

УДК 541(64+24)

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА,  
СИНТЕЗИРОВАННОГО В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

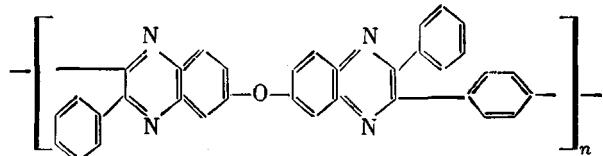
*Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Ронова И. А.,  
Павлова С.-С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. Н.,  
Коршак В. В.*

Изучены молекулярно-массовые характеристики четырех образцов поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)] с различной степенью завершенности реакции, синтезированных методом одностадийной низкотемпературной поликонденсации 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и 3,4,3',4'-тетрааминодифениленоксида в среде *m*-крезола и хлористого метиlena. Показано, что гидродинамические свойства полифенилхиноксалина не зависят от среды поликонденсации. ММР образцов полифенилхиноксалина с различной степенью завершенности реакции, синтезированных в среде *m*-крезола, соответствует наиболее вероятному распределению с коэффициентом полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ . Образец полифенилхиноксалина, синтезированный в среде хлористого метиlena, имеет более узкое распределение по сравнению с наиболее вероятным.

В последнее время уделяется большое внимание исследованию ММР полимеров, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации, причем полученные данные весьма противоречивы [1–5]. При поликонденсационных процессах, протекающих по ступенчатому механизму, полимеры должны обладать ММР, отвечающим наиболее вероятному распределению (с коэффициентом полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ ). Однако в ряде работ приведены экспериментальные данные о более узком ММР полимеров, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации.

Целью настоящей работы является изучение ММР и гидродинамических свойств полифенилхиноксалина в зависимости от степени завершенности реакции и среды синтеза.

Объектом исследования были выбраны образцы полифенилхиноксалина (ПФХ), синтезированные методом низкотемпературной поликонденсации в среде *m*-крезола (образцы 1, 2 и 3) и в среде хлористого метиlena с добавкой 11 об.% метилового спирта (образец 4); полимеры имели общую формулу



Полифенилхиноксалины синтезировали по методикам [6, 7] при комнатной температуре, причем исходный мономер – 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензол – в условиях синтеза в реакционной среде нерастворим, и только после образования на начальных стадиях процесса олигомеров и полного исчерпания мономеров реакция роста макромолекул переходит в раствор. Выделение полимеров из реакционной массы осуществляли следующим образом: реакционную массу в *m*-крезоле разбавляли

ляли хлороформом, осаждали в метанол и сушили до постоянного веса (образцы 1, 2 и 3). Образец 4 выделяли испарением хлористого метилена и метанола и сушили до постоянного веса. Выход полимера во всех случаях количественный.

Полимеры расфракционированы методом распределения между двумя жидкими фазами в системе тетрахлорэтан – фенол – гептан по методике [8]. Для образцов 1 и 2 было получено по 26 фракций из 1%-ного исходного раствора, для образца 3 – проведено два параллельных фракционирования на 10 фракций из 0,25%-ного исходного раствора, для образца 4 – два параллельных фракционирования на 24 фракции из 1%-ного исходного раствора и на 11 фракций из 0,25%-ного исходного раствора. Потери при фракционировании невелики и составляют для исследованных образцов 1–4 соответственно 2,2; 1,05; 0,54 и 1,87%.

