

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ КЕТАЛЕЙ
АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И НЕКОТОРЫЕ ПУТИ
ИХ СТРУКТУРИРОВАНИЯ**

*Коршак В. В., Тепляков М. М., Михайлов В. Н.,
Кузнецова М. В., Дмитренко А. В., Дворикова Р. А.*

Методом полициклоонденсации этиловых кеталей моно- и диацетилароматических соединений с применением избытка кетала ацетофенона получены «блокированные» олигофенилены без концевых кетальных и ацетильных групп, которые были отверждены теломером *n*-ксилиленгликоля. При использовании в качестве мономеров кеталей 2-ацетил- и 2,6-диацетилбифенилена получены олигофенилены с бифениленовыми группами. Их отвержение протекает без выделения летучих продуктов и приводит к полимерам, имеющим высокую тепло- и термостойкость.

Ранее [1] был разработан метод синтеза полифениленового типа путем совместной полициклоонденсации кеталей ди- и моноацетилароматических соединений. Процесс проводят в две стадии. На первой стадии получают растворимые форполимеры с концевыми кетальными и ацетильными группами. При термообработке таких форполимеров за счет дальнейшей конденсации концевых групп образуются трехмерные полимеры. Однако структурирование протекает при высокой температуре ($\sim 450^\circ$) и сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. С целью преодоления подобных затруднений была осуществлена замена ацетильных групп форполимеров на фурфурилиденовые, нитрильные, цианметилцинаматные и динитрилпропилиденовые группы [2, 3], что позволило получить определенный положительный эффект.

В настоящей работе исследуется возможность получения указанным выше способом олигофениленов без концевых кетальных и ацетильных групп путем блокирования их избытком монофункционального мономера. При этом в олигофениленах должно быть сведено к минимуму содержание дефектных дипноновых (β -метилхалконовых) фрагментов с целью улучшения свойств конечных полимеров — тепло- и термостойкости. Для получения конечных полимеров из олигофениленов необходимо использовать отверждающие агенты с соответствующими группами, обусловливающими структурирование олигофениленов. Бессспорно, что наиболее привлекательным является процесс структурирования, протекающий без выделения летучих продуктов, однако позитивный эффект различных методов структурирования должен быть оценен комплексно, с учетом таких составляющих, как простота и технологичность синтеза исходных форполимеров, технологичность самого структурирования, доступность сырьевой базы, а также с учетом свойств получаемых полимеров и изделий на их основе.

Применение на заключительных стадиях полициклоонденсации кеталей ацетилароматических соединений [1] избытка монофункционального кетала позволяет получить олигофенилены, практически не содержащие концевых кетальных и ацетильных групп. Количество «дефектных» дипноновых фрагментов при этом уменьшается за счет их превращения в 1,3,5-тризамещенные бензольные кольца, в результате чего образуются олигофенилены, имеющие большую термическую стойкость в инертной и окислительной среде [4, 5].

