

переходов, один из которых вызван стеклованием пластифицированного полимера, а другой — стеклованием термодинамически несовмещенной части пластификатора. Определена температура стеклования нитроглицерина.

Поступила в редакцию
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 66, 1964.
2. И. В. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
3. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 7, 28, 1965.
4. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., 8, 1810, 1966.

УДК 678.01:53:678.55

О СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ

В. М. Возженников, В. В. Копылов

Простые ароматические эфиры и полиэфиры обладают электрическими и диэлектрическими свойствами, обеспечивающими широкое применение их в электротехнике и радиоэлектронике. Так, поли-2,6-диметилфениленоксид имеет следующие характеристики: пробивное напряжение 500 в/милль; объемное сопротивление $1,3 \cdot 10^{17}$ ом·см; поверхностное сопротивление $4,3 \cdot 10^{17}$ ом [1]; диэлектрическая константа 2,58 при 60, 10^6 и 10^9 гц. Тангенс угла диэлектрических потерь этого полимера почти не меняется в интервале температур от -50 до 120° и частот от 10^2 до 10^6 гц и незначительно повышается при более высоких температурах и частотах [2].

Исследование природы переноса заряда в жидкых фениленоксидах, проведенное на смеси изомеров *пара*- и *мета*-строения четырех-, пяти- и шестизвездных фениленоксидов привело авторов этой работы к заключению об определяющей роли конвенктивных потоков [3].

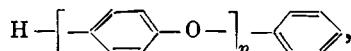
Кристаллическая структура поли-2,6-диметилфениленоксида исследована Прайсом [4]. Найденные межплоскостные расстояния 4,87 (сл.), 4,23 (ср.), 3,42 (ср.), 2,81 (ср.), 2,52 (с.) и 2,07 (ср.) Å отнесены к рефлексам типа (*hko*), что позволило установить ячейку с параметрами: $a = 8,45$, $b = 6,02$ Å, $\gamma = 91^\circ 1'$.

К сожалению, большинство литературных данных об электрических свойствах олигомерных фениленоксидов относится к жидким изомерам, а сведения о кристаллической структуре опубликованы только для твердых высокомолекулярных *n*-изомеров. В то же время метод окислительного полисочетания фенолов позволяет в специальных условиях получать с хорошими выходами набор *n*-полифениленоксидов с молекулярным весом до 1000, ни электрические, ни структурные свойства которых пока не исследованы.

Данная работа посвящена изучению электрических и структурных свойств олигомерных поли-*n*-фениленоксидов.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили на серии фениленоксидов общей формулы:



где n — число звеньев от 1 до 6. В этом ряду отчетливо наблюдается взаимосвязь структурных и электрических характеристик вблизи точки

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа полифениленоксидов

Рефлекс, №	Интенсивность	$d, \text{ \AA}$	hko	Рефлекс, №	Интенсивность	$d, \text{ \AA}$	hko
1	оч. сл	6,79	120 030	10	оч. сл	2,56	080
2	сл	5,05	040	11	с	2,32	400
3	оч. с	4,58	200	12	сл	2,12	370
4	сл	4,22	220	13	с	1,89	460
5	оч. с	3,94	050	14	с	1,82	510
6	сл	3,42	060	15	оч. сл	1,66	—
7	оч. с	3,07	300	16	сл	1,60	—
8	оч. сл	2,88	070	17	сл	1,50	—
9	оч. сл	2,71	260				

плавления. Фазовый рентгеноструктурный анализ показал, что рентгенограммы, снятые на порошках, одинаковы для всех исследованных полиэфиров (рис. 1). Рассчитанным межплоскостным расстояниям приписаны индексы типа (hko), приведенные в табл. 1. Найденные параметры ячеек:

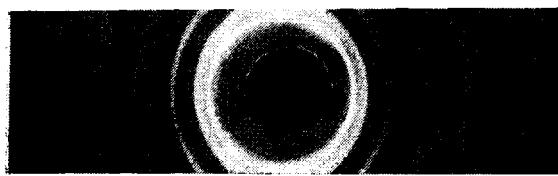


Рис. 1. Рентгенограмма поли-гепта-фениленгексаоксида

$a = 9,6$, $b = 6,45 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$. Эти значения близки к установленным Прайсом для поли-2,6-диметилфениленоксида; различия связаны, по-видимому, с влиянием метильных заместителей у полимера. Постоянство кристаллической структуры в исследованном ряду мо-

жет быть уподоблено такому постоянству в ряду полифениленов. Результаты измерения электропроводности исследованных полиэфиров и ее зависимости от температуры, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях электропроводность твердых полифениленоксидов уменьшается с ростом цепи. При нагревании всех исследованных эфиров их электропроводность возрастает по экспоненциальному закону. Значения энергии активации этого процесса, приведенные в табл. 2, рассчитаны по уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{\text{акт}} / 2kT)$$