Для исходных образцов и фракций измерены вязкости растворов в N-метилпирролидоне (МП), хлороформе и *m*-крезоле при  $25 \pm 0,05^\circ$  в модифицированном вискосизметре Уббеледе с «висящим» уровнем. Измерения проводили при 4–5 концентрациях в диапазоне 0,2–1,0  $\text{г/дл}$  и двойной графической экстраполяцией  $\eta_{\text{sp}}/\text{с}$  и  $\ln \eta_{\text{sp}}$  на бесконечное разбавление находили характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Молекулярная масса  $\bar{M}_w$  рассчитана из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [9]. Исследования проводили на ультрацентрифуге 3170 «Б» (фирма «МОМ», Венгрия) в МП при температуре ротора  $25 \pm 0,1^\circ$ . Каждущиеся молекулярные массы  $M_w^{\text{каж}}$ , найденные для 4–5 концентраций в диапазоне 0,1–1,0  $\text{г/дл}$ , экстраполировали на бесконечное разбавление для определения  $\bar{M}_w$  и второго виримального коэффициента  $A_2$ . Удельный парциальный объем полимера  $\bar{v}$  и плотность N-метилпирролидона  $\rho_0$ , необходимые для расчета  $\bar{M}_w$ , определяли пикнометрически. Для образцов полифенилхиноксалина, синтезированных в среде *m*-крезола и хлористого метилена, значение  $\bar{v}$  оказалось равным 0,726 и 0,722  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно, т. е. практически одинаковым. Плотность МП при температуре  $25^\circ$   $\rho_0 = 1,032 \text{ г/см}^3$ .

Были определены также константы седиментации  $S_0$  отдельных фракций путем экстраполяции коэффициентов седиментации  $S_c$ , найденных для конечных концентраций в том же диапазоне, что и  $M_w^{\text{каж}}$ , на бесконечное разбавление. Скорость вращения ротора составляла 50 000 об/мин, температура ротора  $25 \pm 0,1^\circ$ , растворитель – МП.

Все расчеты и экстраполяции проводили на ЭВМ с учетом поправок на сектуральное разбавление, гидростатическое давление и истинное время начала опыта. Для этого были разработаны программы расчета  $M_w^{\text{каж}}$  из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия, коэффициента седиментации  $S_c$  – из данных скоростной седиментации и экстраполяции  $M_w^{\text{каж}}$  и  $S_c$  на бесконечное разбавление с учетом влияния перечисленных выше поправок на ЭВМ. Метод учета поправок предложен Некрасовым в работе [10]. Экстраполяции на бесконечное разбавление проведены методом наименьших квадратов с включением метода отбрасывания резко выделяющихся наблюдений [11].

По значениям  $[\eta]$ ,  $S_0$  и  $\bar{M}_w$  фракций построены зависимости  $[\eta] = f(M)$  и  $S_0 = f(M)$  (рис. 1) в логарифмических координатах. Им соответствуют приведенные в табл. 1 параметры уравнений  $[\eta] = K_\eta M^a$  и  $S_0 = K_s M^{1-b}$ .

Таблица 1

Значения параметров уравнения Марка – Куна – Хаувинка для полифенилхиноксалина

Растворитель	$K_\eta \cdot 10^4$	$a$	$K_s \cdot 10^{16}$	$(1-b)$	$v, \text{см}^3/\text{г}$	$\rho_0, \text{г/см}^3$
N-метилпирролидон	12,9	0,57	6,4	0,48	0,724	1,032
Хлороформ	7,2	0,64	–	–	–	–
<i>m</i> -Крезол	4,0	0,71	–	–	–	–

По зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  рассчитаны значения степени полимеризации  $\bar{x}_\eta = \bar{M}_w/M_0$ , где  $M_0$  – молекулярная масса повторяющегося звена, равная 500. По  $\bar{x}_\eta$  и результатам фракционирования построены кривые ММР исследованных образцов (рис. 2, 3). Интегральные кривые построены по методу Шульца [12], дифференциальные – по методу числового дифференцирования интегральной кривой [13].

Как видно из рис. 1, зависимость  $[\eta]$  от  $M_w$  фракций оказалась линейной для большинства фракций и одинаковой для всех образцов полифенилхиноксалина в широком диапазоне молекулярных масс ( $(10-400) \cdot 10^3$ ). Аналогичная картина наблюдается и для зависимости  $S_0$  от  $M_w$ .

