

УДК 541.64:547.317.8

# ПОЛИМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛАРИЛЕНОВ С ОКСИМЕТИЛЕНОВЫМИ И ОКСИФЕНИЛЕНОВЫМИ МОСТИКОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 1994 г. **М. М. Тепляков**, Р. А. Дворикова,  
А. И. Ковалев, П. В. Петровский, А. Л. Русанов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Тримеризационной полициклоконденсацией ацетофенона и диацетилароматических соединений с оксиметиленовыми и оксифениленовыми мостиковыми фрагментами или их диэтиловых кеталей синтезированы олигофенилены с повышенной растворимостью. При использовании в качестве моноацетильного соединения ацетилаценафтина синтезированы аценафтенилсодержащие олигомеры, бромированием и дегидробромированием которых получены аценафтенилсодержащие олигофенилены. Пространственное структурирование последних осуществляли при 200 - 300°C с получением спицовых полифениленов, обладающих высокой теплостойкостью.

Ранее [1, 2] методом совместной полициклоконденсации моно- и диацетильных соединений в присутствии агента кетализации или при использовании кеталей ацетильных соединений были получены и описаны полимеры полифениленового типа. Метод синтеза представляет собой двустадийный процесс, когда на первой стадии в растворе при 15 - 20°C реакцию проводят до образования растворимых олигофениленов с ацетильными или кетальными концевыми группами, что позволяет на второй стадии при нагревании превращать их в термо- и теплостойкие трехмерные полимеры. Было показано [3], что в процессе синтеза олигофенилена из ацетилароматических соединений кроме 1,3,5-замещенных бензольных колец образуются также, хотя и в меньшем количестве, дипноевые ( $\beta$ -метилхалконовые), а также другие дефектные фрагменты, имеющие как циклическое, так и линейное строение.

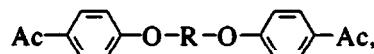
Олигофенилены на основе *n*-диацетилбензола [1, 2] обладали высокими температурами плавления и неудовлетворительной растворимостью в органических растворителях, а их структурирование требовало воздействия высоких температур. Даже использование в качестве исходного диацетильного соединения 4,4'-диацетилдифенилоксида (ДАДФО) не привело к получению олигофениленов, имеющих удовлетворительную растворимость в органических растворителях и способных отверждаться при более низких температурах [1, 2].

Известно, что введение таких гибких шарнирных звеньев как оксиметиленовые и оксифениленовые фрагменты в ароматическую цепь приводит к изменению свойств полимера, например, снижению температуры текучести и т.д. [4 - 12]. Так,

введение оксиметиленовых фрагментов в цепь ароматических полиэфиров позволило получить жидкокристаллические термотропные полимеры [4 - 6]. Полимииды с оксиметиленовыми фрагментами обладали наряду с хорошими механическими свойствами достаточно хорошей термической стабильностью в инертной атмосфере и на воздухе [7 - 9]. Наличие в цепи полиариленов оксиметиленовых мостиковых групп дало возможность получить растворимые полиарилены с хорошими механическими свойствами и способностью переработки из расплава [10]. Введение между жесткими циклами полипиромелитимидов мостиковых оксифениленовых групп, содержащих различное число фениленовых фрагментов и кислородных атомов, существенно влияет на механические свойства полимеров и стойкость к растворителям без существенного снижения термических характеристик полимеров [11, 12].

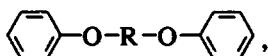
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью улучшения растворимости олигофениленов и снижения температур их отверждения в качестве диацетильных мономеров использовали соединения, содержащие в молекулах более одной простой эфирной связи и отвечающих общей формуле



где  $\text{R} = -(CH_2)_2-, -(CH_2)_4-, -\text{C}_6\text{H}_4-, -\text{C}_6\text{H}_3-$ ,  
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $\text{Ac} = -\text{COMe}$ .

Исходные диацетилароматические соединения получали ацетилированием соответствующих простых эфиров общей формулы

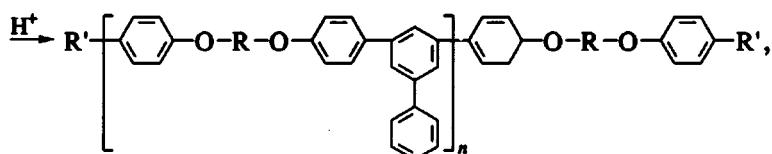
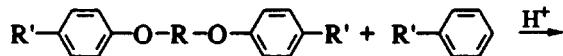


где  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2$ ,  $= (\text{CH}_2)_4$ ,  $= \text{C}_6\text{H}_4$ ,

$= \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ , по реакции Фриделя–Крафтса, а 1,3-бис-(4-ацетилфенокси)бензол конденсацией *n*-бромацетофенона с натриевой солью резорцина. Обработкой некоторых из диацетильных со-

единений триэтилортормиатом по реакции Кляйзена получали диэтиловые кетали этих соединений.

Совместную полициклоонденсацию полученных диацетилароматических соединений и ацетофенона в присутствии триэтилортормиата или диэтиловых кеталей диацетильных соединений и ацетофенона осуществляли в стандартных условиях синтеза олигофениленов [1, 2]. Без учета образования дипноевых и других дефектных фрагментов синтез олигофениленов можно представить следующей схемой:



где  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2$ ,  $= (\text{CH}_2)_4$ ,  $= \text{C}_6\text{H}_4$ ,  $= \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = -\text{COMe}$  или  $= \text{C}(\text{OEt})_2\text{Me}$ .

