавки H_3PO_4 , введенные в ДМФ совместно с LiBr, существенно улучшают растворимость ПАК ДФО ПФ. В ДМФ с 0,03 M LiBr, 0,03 M H_3PO_4 и 1 об. % ТГФ ПАК ДФО ПФ хроматографируются как электронейтральные полимеры.

С использованием хроматограмм образцов ПАК, значений $[\eta]$ для ПАК и универсальной калибровки по программе, описанной выше, была получена калибровочная зависимость $M = f(V)$ для ПАК ДФО ПФ (рис. 2, штриховая линия), удовлетворяющая уравнению

$$V = 84,2 - 7,44 \lg M \quad (13)$$

В таблице сведены молекулярно-массовые характеристики всех образцов ПАК ДФО ПФ, синтезированных в различных условиях. Обращает на себя внимание тот факт, что показатель полидисперсности в рассматриваемом ряду образцов M_w/M_n колеблется от 1,65 до 3,72 ($3400 < M_n < 34\ 000$ и $5000 < M_w < 59\ 000$). Значение M_v хорошо коррелирует с величинами $[\eta]$.

Гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики ПАК ДФО ПФ, полученные с помощью вискозиметрии и эксклюзионной жидкостной хроматографии

Образец, №	V_R	$[\eta]$, дл/г	M	M_v	M_w	M_z	M_w/M_n
1	51,4	2,78	33 700	52 900	55 500	78 000	1,65
2	51,5	2,16	21 800	54 900	59 000	96 900	2,70
3	51,4	2,13	18 400	44 400	47 200	70 900	2,56
4	52,1	1,81	12 400	34 400	36 700	55 900	2,95
5	52,0	1,54	9000	31 100	33 400	51 800	3,72
6	52,7	1,43	11 500	27 500	29 400	40 400	2,55
7	54,5	0,96	7800	15 000	15 800	21 400	2,00
8	56,0	0,67	5900	10 300	10 900	14 900	1,84
9	56,7	0,58	4800	8300	9300	13 600	1,94
10	58,4	0,48	3500	5700	6000	8600	1,92
11	53,3	—	8300	22 200	23 600	34 400	2,86
12	55,7	—	5600	11 100	11 700	16 800	2,10
13	59,0	—	3400	5000	5200	7000	1,52

На рис. 3 приведены наиболее характерные экспериментальные хроматограммы, полученные для ПАК, синтезированных при различных условиях. Форма хроматограмм и их положение указывают на вид ММР образцов. Чем меньше молекулярная масса, тем с большим V_R элюируется ПАК из колонки. Образцы 2-6,11 имеют хорошо выраженные бимодальные ММР. Наличие в образцах второго максимума указывает на важность определения не только средних молекулярных масс полиамидокислот, но и их ММР.

Рис. 3. Экспериментальные хроматограммы различных образцов ПАК (номера кривых соответствуют номерам образцов)

Рис. 4. Эсклюзивные жидкостные хроматограммы образцов ПАК 3-5 и их «зеркальные отображения» (а), а также ММР в масштабе логарифмов молекулярных масс (б)

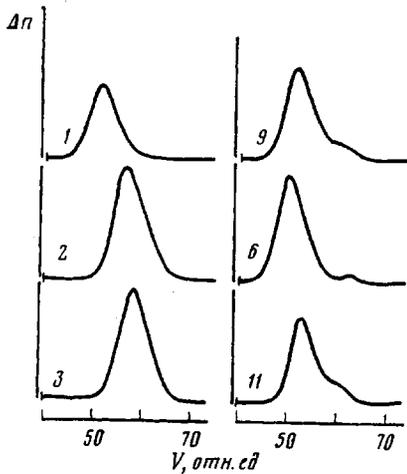


Рис. 3

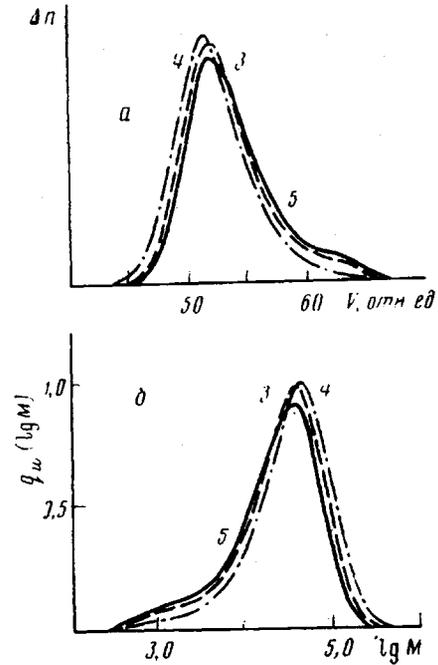


Рис. 4

Являясь весовым распределением по удерживаемым объемам, хроматограмма $F(V)$ может с помощью калибровочной зависимости быть превращена в ММР любого типа.