Таким образом, параметры уравнений  $[\eta] = K_\eta \cdot \bar{M}^a$  и  $S_0 = K_s M^{1-b}$ , приведенные в табл. 1, являются общими для образцов ПФХ, синтезированных в среде *m*-крезола и хлористого метилена. Поскольку идентичность

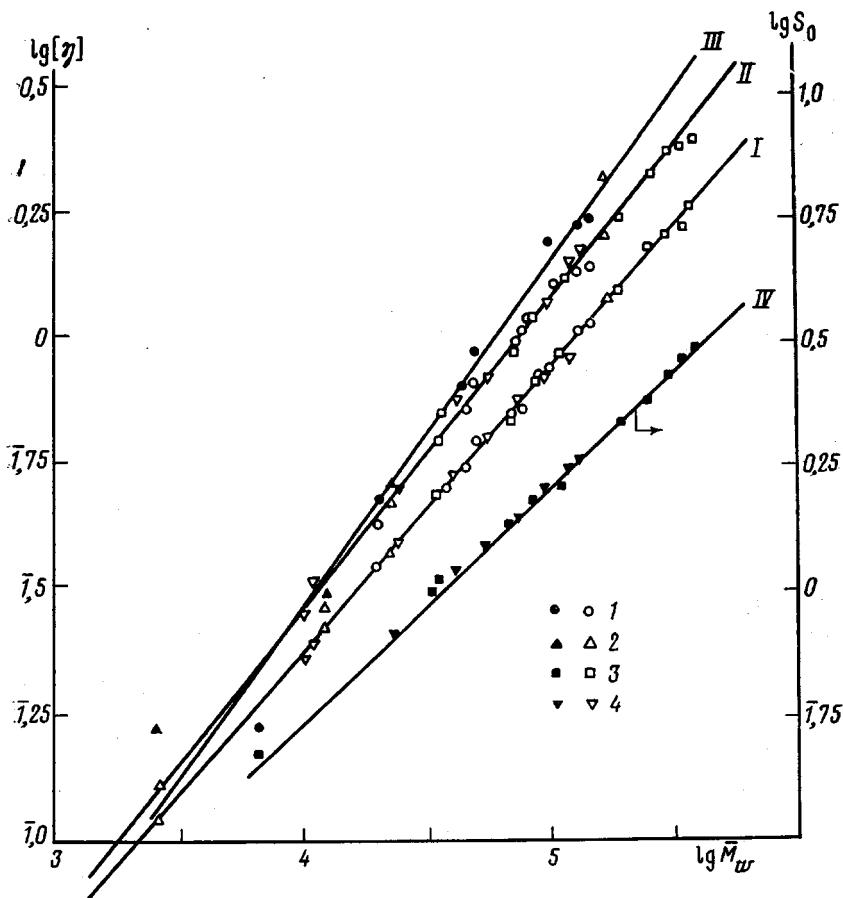


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости четырех образцов полифенилхиноксалина в N-метилпирролидоне (I), в хлороформе (II) и *m*-крезоле (III), а также константы седиментации в N-метилпирролидоне (IV) от молекулярной массы. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 2

гидродинамической гомологии указывает на идентичность структуры (в пределах точности метода), то из этого можно сделать вывод, что структуры макромолекул ПФХ, образовавшиеся в *m*-крезоле и хлористом метилене, одинаковы. Учитывая сложность механизма образования хиноксалинового цикла, совпадение структур априори предполагать нельзя.

Учет влияния на форму градиентной кривой секториального разбавления, гидростатического давления и истинного времени начала опыта при расчете на ЭВМ привел к значениям параметров  $K_{\eta}$  и  $a$ , несколько отличающимся от данных для образцов 1 и 2, полученных нами ранее [14]. Соответственно изменились и молекулярно-массовые характеристики этих полимеров.

Кривые ММР унимодальны для всех четырех образцов (рис. 2 и 3), и наблюдается хорошее совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных из кривых ММР значений  $[\eta]$  и  $M_w$  (табл. 2). Это означает, что фракционирование прошло успешно для всех образцов. На рис. 3 приведены кривые ММР образца 4, построенные по данным двух параллельных фракционирований на 24 фракции из 1%-ного исходного раствора (кривые 1, 1') и на 11 фракций из 0,25%-ного исходного раствора (кривые 2, 2'). Из рис. 3 видно, что селективность, особенно в области высокомолекулярных фракций, выше при использовании более разбавленного исходного раствора. Но так как экспериментальное значение коэффициента полидис-