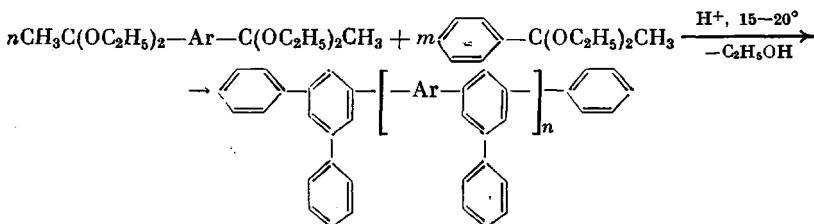
Таблица 1

Свойства олигофениленов

| Олигофенилен № | Ar | $\eta_{\text{D}}^{\text{Dip}}$ (CHCl_3) | M_u (эбуллиоскопия, CHCl_3) | Элементный состав *, % | | | Потеря веса при нагревании (ТГА на воздухе) | | |
|----------------|----|---|---|------------------------|------|------|--|------|------|
| | | | | C | H | S | 400° | 500° | 600° |
| 1 | | 0,04 | 1030 | 93,6 | 5,51 | — | 23 | 27 | 40 |
| | | | | 94,7 | 5,30 | — | 7 | 13 | 30 |
| 2 | | 0,04 | 1080 | 93,2 | 5,29 | — | — | — | — |
| | | | | 94,6 | 5,40 | — | — | — | — |
| 3 | | 0,10 | 1860 | 87,0 | 4,86 | — | 9 | 13 | 45 |
| | | | | 90,0 | 5,00 | — | — | — | — |
| 4 | | 0,10 | 1445 | 92,5 | 5,88 | — | 8 | 13 | 48 |
| | | | | 94,4 | 5,60 | — | — | — | — |
| 5 | | 0,11 | 1520 | 85,1 | 4,83 | 8,46 | 6 | 12 | 21 |
| | | | | 85,7 | 4,80 | 9,50 | — | — | — |

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Олигофенилены получали согласно следующей схеме:



при $m > n$.

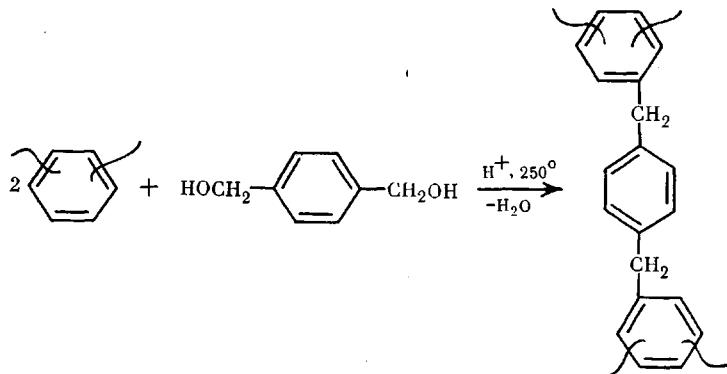
Реакцию проводили в среде абсолютного бензола при 10–15° при начальном соотношении кеталей диацетилароматических соединений и ацетофенона 1:1 и катализе хлористым водородом. Приблизительно через 40 мин после начала пропускания хлористого водорода (проба на образование нерастворимого в спирте олигофенилена) добавляли избыток кетала ацетофенона. Олигофенилены осаждали этанолом. Они представляли собой светло-желтые порошки, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, хлороформе, диоксане и ряде других органических растворителей. Из табл. 1 видно, что свойства олигофениленов на основе кеталей различных диацетилароматических соединений приблизительно одинаковы. Поскольку среди исходных мономеров 4,4'-диацетилдифенилоксигид (и соответственно его этиловый кеталь) является наиболее доступным мономером, основное внимание в дальнейшем было уделено этому олигофенилену.

Для исследования структуры олигофенилена на основе этиловых кеталей 4,4'-диацетилдифенилоксигид и ацетофенона применяли методы ИК- и ПМР-спектроскопии и ЯМР ^{13}C .

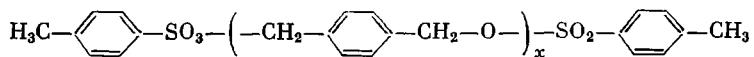
В ИК-спектре олигофенилена имеются полосы поглощения при 700 и 770 cm^{-1} , характерные для монозамещенных бензольных ядер, а также при 830 и 1525 cm^{-1} , связанные с 1,4-дизамещенными бензольными ядрами. Полосы при 1170 и 1270 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями связи $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$, полоса при 875 cm^{-1} , также характерная для связи $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$ в феноксибензольном фрагменте, совпадает с полосой 1,3,5-тризамещенного бензольного ядра, о наличии которого можно судить лишь по поглощению при 1400 cm^{-1} [6]. Кроме того, в ИК-спектре имеется полоса небольшой интенсивности при 1660 cm^{-1} , которая свидетельствует о содержании некоторого количества дефектных дипноновых фрагментов в полимерной цепи (группа $\text{C}=\text{O}$). Концевые кетальные и ацетильные группы с помощью ИК-спектроскопии не обнаружены.