1. Дифференциальное весовое распределение по логарифмам молекулярных масс

$$g_w(\lg M) = W(V) (dV/d \lg M) \quad (14)$$

2. Интегральное весовое распределение по логарифмам молекулярных масс

$$Q_w(\lg M) = \int_0^{v(M)} W(V) dV \quad (15)$$

3. Дифференциальное весовое ММР

$$g_w(M) = W(V) \frac{\lg e}{M(V)} \cdot \frac{dV}{d \lg M} \quad (16)$$

4. Интегральное весовое ММР

$$Q_w(M) = \int_0^{v(M)} \frac{W(V)}{M(V)} \cdot dV, \quad (17)$$

где $W(V) = F(V) / \int_0^{\infty} F(V) dV$ — нормированная и скорректированная на приборное уширение хроматограмма.

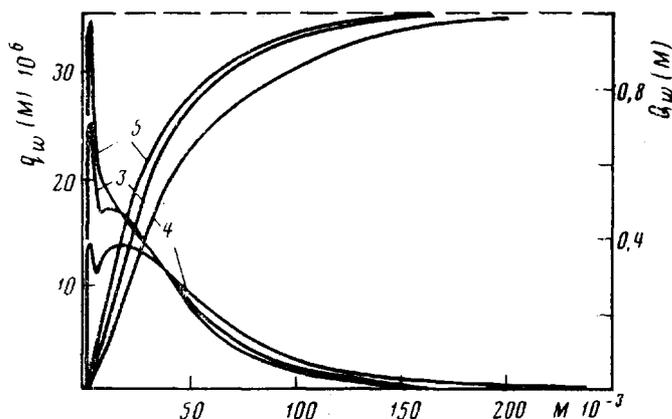


Рис. 5. Дифференциальные $g_w(M)$ и интегральные $Q_w(M)$ молекулярно-массовые распределения образцов ПАК 3-5

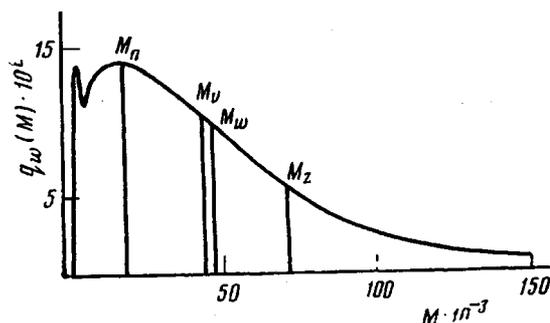


Рис. 6. Положение средних молекулярных масс на ММР ПАК (образец 3)

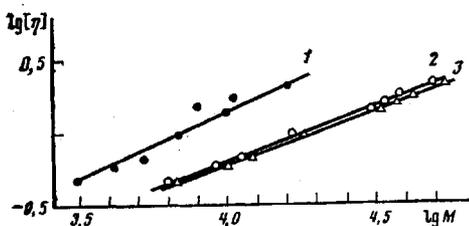


Рис. 7

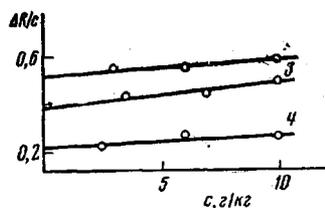


Рис. 8

Рис. 7. Зависимости Марка - Куна - Хаувинка для растворов ПАК в ДМФ с добавками низкомолекулярных электролитов: 1 - $[\eta] = K_v M_w^{0.6}$, 2 - $[\eta] = K_w M_w^{0.5}$, 3 - $[\eta] = K_w M_w^{0.5}$; 21°

Рис. 8. Полученные с помощью паровой осмометрии экспериментальные зависимости приведенного разностного сопротивления термистров от весовой концентрации образцов ПАК 3 ($M_w = 11\,200$), 4 ($M_w = 14\,500$) и 5 ($M_w = 8400$)

В случае линейной калибровочной зависимости вида $V = C_1 - C_2 \lg M$, справедливой для наших условий, хроматограмма $F(V)$ представляет собой зеркальное отражение дифференциального весового распределения по логарифмам молекулярных масс (рис. 4). Дифференциальные и интегральные весовые ММР для этих же образцов приведены на рис. 5. В этой связи важно отметить, что значения средних молекулярных масс M_n , M_w и M_z тем сильнее отличаются друг от друга, чем выше полидисперсность образцов (рис. 6). Значительные различия в величинах молекулярных масс характеризуют полидисперсность образцов, а наличие двух максимумов на кривой - бимодальность распределения.

