

УДК 541.64 : 539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИ-[2,5-(4',4"-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА]

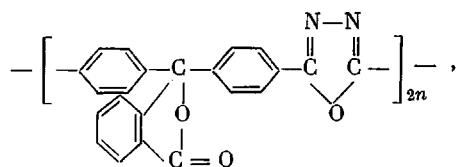
*С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак,
С. В. Виноградова, Л. Р. Тур, Д. Шароши*

Как известно, синтез тепло- и термостойких гетероцепных полимеров представляет собой новое направление полимерной химии, получившее широкое развитие в последние годы. Однако разностороннее исследование, в том числе установление связи между свойствами и молекулярным весом этих полимеров до недавнего времени было существенно затруднено вследствие их нерастворимости в органических растворителях.

Первые сведения [1-4] о молекулярно-весовых характеристиках циклоцепных полимеров в литературе появились лишь после того, как были синтезированы растворимые полиимиды.

К классу циклоценных полимеров относятся синтезированные нами поли-1,3,4-оксалиазолы 4',4"-дифенилфталидкарбоновой кислоты [5, 6]. Хорошая растворимость этих полимеров в обычных органических растворителях открывает возможности детального исследования свойств растворов поли-1,3,4-оксалиазолов.

Цель данной работы — исследование молекулярно-весового распределения (МВР) поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола]



синтезированного методом одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте.

Кроме того, нами была оценена ширина фракций, получающихся при фракционировании методом распределения между двумя жидкими фазами из 1%-ного исходного раствора, который был применен нами в данной работе.

МВР является одной из основных характеристик полимера. Наиболее распространенным методом определения МВР в настоящее время является построение интегральной и дифференциальной кривых МВР по данным фракционирования. Известные допущения о ширине фракций при построении интегральной кривой, естественно, снижают точность результатов.

Более современным методом исследования МВР полимеров является метод седиментационного анализа в аналитической ультрацентрифуге. Отсутствие каких-либо допущений при интерпретации данных седиментационного анализа позволяет получить картину МВР в полимере, наиболее близкую к истинной.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемого поли-1,3,4-оксациазола 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты осуществляли следующим образом. В реакционную колбу, снабженную мешалкой с гидравлическим затвором и барботером для подачи аргона, загружали 14,96 г 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты, 16,08 г дигидразида 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты и 280 г полифосфорной кислоты (содержание P_2O_5 в полифосфорной кислоте — 84,5 вес. %). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре до образования тонкодисперсной суспензии, после чего в течение 1 часа нагревали до 140° и выдерживали при этой температуре 5 час. Полученный очень густой раствор полимера в полифосфорной кислоте выгружали в холодную воду, измельчали, отмывали от полифосфорной кислоты водой, 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия, экстрагировали водой в течение суток и высушивали в вакууме при $\sim 80^\circ$. Далее полученный полимер переосаждали из 3%-ного раствора в N-метилпирролидоне водой, отфильтровывали, промывали на фильтре ацетоном и высушивали в вакууме при 100—120°. Выход полимера после переосаждения 29,2 г (99% от теоретического). По данным элементарного анализа полимер не содержит фосфора.

Для фракционирования полученного таким образом поли-1,3,4-оксациазола нами был выбран метод распределения между двумя жидкими фазами, так как по данным Райниша с сотрудниками [7, 8] при этом методе фракционирования достигается хорошая селективность и воспроизводимость результатов. Фракционирование проводили в системе тетрахлорэтан (ТХЭ) — фенол — гептан по следующей методике: 8 г полимера растворяли в 800 мл смеси тетрахлорэтана с фенолом (1:1 по весу) и помещали в сосуд для фракционирования емкостью 3 л, снабженный рубашкой для терmostатирования, мешалкой, капельной воронкой для подачи осадителя и краном для отбора фракций. При включенном мешалке и температуре 28 \pm 0,2° добавляли n-гептан до появления устойчивой мутти. Затем температуру повышали до полного исчезновения мутти 40—50° и снова доводили до рабочей температуры. При этой температуре перемешивание продолжали еще 4 часа, затем прекращали и фрак-

Таблица I
Результаты фракционирования поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола]*