Спектр ПМР олигофенилена¹ содержит сигналы в области 7–8 м.д. (τ), обусловленные водородными атомами бензольных ядер. Сигналы ацетильных и кетальных групп в спектре отсутствуют, а олигофенилен обладает малой дефектностью структуры.

Для структурирования олигофениленов, не содержащих концевых реакционноспособных групп, необходимо применять сшивающий агент, в качестве которого был использован *n*-ксилиленгликоль. Билоу и Миллер [8] применяли его в условиях кислотного катализа для отверждения полифениленов, полученных по методу Ковачика по схеме



Авторы нашли, что для отверждения лучше применять теломер *n*-ксилиленгликоля (ТК), полученный конденсацией его под действием *n*-толуолсульфокислоты



Вследствие относительно невысокой температуры структурирования, доступности *n*-ксилиленгликоля и простоты технологии данный метод представляет интерес для отверждения полученных нами олигофениленов.

Для нахождения оптимальных условий структурирования готовили композиции олигофенилена на основе этиловых кеталей 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона с теломером *n*-ксилиленгликоля, взятого в количестве 20, 40 и 60% от веса олигофенилена, композиции отверждали при 200, 220, 240, 260 и 280°. Отверженные образцы экстрагировали хлороформом. По данным экстракции, выход гель-фракций был количественным при содержании отвердителя выше 10% и структурирования при температуре не ниже 220° (при 200° он равен 90%).

Из термомеханических кривых (рис. 1), снятых на пластометре ПП-1 при удельном давлении 20 МПа для образцов, полученных методом горячего прессования, видно, что при повышении температуры отверждения от 220 до 280° теплостойкость полимеров возрастает. При увеличении количества отвердителя также наблюдается повышение теплостойкости отверженных материалов, причем с ростом концентрации структурирующего агента становится все менее заметна разница в теплостойкости отверженных при различной температуре образцов.

По данным динамического ТГА на воздухе (рис. 2), отверженная композиция имеет худшую, чем исходный олигофенилен, термостойкость, что обусловлено введением в ее структуру слабых в термическом отношении метиленовых и метилольных фрагментов. Следовательно, с увеличением содержания отвердителя термостойкость понижается.

Из сравнения термомеханических кривых и кривых ТГА на воздухе можно сделать вывод, что оптимальным является введение отвердителя в количестве 40%. Что же касается температуры отверждения, то она,

¹ Спектры ЯМР ¹³C были сняты Я. Г. Урманом и С. Г. Алексеевой и подробно рассмотрены в работе [7].

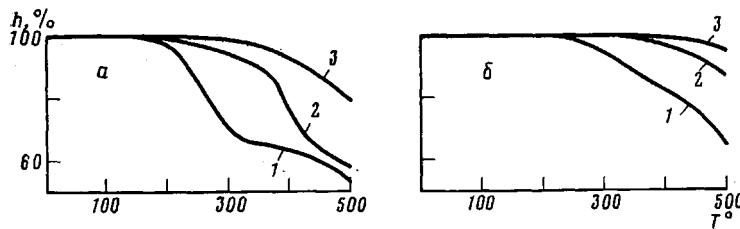


Рис. 1

Рис. 1. Деформационные кривые (пластометр) олигофенилена 3 (табл. 1), структурированного ТК при 220 (а) и 280° (б). Содержание ТК 20 (1), 40 (2) и 60% (3)

Рис. 2. Кривые динамического ТГА олигофениленов и полимеров: 1 – олигофенилен 3 (табл. 1) на воздухе; 2, 3 – олигофенилен 3 (табл. 1), структурированный при 260° 40 (2) и 60% *n*-ксилиленгликоля (3) на воздухе; 4, 5 – олигофенилен 2 (табл. 2), структурированный при 380°, на воздухе (4) и в азоте (5)