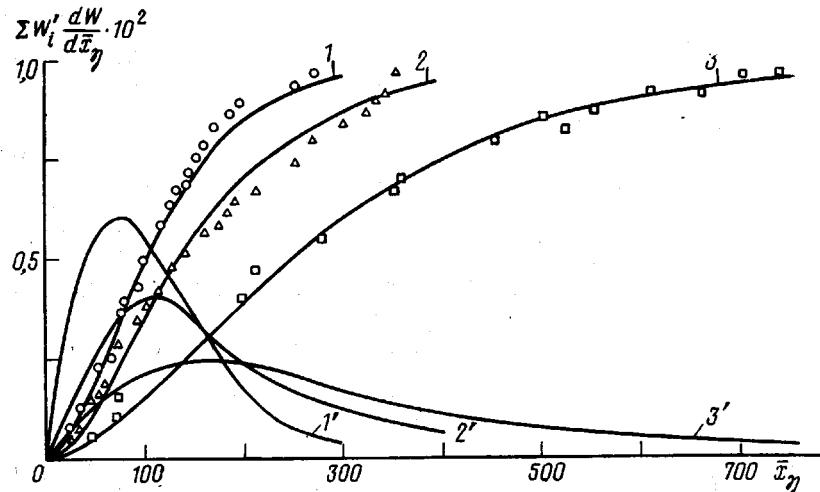


Рис. 2. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') кривые ММР трех образцов полифенилхиноксалина, синтезированных в среде *m*-крезола. Точки – экспериментальные данные, сплошные кривые – наиболее вероятное распределение, рассчитанное по Флори [15]

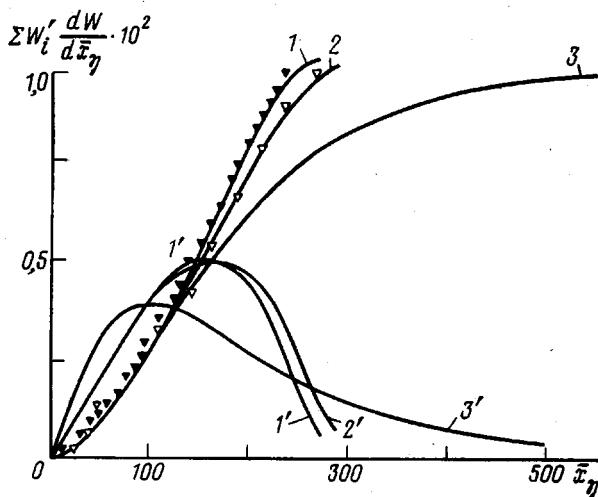


Рис. 3. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') кривые ММР образца 4, синтезированного в среде хлористого метиленя:

1, 1' – фракционирование на 24 фракции; 2, 2' – фракционирование на 11 фракций; 3, 3' – наиболее вероятное распределение, рассчитанное по Флори [15] для данной степени завершенности реакции

щерности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в основном определяется селективностью фракционирования в низкомолекулярной области, где кривые ММР совпадают, то коэффициент полидисперсности по результатам параллельных фракционирований оказался одинаковым (табл. 2). Практически совпали и дифференциальные кривые ММР (рис. 3).

Три образца полифенилхиноксалина, синтезированные в среде *m*-крезола, отличаются друг от друга степенями завершенности реакции  $\bar{P}$ . Из табл. 2 видно, что с ростом  $\bar{P}$  коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  несколько увеличивается, оставаясь в пределах ошибки эксперимента равным  $2,0 \pm 0,1$ . На рис. 2 приведены также кривые наиболее вероятного распределения, рассчитанные по уравнению Флори [15] для данных степеней завершенности реакции этих образцов. Наиболее вероятное рас-

Таблица 2

## Молекулярно-массовые характеристики полифенилхиноксалина\*

Образец ПФХ, №	Среда синтеза	[η], дЛ/г			$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$\bar{P}_{=1} = 1 - \frac{1}{x_n}$
		в МП	в хло- рофор- ме	в м- крезоле						
1	<i>m</i> -Крезол	0,65	0,87	1,07	3,0	6,0	7,7	1,9	1,3	0,9833
		0,63				5,7				
2	»	0,77	1,20	1,42	4,1	8,0	12,0	2,0	1,5	0,9878
		0,75				8,1				
3	»	1,10	1,75	—	7,6	16,0	24,3	2,1	1,5	0,9934
		1,12				16,2				
4	Хлористый метилен (10 фракций)	0,68	1,10	1,26	4,8	7,3	9,2	1,56	1,2	0,9896
		0,68				7,5				
To же (25 фракций)		0,68	1,10	1,26	4,5	7,3	8,5	1,55	1,2	0,9890
		0,65				7,0				

\* Цифры в числителе — экспериментально измеренные  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ ; цифры в знаменателе, а также  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_z$  — получены из кривых ММР.