Фракция, №	Вес фракции, г	Весовая доля фракции W_i	Суммарная весовая доля $\sum W_i + \frac{1}{2} \cdot (W_i + 1)$	$[\eta]$ в DMAc дл/г	$[\eta]$ в ТХЭ дл/г	$S_0 \cdot 10^{13}$ в DMAc, см/сек. ·дин	M_w
1	0,4012	0,0505	0,0253	0,14	0,16	1,45	8 500
2	0,3207	0,0404	0,0708	0,27	0,36	2,10	36 000
3	0,3801	0,0479	0,1149	0,40	0,48		
4	0,3260	0,0411	0,1594	0,47	0,59	2,52	57 000
5	0,2322	0,0293	0,1946	0,51	0,70		
6	0,2107	0,0265	0,2225	0,53	0,76		
7	0,3120	0,0393	0,2554	0,55	0,87	2,86	118 000
8	0,3118	0,0393	0,2947	0,65	0,94		
9	0,3111	0,0392	0,3340	0,68	0,98		
10	0,3328	0,0419	0,3745	0,71	1,00	3,19	167 000
11	0,3716	0,0468	0,4189	0,74	1,03		
12	0,3767	0,0475	0,4660	0,78	1,05		
13	0,4364	0,0550	0,5173	0,81	1,08		
14	0,3759	0,0474	0,5685	0,86	1,33		
15	0,4947	0,0623	0,5996	0,90	1,46		
16	0,3033	0,0382	0,6736	0,92	1,49	3,73	225 000
17	0,3188	0,0402	0,7128	0,96	1,62		
18	0,5514	0,0695	0,7676	0,99	1,67		
19	0,2708	0,0341	0,8194	1,07	1,75		
20	0,2126	0,0268	0,8499	1,12	2,03	4,44	330 000
21	0,2134	0,0269	0,8767	1,20	2,24		
22	0,3058	0,0385	0,9094	1,29	2,59	4,93	493 000
23	0,1070	0,0135	0,9354	1,75	2,86	6,06	800 000
24	0,1450	0,0183	0,9513	1,86	2,94		
25	0,3138	0,0395	0,9802	1,91	3,12	6,49	855 000

* Для фракционирования было взято 8,0 г полимера; потери при фракционировании составили 0,8%.

ционную смесь оставляли на несколько часов, после чего в сосуде образовались две жидкие фазы: верхняя — раствор полимера и нижняя — высокомолекулярная фракция. Нижнюю фазу через кран сливали в мерный цилиндр, разбавляли растворителем в 10 раз и осаждали диэтиловым эфиром. В сосуд для фракционирования добавляли новую порцию α -гентана для выделения следующей фракции и операцию повторяли до конца фракционирования. Для повышения селективности фракционирования отдельные фракции подвергали рефракционированию.

Нами было проведено два параллельных фракционирования на 13 и 25 фракций. Результаты фракционирования на 25 фракций приведены в табл. 1.

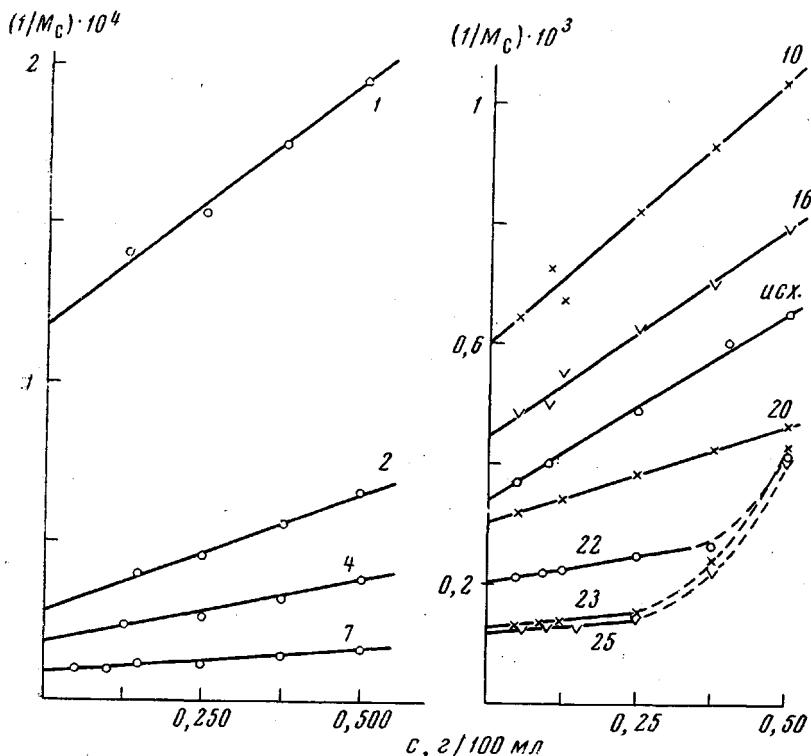


Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярных весов фракций и исходного полиоксадиазола. Здесь и на рис. 2 номера у прямых соответствуют номерам фракций