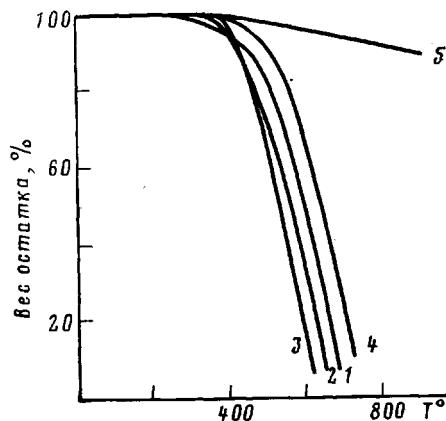
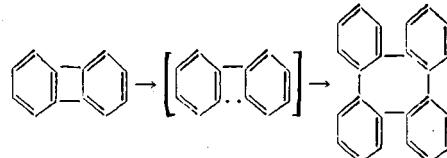


Рис. 2

как показали данные экстракции, должна быть не ниже 200–220°. Термические характеристики полимера улучшаются с ростом температуры отверждения, однако верхний предел ее ограничен возможностями стандартного технологического оборудования и равен 240–260°.

Полимерная термоотверждаемая композиция с содержанием 50% *n*-ксилиленгликоля была опробована в качестве связующего для стеклопластиков². Отверженный при 250° стеклопластик имел предел прочности при статическом изгибе 540 МПа.

В литературе описаны полихинолины [9, 10], полизэфиркетоны [11, 12], ароматические полиамиды [13] и другие полимеры [14–16], содержащие в своей структуре бифениленовые звенья. Подобные полимеры структурируются при температуре порядка 380° без выделения летучих продуктов и с образованием прочных и термостойких материалов. При применении катализаторов отверждения – соединений одновалентного родия – возможно снижение температуры структурирования до 280°. Отверждение указанных полимеров обусловлено реакционной способностью напряженного циклобутадиенового кольца бифениленовых звеньев. Известно [17], что нагревание бифенилена под давлением при 370° с высоким выходом приводит к тетрафенилену

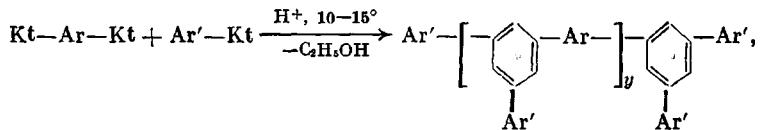


Поскольку при структурировании форполимеров данным методом в местах спивок образуются тетрафениленовые звенья, процесс представляет особый интерес для отверждения полимеров полифениленового типа, так как может служить своего рода эталоном для сравнения различных методов отверждения форполимеров.

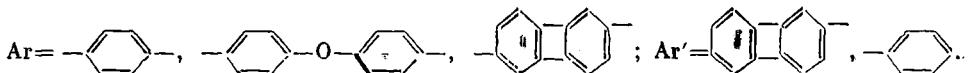
² Изготовление и испытания стеклопластика осуществлено М. А. Масенкисом.

Нами получены бифениленсодержащие олигофенилены [18] совместной поликлоконденсацией этиловых кеталей 2-ацетилбифенилена и 2,6-диацетилбифенилена с этиловыми кеталами *n*-диацетилбензола, 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона.

С целью получения олигофениленов, содержащих минимальное количество концевых кетальных и ацетильных групп, на заключительных стадиях синтеза в реакцию вводили избыток этилового кетала 2-ацетилбифенилена или ацетофенона. Процесс может быть представлен следующей схемой:



где $Kt = -C(OC_2H_5)_2CH_3$;



Полученные олигофенилены представляют собой порошки коричневого цвета, растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, а также в некоторых других органических растворителях, например в ДМФ, ДМАА, N-метилпирролидоне, диоксане, ДМСО, и нерастворимые в этиловом и метиловом спиртах и в алифатических углеводородах.