\*\*  $x_n = \bar{M}_n / M_0$ .

пределение предполагает независимость реакционной способности функциональных групп от длины полимерной цепи. Фактор расходимости  $R$  экспериментальных точек с теоретической кривой составил для этих образцов 1,24; 1,03 и 0,53% соответственно, т. е. лежит ниже значения потерь при фракционировании. Расходимость экспериментальных точек с теоретическими вычисляли по формулам

$$K = \frac{\sum_{i=1}^N x_t x_e}{\sum_{i=1}^N x_t^2}; \quad R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_e - x_t)^2}{\sum_{i=1}^N x_e^2}} \cdot 100\%,$$

где  $x_t$  — теоретическое, а  $x_e$  — экспериментальные значения  $x_\eta$  при одних и тех же значениях весовых долей  $w_i$ ;  $N$  — число фракций.

Таким образом, ММР трех образцов полифенилхиноксалина, синтезированных в среде *m*-крезола, в пределах точности эксперимента совпадает с наиболее вероятным распределением с коэффициентом полидисперсности  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , отвечающим данной степени завершенности реакции. Совпадение экспериментально найденного ММР с наиболее вероятным означает, что в условиях низкотемпературной поликонденсации тетрааминов и тетракетонов в среде *m*-крезола сохраняется независимость реакционной способности функциональных групп от длины макромолекулы.

Иная картина наблюдается для образца 4 полифенилхиноксалина, синтезированного в среде хлористого метиlena. Коэффициент полидисперсности, по данным двух параллельных фракционирований, составил 1,5 (табл. 2), и экспериментальная кривая ММР значительно отличается от наиболее вероятной (рис. 3).

Следует отметить, что причиной такого расхождения не может быть недостаточная селективность фракционирования. Наблюдаются хорошее совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных из кривых

ММР значений  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ , и величина  $\bar{M}_n$  образца 4, рассчитанная из криевых ММР, находится в тех же пределах, что и для образцов 1–3 (табл. 2). И наконец, фракции образца 4 имеют примерно тот же диапазон  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ , что и образцов 1–3. Следовательно, селективность фракционирования образца 4 не хуже, чем образцов 1–3.

Различие в ММР для ПФХ одинакового химического строения, полученного в различных средах, свидетельствует о том, что свойства ПФХ в значительной степени определяются условиями синтеза, которые могут влиять также и на механизм образования макромолекул.

Образование ПФХ основано на взаимодействии *бис*-( $\alpha$ -дикетонов) с ароматическими *бис*-(*o*-диаминами) и может быть осуществлено как в расплаве, так и в растворе [16, 17].

Нас интересовал вопрос – равновесной или неравновесной является реакция образования полифенилхиноксалина в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе? Во-первых, следует отметить легкость взаимодействия мономеров в присутствии доноров протонов – *m*-крезола, бензилового спирта или в хлорированных углеводородах с добавками в качестве доноров протонов фенолов, спиртов или кислот [7]. В то же время при проведении реакции в хлорированных углеводородах и диметилацетамиде без добавок доноров протонов реакция резко замедляется, идет только при повышенных температурах, и образующийся полимер имеет низкие молекулярные параметры [18]. Это позволяет сделать заключение о каталитическом характере процесса поликонденсации в присутствии доноров протонов, причем для исследованных образцов катализаторами служат *m*-крезол (образцы 1, 2 и 3) и метиловый спирт, добавляемый к хлористому метилену в количестве до 11 об. % (образец 4).