Были измерены вязкости фракций и нефракционированного полимера в N,N-диметилацетамиде (ДМАЦ) и ТХЭ при $20 \pm 0,05^\circ$ для четырех-пяти концентраций в интервале концентраций 0,1—1,0 г/100 мл в вискозиметре с «висящим» уровнем.

Графической экстраполяцией по уравнениям Шульца — Блашке [9]: $\eta_{уд} / c = [\eta]_{ШВ} + k_{ШВ} \cdot [\eta]_{ШВ} \cdot \eta_{уд}$; Хаггинса [10]: $\eta_{уд} / c = [\eta]_X + k_{ХАГ} \cdot [\eta]_X^2 \cdot c$ и Мартина [11]: $\ln(\eta_{уд} / c) = \ln[\eta]_M + k_M \cdot [\eta]_M \cdot c$ были найдены соответствующие характеристические вязкости. Истинная характеристическая вязкость была рассчитана нами согласно рекомендации Сакай [12] по уравнениям

$$[\eta] \cong \frac{[\eta]_{ШВ} + [\eta]_X}{2} \quad (\text{для ДМАЦ})$$

$$\text{и } [\eta] \cong \frac{[\eta]_M + [\eta]_X}{2} \quad (\text{для ТХЭ})$$

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Молекулярные веса фракций были определены из седиментационных данных по методу Арчибальда [13, 14] для четырех-шести концентраций в интервале 0,05—0,5 г/100 мл. Путем графической экстраполяции на бесконечное разбавление был определен истинный молекулярный вес (рис. 1, а и табл. 1). Исследования проводили на ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия) при температуре ротора

$20 \pm 0,1^\circ$ в ДМАЦ со скоростью 8000—28000 об./мин в зависимости от молекулярного веса. Скорость вращения ротора подбирали так, чтобы градиентные кривые пересекались с линией мениска под достаточно большим углом.

Измерения коэффициентов седиментации S фракций и нефракционированного полимера производили в ДМАЦ при скорости вращения ротора 50000 об./мин и температуре ротора $20 \pm 0,1^\circ$ с использованием оптики Филлпса — Свенсона. Интервал концентраций — 0,05—0,5 г/100 мл. Измерение проводили при четырех-шести концентрациях, и графической экстраполяцией на бесконечное разбавление получали константы седиментации S_0 (рис. 2).

Удельный парциальный объем полимера в ДМАЦ $\bar{v} = 0,6869 \text{ см}^3/\text{г}$ измеряли пикнометрически, плотность ДМАЦ $\rho = 0,9435 \text{ г}/\text{cm}^3$, вязкость ДМАЦ $\eta_0 = 1,0885 \text{ спуз.}$

По данным фракционирования, а также измерений вязкости, седиментации и молекулярных весов были построены кривые МВР. Дифференциальные кривые МВР были построены методом числового дифференцирования [15], так как этот метод свободен от тех субъективных ошибок, которые возможны при общепринятом методе графического дифференцирования интегральной кривой МВР.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены концентрационные зависимости «кажущихся» молекулярных весов и коэффициентов седиментации фракций поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола]. Как видно из этих рисунков, линейная зависимость S_c и $M_{\text{как}}$ от концентрации сохраняется во всем интервале исследованных концентраций вплоть до молекулярного веса порядка 300 000. Для наиболее высокомолекулярных фракций увеличение концентрации выше 0,25 г/100 мл

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации фракций и исходного полиоксациазола

приводит к отклонению от линейной зависимости, что естественно для таких больших молекулярных весов.

Найденные зависимости характеристической вязкости и константы седиментации от молекулярного веса были использованы при построении кривых МВР.