Характерно, что вблизи температур плавления всех исследованных эфиров их электропроводности имели приблизительно одинаковые значе-

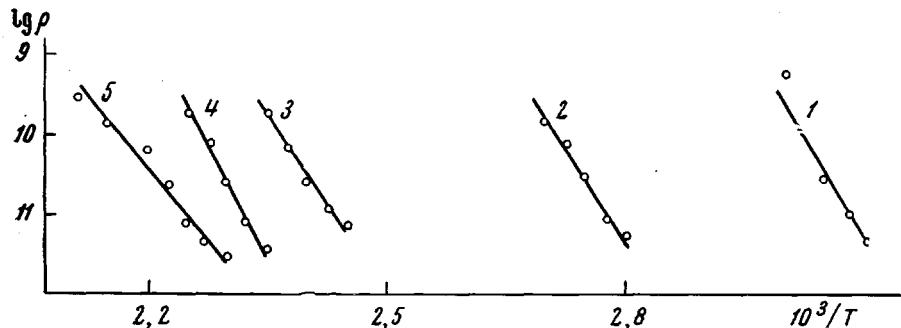


Рис. 2. Зависимость электропроводности полифениленоксидов от температуры:

1 — $n = 2$; 2 — $n = 3$; 3 — $n = 4$; 4 — $n = 5$; 5 — $n = 6$

ния порядка $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Полученные данные позволяют предположить, что природа электропроводности полифениленоксидов в твердом и жидким состояниях различна: в первом случае она определяется концевыми звеньями; во втором — описанными ранее в [5] конвективными потоками.

Концевыми звеньями в данном случае являются фенильные группы. Очевидно, электронная структура фенильных групп обеспечивает им роль источников носителей. Известно, что взаимодействие концевых фенильных групп полифениленоксидов с неспаренным электроном дает в качестве промежуточного соединения анион-радикалы [6]. Можно предположить, что именно эти анион-радикалы являются формой временной локализации электронов при их движении, согласно теории перескоков. Известно также, что концевая фенильная группа в растворах или расплавах фениленоксидов может свободно вращаться относительно C—O-связи в пределах пространственного угла 120° [5]. Видимо, некоторая свобода движения существует и в конденсированном состоянии, а по мере приближения к температуре плавления это движение усиливается, что и приводит в конечном результате к одинаковым электропроводностям у различных фениленоксидов вблизи их точек плавления.

Экспериментальная часть

Синтез исследованных поли-*n*-фениленоксидов проводили по модифицированной методике Котера [7], исходя из *n*-дибромбензола или *n,n*-дибромдифенилового эфира, поэтапным наращиванием фениленоксидных звеньев конденсацией по Ульману. Полученные полиэфиры очищали перекристаллизацией, а затем — зонной плавкой. В табл. 2 приведены температуры плавления полученных полиэфиров.

Измерение электрического сопротивления проводили на постоянном токе при приложенном напряжении 105 в (прибор МОМ-4) в токе сухого азота. Одновременная запись сопротивления и температуры на многоточечном ЭПП-09 обеспечивала хорошую точность эксперимента: $\Delta\rho/\rho = \pm 10\%$; $\Delta t = \pm 3^\circ$; $\Delta E = 0,5$ эв.

Выводы

1. Установлено, что поли-*n*-фениленоксиды с числом звеньев от 2 до 7 имеют одинаковую кристаллическую структуру с параметрами ячейки: $a = 9,6$, $b = 6,45 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$.

2. Показано, что электропроводность твердых кристаллических поли-*n*-фениленоксидов уменьшается с удлинением цепи.

3. Показано, что при нагревании твердых кристаллических поли-*n*-фениленоксидов их электропроводность возрастает по экспоненциальному закону с $E_{\text{акт}}$ от 4,6 до 7,2 эв, достигая вблизи температуры плавления одинакового в пределах исследованного ряда значения порядка $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Hydrocarbon Process, 45, N 11, 180, 1966.
2. J. Bialy, Polimery, 12, 49, 1967.
3. C. W. Reed, Chem. Abstrs., 65, 4032, 1966.
4. C. C. Price, J. Polymer Sci., 61, S28, 1962.
5. A. Kotera, J. Chem. Soc. Japan, 70, 213, 1949.
6. А. Н. Праведников, В. В. Коныгов, Ж. органич. химии, 3, 776, 1967.
7. A. Kotera, J. Chem. Soc. Japan, 70, 122, 1949.

Таблица 2
Свойства полифениленоксидов и $E_{\text{акт}}$
электропроводности

<i>n</i>	Мол. вес	Т. пл., $^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{ эв}$
1	170	27	—
2	262	77	6,8
3	354	111,5	5,6
4	446	153,5	5,2
5	538	181	7,2
6	630	211	4,6