В процессе хроматографии полимер отделяется от растворителя, в котором был приготовлен исходный раствор. Эта особенность позволяет вести в ДМФ молекулярно-массовый анализ ПАК, полученных в ДМАА (рис. 3), не прибегая к смене элюента. Пик растворителя (ДМАА) выходит из колонок значительно позже самого полимерного образца.

Описанная выше процедура расчета позволила определить соответствующее ПАК ДФО ПФ уравнение Марка - Куна - Хаувинка

$$[\eta] = 5,64 \cdot 10^{-4} M_v^{0,76} \quad (18)$$

Следует отметить, что уравнение (18) получено для средневязкостной молекулярной массы M_v . На рис. 7 сравниваются экспериментальные зависимости $[\eta]$ от молекулярных масс разных степеней усреднения M_n , M_v и M_w , построенные с использованием данных таблицы. Уравнения Марка - Куна - Хаувинка для M_n и M_w будут

$$[\eta] = 1,80 \cdot 10^{-4} M_n^{0,900} \quad (19)$$

$$[\eta] = 7,04 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74} \quad (20)$$

Столь сильное расхождение в значениях K_0 и a объясняется полидисперсностью ПАК ДФО ПФ, для которых, согласно таблице, $1,7 < M_w/M_n < 4,0$. Полученные результаты еще раз подтвердили общеизвестный факт [16], что величины K_0 и a зависят от полидисперсности фракций.

Прямым доказательством справедливости калибровочной процедуры является соответствие значений молекулярных масс, определенных для образцов путем эксклюзионной жидкостной хроматографии и независимо с помощью какого-либо абсолютного метода. Нами использовался метод паровой осмометрии. При измерении образцов 3-5 ПАК ДФО ПФ в чистом ДМФ не наблюдалось никаких аномалий. Зависимости $\Delta R/c$ от c носили обычный характер (рис. 8), а полученные значения M_n в пределах 10%-ной погрешности обоих методов находятся в соответствии между собой (рис. 5).

Авторы работы благодарят А. Е. Русакова за измерение среднечисленных молекулярных масс методом паровой осмометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Stooq, J. Polymer Sci., C 16, 1191, 1967.
2. М. L. Wallach, J. Polymer Sci., A-2, 653, 1967.
3. Д. В. Павлов, А. Г. Чернова, И. К. Пинаева, Высокомолек. соед., B14, 415, 1972.
4. П. П. Нефедов, М. Л. Лазарева, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 220, 389, 1975.
5. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A18, 2362, 1976.
6. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. прикл. химии, 49, 387, 1976.
7. В. И. Колегов, В. П. Склизкова, В. В. Кудрявцев, Б. Г. Беленький, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 232, 848, 1977.
8. V. E. Eskin, I. A. Baranovskaja, M. M. Koton, V. V. Kudrjyucev, V. P. Sklizkova, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 617, 1977.
9. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
10. Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, П. П. Нефедов, М. Л. Александров, В. Б. Мелас, Высокомолек. соед., A19, 907, 1977.
11. T. Provder, J. C. Woodbrey, J. H. Clark, Separation Sci., 6, 101, 1971.
12. S. T. Balke, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1381, 1969.
13. П. П. Нефедов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1973.
14. М. В. Тенников, П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B19, 657, 1977.
15. J. V. Dawkins, M. Hemming, Makromolec. Chem., 176, 1777, 1795, 1815, 1975.
16. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.

**THE MOLECULAR-MASS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF POLYAMIC
ACIDS SYNTHESIZED FROM *p*-PHENYLENE DIAMINE AND
3,3',4,4'-DIPHENYLOXIDE TETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE**

*Nefedov P. P., Lazareva M. A., Kuren'in O. I.,
Kudryavtsev V. V., Sklizkova V. P., Koton M. M.*

Summary

The technique of the determination of MMD of polyamic acids synthesized from *p*-phenylene and 3,3',4,4'-diphenyloxide tetracarboxylic dianhydride by means of exclusion liquid chromatography has been elaborated. This technique includes the chromatographic analysis on the column system with the linear separation range towards polystyrenes in *N,N'*-dimethylformamide eluent with THF, LiBr and H₃PO₄ additives depressing the effects distorting the resulting MMD. The second part of this technique is the determination of the calibration dependence $V-f(\lg M)$ for polymolecular samples from their intrinsic viscosities, average molecular masses and universal calibration. The technique proposed permits to analyse MMD of polyamic acids synthesized in solvents differing from an eluent.