Таблица 2

Молекулярно-весовые характеристики поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола]

Метод нахождения	$[\eta] \text{ ДМАЦ}, \text{дл/г}$	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Измеренные	0,80	227 000	—	—
Рассчитанные из кривых МВР (25 фракций)	0,83	237 000	79 000	3,00
Рассчитанные из кривых МВР (13 фракций)	0,82	228 000	77 000	2,95
Рассчитанные из седиментационных данных	—	249 000	80 000	3,10

На рис. 3 представлены кривые МВР поли-1,3,4-оксадиазола, построенные по данным двух параллельных фракционирований на 13 и 25 фракций. Как видно из этого рисунка, фракционирование методом распределения между двумя жидкими фазами дает хорошее разрешение в на-

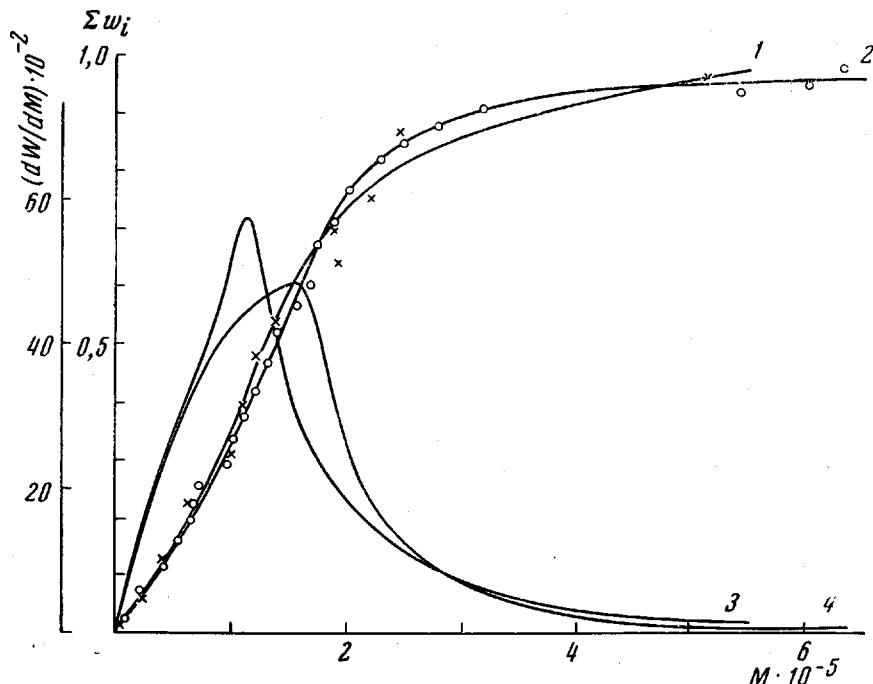


Рис. 3. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) кривые МВР полиоксадиазола, построенные по результатам фракционирования на 13 (1, 3) и 25 (2, 4) фракций

чальной области МВР даже при фракционировании на 13 фракций из 1%-ного исходного раствора. А так как коэффициент полидисперсности, рассчитываемый из кривой МВР, в основном определяется степенью разделения в низкомолекулярной части, то, как видно из табл. 2, коэффициенты полидисперсности, рассчитанные на кривых МВР при фракционировании на 25 и 13 фракций, очень близки. Селективность же в средней и высокой области молекулярных весов при фракционировании на 13 фракций еще недостаточна, о чем можно судить по более узкому максимуму на дифференциальной кривой (рис. 3, кривая 3). Кроме того, нами были рассчитаны кривые МВР из данных скоростной седиментации нефракционированного образца поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксидиазола] по методу Гостинга [16].

При пересчете экспериментальных градиентных кривых, снятых при трех различных концентрациях, в кривые распределения по коэффициентам седиментации мы обнаружили, что расширение градиентной кривой

Таблица 3

Молекулярно-весовые характеристики поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксидиазола] при графическом фракционировании кривой МВР

Число графических «фракций»	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
11	270 000	112 900	2,4
20	251 000	96 300	2,6
40	249 000	80 000	3,1
50	244 000	78 600	3,1
60	242 000	77 900	3,1

за счет диффузии исчезающе мало по сравнению с расширением за счет полидисперсности. Об этом можно судить по почти полному совпадению кривых распределения $q_w(S)$, полученных при различных временах t от начала седиментации (рис. 4).