Структура полученных олигофениленов подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектрах имеются интенсивные полосы при 740 и 830 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии 1,2-ди- и 1,2,4-тризамещенных бензольных ядер бифениленовых звеньев, при 880 и 1400 cm^{-1} , обусловленные колебаниями 1,3,5-тризамещенных бензольных ядер, и при 820 и 1530 cm^{-1} , связанные с колебаниями 1,4-дизамещенных бензольных ядер. В спектре кислородсодержащего олигофенилена наблюдается интенсивная полоса эфирного кислорода при 1245 cm^{-1} . Слабые полосы при 1070 и 1680 cm^{-1} говорят о небольшом содержании кетальных и ацетильных групп.

Условия и результаты синтеза олигофениленов приведены в табл. 2. По данным динамического ТГА на воздухе (рис. 2), полимер, полученный отверждением при 380° олигофенилена на основе кеталей 4,4'-диацетилдифенилоксида и 2-ацетилбифенилена, обладает высокой термостойкостью. Потеря веса при нагревании до 500° не превышает 10%, коксовый остаток в инертной атмосфере при 900° равен 90%. Состав летучих продуктов деструкции³ свидетельствует о его в целом меньшем, чем у ацефена-1 (полимера на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона), газовыделении при термообработке (табл. 3).

Отверженные при 380° бифениленсодержащие олигофенилены практически не деформируются под нагрузкой 20 МПа при нагревании до 400°, что свидетельствует о их большей теплостойкости, превосходящей теплостойкость ацефенов [5], отверженных при 450°.

Исходные вещества. *n*-Ксилиленгликоль получали восстановлением диметилтерефталата алюмогидридом лития в среде ТГФ, согласно общей методике восстановления карбонильных соединений комплексными гидридами [19]; т. пл. 118–119° (по лит. данным [20] – 116°). Бифенилен синтезировали согласно методике [21]; т. пл. 110–111° (по лит., данным [21] – 109–112°). 2-Ацетил бифенилен получали ацетилированием бифенилена хлористым ацетилом в среде хлороформа согласно методике [10]; т. пл. 133–134° (по лит. данным [22] – 132–134°). 2,6-Диацетилбифенилен синтезировали также по методике [10]; т. пл. 254° (по лит. данным [23] – 253–354,5°). Кетали ацетилароматических соединений получали, обрабатывая соответствующий кетон этилортогоформиатом в среде абсолютного спирта в присутствии следов HCl [24]. Этиловый кеталь ацетофенона – бесцветная жидкость с n_D^{20} 1,4770 (по лит. данным [25] – 1,4773). Этиловый кеталь *n*-диацетилбензола – белое кристаллическое вещество с т. пл. 48–48,5° (по лит. данным [4] – 48,5–49°). Этиловый кеталь 4,4'-диацетилдифенилоксида – бесцветная прозрачная жидкость с n_D^{24} 1,5173 (по лит.

³ Анализ летучих проведен | И. В. Журавлевой | и Ю. И. Толчинским.

Таблица 2

Свойства олигофениленов с бифениленовыми группами

| Олигофенилен, № | Дифункциональный мономер * | Монофункциональный мономер * | Выход растворимого олигомера, % | $\eta_{\text{пр}}^{**}$, дл/г | \bar{M}_n (бобулихлороформ) | Элементный состав ***. % | |
|-----------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------|
| | | | | | | C | H |
| 1 | | | 67 | 0,03 | 990 | 93,5 95,3 | 4,90 4,67 |
| 2 | | | 100 | 0,05 | 1160 | 88,3 90,5 | 4,60 4,33 |
| 3 | Смесь и | | 100 | 0,03 | 830 | 90,0 92,6 | 5,07 4,83 |
| | в мольном отношении 1:1 | | | | | | |

* $Kt = -C(OC_2H_5)CH_3$.