Присутствие катализатора может ускорять не только основную реакцию образования полифенилхиноксалина, но и побочные или обменные реакции. С целью исследования протекания в данном процессе обменных превращений были исследованы реакции полифенилхиноксалинов с избытком мономеров, воды, *m*-крезола и хлористого метиlena с добавкой метилового спирта. Условия реакции выдерживали те же, что и при синтезе исходных полимеров. Во всех случаях молекулярная масса и спектральные характеристики полифенилхиноксалинов не изменились. Это позволяет сделать вывод, что в процессе одностадийной низкотемпературной поликонденсации тетрааминов и тетракетонов в среде как *m*-крезола, так и хлористого метиlena обменные реакции отсутствуют.

Установленная нами неспособность полифенилхиноксалинов к обменному взаимодействию, а также устойчивость хиноксалинового цикла, легкость его замыкания и невозможность выделения промежуточных нециклизованных продуктов [19] дают основание считать процесс замыкания хиноксалинового цикла необратимым. В этом случае реакция образования полифенилхиноксалинов из тетрааминов и тетракетонов является неравновесной реакцией.

Следовательно, механизм образования макромолекул полифенилхиноксалина в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе в *m*-крезоле (образцы 1, 2 и 3) и хлористом метилене (образец 4) идентичен.

Причину столь разного ММР образцов, синтезированных в различных средах, следует, очевидно, искать в различной растворяющей способности среды при поликонденсации.

Действительно, как видно из рис. 1 и табл. 1, *m*-крезол является хорошим растворителем для полифенилхиноксалина. Образовавшиеся на начальных стадиях процесса олигомеры переходят в раствор, и рост цепи протекает в гомогенной фазе до конца процесса. Гомогенность среды создает, очевидно, все условия для формирования наиболее вероятного расположения растущих макромолекул, т. е. обеспечивает независимость реакционной способности функциональных групп от длины цепи.

Хлористый метилен, наоборот, обладает весьма ограниченной растворяющей способностью для полифенилхиноксалинов. Во-первых, растворимость фракций образца 4 в хлористом метилене наблюдается лишь до  $\bar{M}_w = 25\ 000$ , а фракции с  $\bar{M}_w > 25\ 000$  в нем только набухают. Во-вторых, реакционная среда содержит значительное (до 11 об. %) количество метанола, который является нерастворителем для полифенилхиноксалина, что еще более ухудшает растворяющую способность реакционной среды. И наконец, выделенный из реакционной массы путем испарения хлористого метилена и метанола полимер уже нерастворим в хлористом метилене. Следовательно, при синтезе полифенилхиноксалинов в среде хлористого метилена реакция образования макромолекул протекает в гетерофазных условиях. Олигомеры, растворимые в реакционной среде, образуют одну фазу, а высокомолекулярная часть, нерастворимая в реакционной среде, составляет другую фазу. Эта фаза по мере протекания процесса все более обогащается высокомолекулярной частью полимера за счет «перехода» в нее самых высокомолекулярных фракций ММР, формирующегося в первой фазе. Можно предположить, что полимер за счет роста макромолекул постепенно полностью переходит из первой фазы во вторую. По аналогии с синтезом в среде *m*-крезола можно с уверенностью утверждать, что в первой фазе формируется наиболее вероятное распределение, а во второй — распределение, близкое к «усеченному» по олигомерной части наиболее вероятному распределению. За счет такого «отбора» высокомолекулярной части и происходит сужение ММР полимера в целом.

Интересно было посмотреть, насколько такое представление о причинах сужения распределения правдоподобно, если допустить, что в растворе практически весь полимер исчезает, и конечное экспериментально найденное ММР представляет собой «усеченное» по олигомерной части наиболее вероятное распределение.

Представим экспериментально найденное ММР полифенилхиноксалина, синтезированного в среде хлористого метилена, в следующем (ненормированном) виде:

$$q_w(x+n) = \frac{1}{\bar{x}_n^{*2}} (x+n) \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n^*}\right)^{[(x+n)-1]},$$