На рис. 5 и 6 приведены дифференциальные и соответствующие интегральные кривые распределения по коэффициентам седиментации для концентраций полимера в ДМАЦ 0,5; 0,4 и 0,25 г/100 мл. Из интеграль-

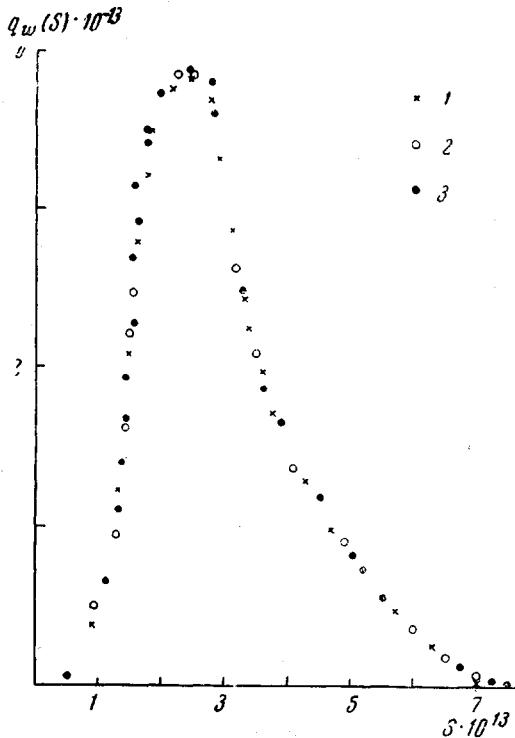


Рис. 4

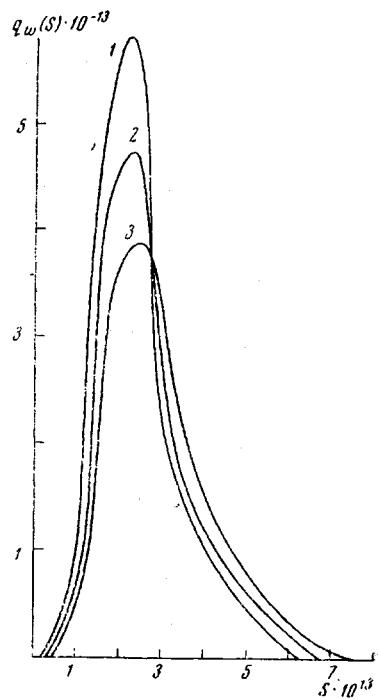


Рис. 5

Рис. 4. Распределение $q_w(S)$ для полиоксадиазола, рассчитанное при различных временах от начала седиментации:
1 — 4980, 2 — 6180, 3 — 7380 сек:

1 — 4980, 2 — 6180, 3 — 7380 сек

Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации полиоксадиазола для $c = 0,5$ (1), 0,4 (2) и 0,25 (3) г/100 мл

ных кривых графической экстраполяцией (рис. 7) по методу Гралена [17] была найдена истинная функция распределения по S_0 (рис. 6). Следует отметить, что при экстраполяции S_c к бесконечному разбавлению (рис. 7) для графических фракций наблюдается хорошее согласие с ходом концентрационных зависимостей коэффициентов седиментации, непосредственно измеренных для экспериментальных фракций (рис. 2).

Кривая распределения по S_0 , приведенная на рис. 6, была пересчитана в интегральную кривую распределения по молекулярным весам, и методом числового дифференцирования [15] была получена дифференциальная кривая распределения (рис. 8, кривые 1, 3). Из кривой МВР поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] были рассчитаны его \bar{M}_w , \bar{M}_n и коэффициент полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n . Результаты расчета приведены в табл. 3, из которой видно, что коэффициент полидисперсности достигает постоянного значения $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,1$ при равномерном графическом «фракционировании» на 40—50 фракций и дальнейшее увеличение числа «фракций» не изменяет этого значения.

Характерно, что увеличение числа таких «фракций» в большей степени влияет на среднечисленный молекулярный вес, чем на средневесовой молекулярный вес. Это указывает на то, что дробность фракционирования для расчета \bar{M}_w/\bar{M}_n (как при графическом, так и при препаративном фракционировании) особенно важна в области низкомолекулярных фракций, так как именно низкомолекулярная часть МВР особенно влияет на рассчитываемую из кривой величину \bar{M}_n .