** Определена в хлороформе при 25° и концентрации 0,5 г/дл.

*** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 3

Состав и количество продуктов деструкции полимера 2 (табл. 2) и ацефена-1

| Соединение | CO | | CH ₄ | | H ₂ | | Суммарное выделение CO, CH ₄ и H ₂ | Суммарное выделение летучих продуктов деструкции |
|---------------------------------|--------|--------|-----------------|--------|----------------|--------|--|--|
| | мол. % | вес. % | мол. % | вес. % | мол. % | вес. % | | |
| Отверженный полимер 2 (табл. 2) | 3,0 | 4,4 | 0,8 | 0,7 | 3,2 | 1,5 | 6,6 | 10,5 |
| Ацефен-1 | 2,6 | 6,0 | 2,0 | 2,5 | 7,3 | 1,2 | 9,7 | 20,0 |

данным [1] — 1,5140). Этиловый кеталь 4,4'-диацетилдифенила — белое кристаллическое вещество с т. пл. 78—78,5° (по лит. данным [1] — 78,5—79°). Этиловый кеталь 4,4'-диацетилдифенилметана — бесцветная прозрачная жидкость с n_D^{24} 1,5087 (по лит. данным [1] — 1,5090). Этиловый кеталь 4,4'-диацетилдифенилсульфида — бесцветная жидкость n_D^{25} = 1,5395 (по лит. данным [26] — 1,5395). Этиловые кетали 2-ацетил- и 2,6-диацетилбифенилена при перегонке осмоляются и разлагаются, поэтому в индивидуальном виде их не выделяли, а использовали сразу после синтеза, отогрев при 60° и 10 мм рт. ст. из реакционной массы растворители и летучие продукты реакции.

Синтез олигофениленов. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером для подачи HCl и термометром, загружали по 0,025 моля кеталейmono- и диацетиларomaticических соединений и по 10 мл абсолютного бензола. Колбу охлаждали проточной водой с температурой 10—15°. Через раствор при перемешивании пропускали ток сухого HCl (объемный расход 10—15 см³/мин). Спустя 30 мин после начала синтеза отбирали пробы реакционной массы и осаждали их спиртом. После того, как проба показала образование крупных хлопьев при высаживании (через ~45 мин от начала синтеза), начинали добавлять 0,15 моля кеталая monoацетиларomaticического соединения, растворенного в 5 мл абсолютного бензола, порциями по 1 мл с интервалами в 10 мин. Смесь насыщали HCl в течение 0,5 ч, затем выключали перемешивание и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 48 ч, после чего фильтровали и фильтрат высаживали в 50 мл этилового спирта. Олигофенилен промывали спиртом, 5%-ным водным раствором NaHCO₃, водой до нейтральной реакции и вновь спиртом, затем сушили при 60° в вакууме.

Получение теломера *n*-ксилиленгликоля. В колбу емкостью 350 мл загружали 20 г (0,14 моля) *n*-ксилиленгликоля, 6 г *n*-толуолсульфокислоты (моногидрата) и 200 мл сухого хлороформа. Смесь кипятили с обратным холодильником и сепаратором для азеотропа в течение 20 ч. Полученный раствор фильтровали и хранили в экскаторе над P₂O₅. При стоянии могут выпадать кристаллы, растворимые при осторожном нагревании [8]. Дозирование отверждающего агента при приготовлении композиций с олигофениленами проводили, отбирая пипеткой нужный объем раствора теломера.

Приготовление термоотверждаемой композиции. 4 г олигофенилена диспергирали в 10 мл трихлорэтилена, затем растворяли при нагревании и добавляли раствор теломера *p*-ксилоленгликоля. Смеси кипятили с обратным холодильником 24 ч, раствор упаривали на роторном испарителе в вакууме масляного насоса, полученный продукт измельчали в поропок. Отверждение олигофениленов проводили в конденсационных пробирках в токе аргона в течение 4 ч или в условиях прессования при соответствующей температуре и удельном давлении 60 МПа.