где  $x$  — степень полимеризации, равная  $M/M_0/2$ ,  $n$  — критическая степень полимеризации, выше которой весь полимер находится во второй фазе,  $\bar{x}_n^*$  — среднечисленная степень полимеризации того гипотетического «полного» наиболее вероятного распределения, частью которого является экспериментально найденное ММР:  $q_w(x) = \frac{1}{\bar{x}_n^{*2}} \cdot x \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n^*}\right)^{x-1}$ . Тогда экспериментально найденные значения  $\bar{x}_n$  и  $\bar{x}_w$  будут равны

$$\bar{x}_n = (\bar{x}_n^* + n) \quad (1)$$

$$\bar{x}_w = \left[ \bar{x}_w^* + n \left( 2 + \frac{n}{\bar{x}_n^*} \right) \right] \frac{\bar{x}_n^*}{\bar{x}_n^* + n} \quad (2)$$

Подставляя экспериментально найденные значения  $\bar{x}_n$  и  $\bar{x}_w$  в уравнения (1) и (2), находим, что  $n=53$ , т. е.  $M_{\text{крит.}}=26\ 500$ . Это находится в хорошем соответствии с экспериментально найденным значением  $\bar{M}_w=25\ 000$ , выше которого полимер не растворяется в хлористом метилене. Следовательно, наше предположение о причинах сужения ММР в данном процессе не противоречит результатам экспериментального анализа растворимости полифенилхиноксалинов в хлористом метилене.

Таким образом, полученное экспериментальное ММР образцов полифенилхиноксалина, синтезированных в среде *m*-крезола, хорошо согласуется с имеющимися в настоящее время представлениями о том, что в условиях низкотемпературной поликонденсации формируется наиболее веро-

ятое распределение, т. е. сохраняется принцип независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи.

В отличие от синтеза в *m*-крезоле в среде хлористого метилена из-за ограниченной растворяющей способности реакционной среды формируется полимер с «усеченным» по олигомерной части наиболее вероятным распределением.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1308, 1970.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A13, 367, 1971.
3. Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 2183, 1974.
4. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 203, 1354, 1972.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Д. Р. Тур, Г. И. Тимофеева, Л. А. Панкратова, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A17, 486, 1975.
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолек. соед., A16, 1770, 1974.
7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. Раубах, Авт. свид. 483409, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 33.
8. G. Reinisch, G. Rafler, G. Timofeeva, Angew. Makromolek. Chemie, 7, 110, 1969.
9. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
10. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A17, 439, 1975.
11. A. Hald, Statistical Theory with Engineering Applications, New York – London, 1952; R. C. Radakrushna, Lineare Statistische Methoden und ihre Anwendungen, Berlin, 1973; D. S. Hundson, Statistics, Geneva, 1964.
12. G. V. Schulz, A. Dillinger, Z. phys. Chem., B43, 47, 1939.
13. M. Teechgräber, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 249, 1968.
14. Г. И. Тимофеева, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A18, 863, 1976.
15. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
16. P. M. Hergenrother, H. H. Lewine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.
17. W. J. Wrastidlo, J. M. Augl, Polymer Preprints, 10, 1353, 1969.
18. W. J. Wrastidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
19. А. М. Берлин, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Р. Л. Никитина, Н. М. Кофман, Докл. АН СССР, 209, 1333, 1973.

---

#### COMPARATIVE STUDY OF THE MASS-MOLECULAR DISTRIBUTION OF POLYPHENYLQUINOXALINE SYNTHESIZED IN DIFFERENT MEDIA

Timofeeva G. I., Kroyan S. A., Ronova I. A., Pavlova S.-S. A.,  
Krongaуз E. S., Travntkova A. N., Korshak V. V.

#### Summary

Mass-molecular characteristics of four samples of poly-[2,2'-(1,4-phenylene)-7,7'-oxybis-(3-phenylquinoxaline)] with different degree of reaction completeness synthesized by the one-stage low-temperature polycondensation method of 1,4-bis-(phenylglyoxalyl)benzene and 3,4,3',4'-tetraaminodiphenylene oxide in the medium of *m*-cresol and methylene chloride have been studied. It is shown that the polyphenylquinoxaline hydrodynamic properties do not depend on a medium used during polycondensation. It has been found that the mass-molecular distribution of polyphenylquinoxaline samples with different degree of reaction completeness synthesized in the *m*-cresol medium, corresponds to the most probable distribution with the polydispersity coefficient  $M_w/M_n=2$ . The polyphenylquinoxaline sample synthesized in the methylene chloride medium has a more narrow distribution as compared to the most probable one.