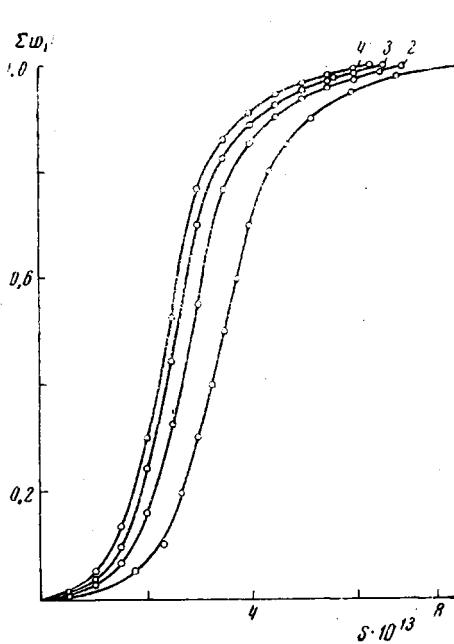


Рис. 6

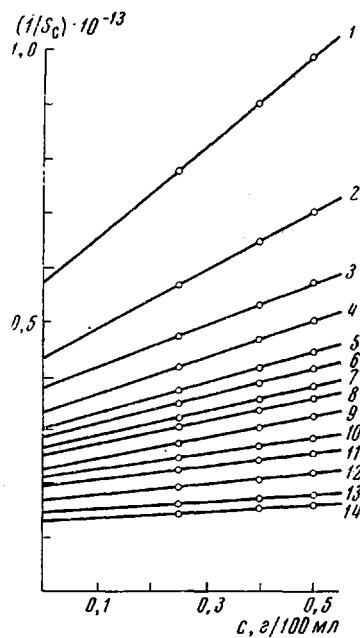


Рис. 7

Рис. 6. Интегральные кривые распределения полиоксациазола по коэффициентам седиментации при $c = 0$ (1); 0,25 (2); 0,4 (3) и 0,5 $\text{г}/100 \text{ мл}$ (4)

Рис. 7. Экстраполяция на бесконечное разбавление коэффициентов седиментации полиоксациазола для графических фракций:

1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60, 8 — 70, 9 — 80, 10 — 85, 11 — 90, 12 — 95, 13 — 98, 14 — 100%

Вычисленный нами по данным фракционирования коэффициент полидисперсности для исследуемого полимера равен 3,0 (табл. 2). Это практически совпадает с величиной 3,1, найденной седиментационным методом, если учесть, что при исследовании полидисперсности в последнем случае отсутствуют потери полимера, возможные при препаративном фракционировании.

Поскольку метод седиментационного анализа МВР свободен от ряда не всегда оправданных допущений, которые приходится делать при построении кривых МВР и расчете коэффициентов полидисперсности по данным фракционирования, очевидно, результаты, полученные в данной работе близки к истинным. Вместе с тем, сопоставление кривых МВР, полученных методом седиментационного анализа и фракционированием на 25 фракций (рис. 8) и соответствующих коэффициентов полидисперсности (табл. 2) свидетельствует о том, что выбранная нами методика фракционирования обеспечивает достаточную селективность при разделении фракций по молекулярным весам.

Широкое распределение $c (\bar{M}_w/\bar{M}_n) > 2$, как известно, может получаться в случае образования разветвленного полимера при отсутствии обменных реакций [18]. Однако для разветвленного полимера естественно было ожидать нелинейной зависимости вязкости от молекулярного веса в

двойных логарифмических координатах [19]. Однако этого в исследуемом интервале молекулярных весов (от 8 500 до 855 000) обнаружено не было.

Ранее [6] было показано, что ответственным за образование разветвления для свободных полимеров может быть лактонный цикл. Однако в ИК-спектре (рис. 9) даже последней, наиболее высокомолекулярной фракции, не обнаруживается полоса поглощения в области 1700–1710 cm^{-1} , характерная для карбонильной группы лактама [20].