Термомеханические испытания проводили на плоскостном пластометре ПП-1 [27] при удельной нагрузке 25 МПа для отверженных образцов и 2,5 МПа для не-отверженных. Скорость подъема температуры 10 мин. ТГА осуществляли на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости подъема температуры 5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Значения M_n определяли с помощью эбулиометра ЭП-68.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 497.
2. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Кахауридзе Д. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 256.
3. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Харьковская В. А., Полякова А. М., Тугов И. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1707.
4. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Дятлов В. А., Благодатских И. В. В кн.: Тез. докл. Республ. конф. по применению полимерных материалов в народном хозяйстве. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского ун-та, 1978, вып. 5, с. 5.
5. Тепляков М. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 2, с. 344.
6. Шишкина М. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1510.
7. Urmam Y. G., Teplyakov M. M., Aleksceva S. G., Khotina I. A. Slonim I. Y., Korshak V. V. Makromolek. Chem., 1984, v. 185, p. 67.
8. Bilow N., Miller L. J. J. Macromolec. Sci. A, 1969, v. 3, № 3, p. 501.
9. Garapon J., Beever W. H., Stille J. K. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 138.
10. Garapon J., Stille J. K. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 630.
11. Lee B. H., Marvel C. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 2, p. 393.
12. Sutter A., Schmutz P., Marvel C. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 3, p. 609.
13. Swedo R. J., Marvel C. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 2711.
14. Стилле Дж. К. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2545.
15. Hanson M. P., Marvel C. S. Polymer Letters, 1978, v. 16, № 12, p. 653.
16. Stille J. K., Droske J. P., Vancraeynest W., Garapon J., Recca A., Gaik U. M. Polymer Preprints, 1981, v. 22, № 2, p. 105.
17. Friedman L., Lindow D. F. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 9, p. 2324.
18. Коршак В. В., Тепляков М. М., Михайлов В. Н. А.с. 770101 (СССР). – Опубл. в. В. И., 1982, № 7, с. 281.
19. Общий практикум по органической химии/Под ред. Коста А. Н. М.: Мир, 1965.
20. Препартивная органическая химия. М.–Л.: Химия, 1964, с. 557.
21. Logullo F. M., Seitz A. H., Friedman L. Organ. Synth., 1968, v. 48, p. 12; Organ. Synth. Collect., 1973, v. 5, p. 54.
22. Baker W., Barton J. W., McOmie J. F. W. J. Chem. Soc., 1958, p. 2666.
23. Blatchly J. M., Boulton A. J., McOmie J. F. W. J. Chem. Soc., 1965, p. 4930.
24. Pfeiffer G. J., Adkins H. J. Amer. Chem. Soc., 1931, v. 53, № 3, p. 1043.
25. Fuson R. C., Burness D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 7, p. 1270.
26. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 20, № 5, с. 370.
27. Лизонов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытания материалов. М.: Металлургия, 1971, с. 96.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию:
1.X.1983.

SYNTHESIS OF OLIGOPHENYLENES ON THE BASIS OF KETALS OF ACETYLAROMATIC COMPOUNDS AND SOME WAYS OF THEIR STRUCTURIZATION

Korshak V. V., Teplyakov M. M., Mikhailov V. N., Kuznetsova M. V.,
Dmitrenko A. V., Dvorikova R. A.

Summary

«Blocked» oligophenylenes without end ketal and acetyl groups have been synthesized by polycyclocondensation of ethyl ketals of mono- and diacetylaromatic compounds with using of excess of ketal of acetophenone. Then these products were cured by *p*-xylylene glycol telomer. When using ketals of 2-acetyl- and 2,6-diacetyl-biphenylene as monomers oligophenylenes with biphenylene groups were obtained. Their curing proceeds without elaboration of volatile products and results in formation of polymers with high heat- and thermoresistance.