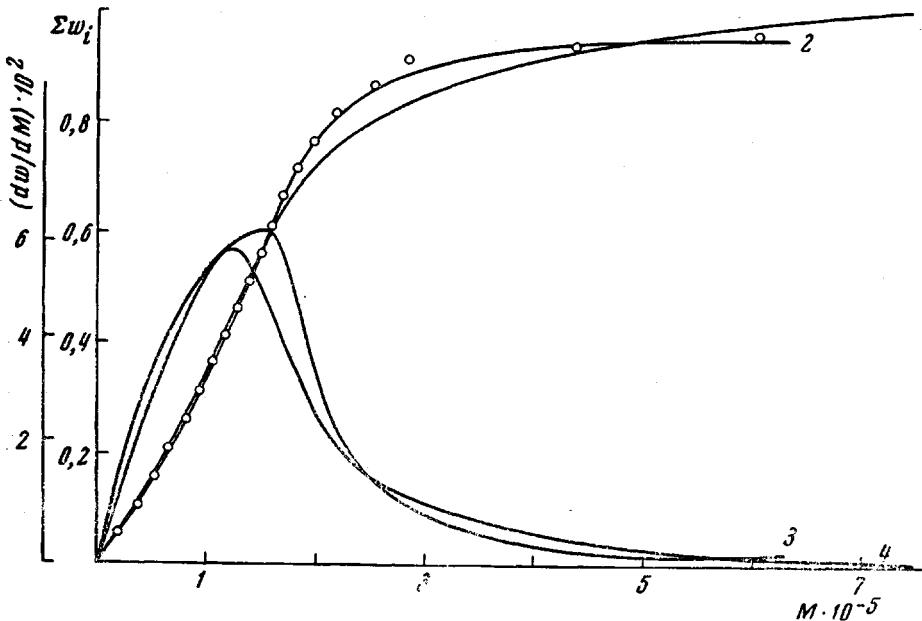


Рис. 8. Кривые МВР полиоксадиазола по данным седиментации (1, 3) и фракционирования (2, 4); интегральные кривые (1, 2) и дифференциальные (3, 4)

Таким образом, разветвления макромолекул исследуемого полимера не обнаружено.

По-видимому, причиной широкого МВР поли-[2,5-(4',4"-дифенилен-фталид)-1,3,4-оксадиазола] могут быть особенности процесса одностадийной полиликлинизации в полифосфорной кислоте, которые в настоящее время практически не известны.

Метод седиментационного анализа был применен нами также для исследования МВР внутри фракций поли-1,3,4-оксадиазола, полученных при фракционировании образца из 1%-ного раствора на 25 и 13 фракций. Обработка экспериментальных градиентных кривых фракций осуществлялась аналогично описанному выше, но дополнительно проводилась экстраполяция на бесконечное время для исключения вклада диффузии в уширение градиентной кривой [19] для низкомолекулярных фракций.

На рис. 10 (а, б) приведены дифференциальные кривые распределения по константам седиментации для низкомолекулярной ($M_w = 36\ 000$) и высокомолекулярной ($M_w = 855\ 000$) фракций исследуемого поли-1,3,4-оксадиазола, полученных при фракционировании на 25 фракций. Коэффициент полидисперсности для этих фракций составляет 1,18 и 1,31 соответственно. Как видно из рис. 10, дифференциальные кривые распределения фракций симметричны в отличие от кривой для нефракционированного образца (рис. 3). Это подтверждает высказанные ранее [21, 22] соображения о том, что к экспериментальным градиентным кривым таких фракций вполне применимо гауссово приближение, что значительно упрощает обработку экспериментальных данных.

Кривые распределения по S_0 высокомолекулярных фракций, полученных при фракционировании поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола] на 13 фракций значительно отклоняются от гауссовых с той же полидисперсностью (рис. 10, ε), а коэффициент полидисперсности соответственно увеличивается ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,49$). В области низкомолекулярных фракций селективность практически одинакова для обоих фракционирований (рис. 10 a, ε) и $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,14$, что не удивительно, поскольку дробность фракционирования в низкомолекулярной области в

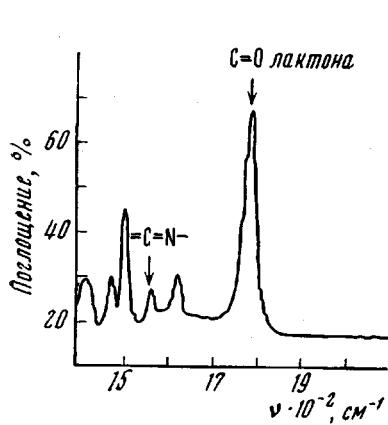


Рис. 9

Рис. 9. ИК-спектр фракции 25 полиоксациазола с $\bar{M}_w = 855\ 000$

Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения по константам седиментации фракций полиоксациазола:

a — для фракции 2 с $\bar{M}_w = 36\ 000$; b — 25 с $\bar{M}_w = 855\ 000$; ε — 2 с $\bar{M}_w = 56\ 000$; ε — 13 с $\bar{M}_w = 786\ 000$; a, b — фракционирование на 25, ε , ε — на 13 фракций, сплошная кривая — экспериментальная, штриховая — Гаусса

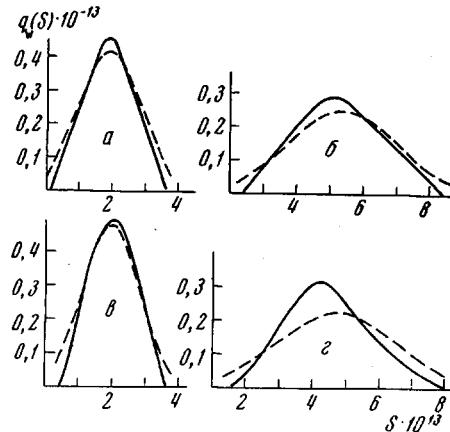


Рис. 10

обоих случаях была одинакова. Следует отметить, что для расчета коэффициента полидисперсности внутри фракции достаточно проводить графическое фракционирование кривых МВР на 10—12 фракций, и дальнейшее увеличение числа графических фракций не меняет коэффициента полидисперсности.

Выводы

1. Исследована полидисперсность и построены кривые молекулярно-весового распределения поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола] по данным фракционирования методом распределения между двумя жидкими фазами и по данным седиментационного анализа.

2. Показано, что исследованный полиоксациазол имеет сравнительно широкое распределение ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 3,0 \pm 0,1$).

3. Показана хорошая селективность фракционирования методом распределения между двумя жидкими фазами: коэффициент полидисперсности фракций составляет 1,14—1,13 при фракционировании на 25 фракций из 1%-ного раствора.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wallach, Polymer, 8, 1170, 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, Я. С. Выгодский, Л. В. Бойко, Н. А. Голубева, Высокомолек. соед., Б10, 398, 1968.

4. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Т. М. Бабчиницер, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., А12, 56, 1970.
 5. В. В. Коршак, С. В. Виноградов, Д. Т. Тур, Авт. свид. 221276 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 24, 92.
 6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
 7. K. Gerke, G. Reinisch, Faserforsch. und Textiltechn., 17, 201, 1966.
 8. G. Reinisch, G. Rafler, G. Timofeeva, Angew. Makromolek. Chem., 7, 110, 1969.
 9. G. V. Schulz, J. Blaschke, Prakt. Chem., 158, 130, 1940.
 10. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
 11. H. Staudinger, W. Heuer, Z. phys. Chem., A171, 129, 1934.
 12. T. Sakai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1659, 1968.
 13. W. I. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
 14. W. I. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
 15. M. Teichgräber, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 249, 1968.
 16. L. I. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
 17. N. Gralen, Sedimentation ad diffusion measurements on cellulose and cellulose derivates, Uppsala, 1940.
 18. G. Mayeur, J. R. Dagon, J. Polymer Sci., 2, 263, 1964.
 19. В. Н. Цвеков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 159.
 20. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, В. В. Локшиц, Л. М. Комарова, Высокомолек. соед., А9, 1792, 1967.
 21. С. Я. Френкель, Успехи физ. н., 53, 161, 1954.
 22. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 344.
-

STUDY OF THE POLYDISPERSITY OF POLY-[2,5-(4',4''-DIPHENYLENE PHTHALIDE)-1,3,4-OXADIAZOLE]

**S. A. Pavlova, G. I. Timofeeva, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova,
D. R. Tur, D. Sharoshi**

Summary

Poly-[2,5-(4',4''-diphenylene phthalide)-1,3,4-oxadiazole] has been synthesized by one stage polycyclization in polyphosphoric acid. The polydispersity has been studied from the fractionation and sedimentation analyses data. The polydispersity coefficient of the polymer studied $M_w/M_n = 3.0 \pm 0.1$. The polydispersity coefficient within the fractions ranges from 1.14 to 1.49, depending on the number of fractions into which the polymer has been divided.