Полученные олигофенилены превращали в конечные трехмерные продукты при 250 - 300°C в условиях прессования или при нагревании в инертной атмосфере. Свойства синтезированных олигофениленов приведены в табл. 1. Как видно, введение мостиковых фрагментов (образцы 1 - 6) в олигомерные молекулы приводит к получению олигофениленов с более низкой температурой плавления (85 - 180°C), чем у олигомера (образец 7), содержащего один кислородный мостик на элементарное звено (200 - 240°C). Заметное снижение температур плавления олигомеров является важным фактором в процессе переработки, особенно безрастворным методом.

Следует отметить, что при введении шарирных мостиков улучшается растворимость полученных олигомеров в бензole и толуоле (табл. 1), причем лучшей растворимостью обладает олигомер с *m*-диоксифениленовыми фрагментами (до 400 г/л в толуоле), в то время как у олигомера 7 растворимость в толуоле составляет лишь 15 г/л.

В ИК-спектрах олигомеров, полученных как на основе ацетильных соединений, так и кетальных, присутствуют полосы в области 1680 и 1660  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям концевых ацетильных групп и групп  $\text{C}=\text{O}$  дипноевых фрагментов соответственно, причем у олигомеров, полученных на основе кеталей, интенсивность полосы 1660  $\text{cm}^{-1}$  крайне незначительна, что указывает на меньшее содержание дефектных дипноевых фрагментов в олигомерах на основе кеталей. Появление полос поглощения карбонильных групп в области 1680  $\text{cm}^{-1}$  в олигомерах на основе кета-

лей может быть связано с частичным или полным гидролизом кетальных групп в процессе осаждения олигомера и его промывки водой от катализатора.

Дополнительную информацию о строении олигофениленов дают спектры ПМР. На рис. 1 приведен ПМР-спектр олигомера (табл. 1, образец 6). Исходя из ММ олигофениленов и соотношения высот интегральных кривых (по данным ПМР), относящихся к ароматическим протонам (мультиплет в области  $\delta = 6.50 - 8.12$  м. д.), протонам ацетильных групп (синглет при 2.54 м. д.), протонам метильных групп в дипноевых фрагментах (синглет при 2.51 м. д.), и кетальным группам (триплет при 1.18 м. д.,  $J = 7.3$  Гц и квадруплет при 3.67 м. д.,  $J = 7.3$  Гц), рассчитано количество ацетильных и кетальных групп, а также дипноевых фрагментов для каждого олигофенилена. Олигомеры содержат от 1.5 до 3.5 ацетильных групп и от 0.9 до 3.5 дипноевых фрагментов на макромолекулу. Наличие в спектрах олигофениленов на основе ацетилароматических соединений триплета и квадруплета, находящихся приблизительно в тех же областях, что и сигналы протонов кетальных групп, можно отнести, по-видимому, также к сигналам протонов сольватирующего полимера этанола. Наличие концевых ацетильных и кетальных групп, а также дипноевых фрагментов позволяет на второй стадии при 250 - 300°C в присутствии катализатора или без него получить сетчатый полимер с выходом 80 - 100%. Термостойкость этих полимеров, измеренная методом динамического ТГА на воздухе, зависит не только от густоты сетки полимера, но и от наличия дефектных фрагментов, а также от термической стойкости мостиковых групп, входящих в макромолекулу.

Таблица 1. Свойства олигофениленов на основе диацетилароматических соединений (ДА) общей формулы  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$  и ацетофенона при эквимолярном соотношении исходных соединений и полимеров, полученных термическим отверждением олигофениленов в присутствии 10% *n*-толуолсульфокислоты

Образец, №	R	Загрузка ДА, г	$\eta_{\text{сп}} \text{ в } \text{CHCl}_3, \text{ дL/g}$	$M_n$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость, г/л (в бензоле/в толуоле)	Количество концевых ацетильных групп		Количество дипионовых фрагментов	Температура отверждения, °C	Содержание нерастворимой в $\text{CHCl}_3$ фракции, %	Температура 10%-ной потери массы на воздухе
							олигомеры	спицтые полимеры				
1	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	2.0	12 (23)	0.20	4360	110 - 130	122/32	2.6	3.5	250 300	17 34	380 410
2*	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	1.0	6 (4)	0.13	1140	85 - 105	142/36	3.5	0	300	-	430
3	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	0.5	6 (85)	0.15	3400	120 - 140	63/28	3.2	3.2	250 300	100 78	370 420
4	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	9.6	40 (29)	0.15	2880	145 - 165	200/50	2.3	1.9	250 250** 300 300**	100 56 96 82	500 450 490 470
5	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	1.5	16 (26)	0.09	2640	110 - 130	200/400	1.5	3.0	250 300	100 100	490 500
6	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	10.0	14 (97)	0.23	4300	135 - 180	200/109	1.5	0.9	250 300	100 100	460 480
7	$-\text{O}-$	2.0	53 (20)	0.18	4380	200 - 240	40/15	2.5	1.9	300 300** 450**	100 91 100	400 430 450

Примечание. Образцы 1 - 3 получены в хлороформе, образцы 4 - 7 - в бензоле. В скобках указана продолжительность (мин) пропускания HCl.

\* Получен на основе диэтиловых кеталей ацетильных соединений.

\*\* Без катализатора.

В табл. 1 приведены свойства спицтых полимеров. На примере полимера с *n*-диоксифениленовыми фрагментами (образец 4) показано, что процесс отверждения необходимо проводить в присутствии катализатора, в качестве которого использовали *n*-толуолсульфокислоту (ТСК). Так, при отверждении олигофенилена (образец 4) при 250°C в присутствии катализатора трехмерный полимер образуется с качественным выходом, в то время как без катализатора, при этой же температуре выход сетчатого полимера составлял 56%, а при 300°C - 82%. Невысокий выход гель-фракции в результате спицтования олигомера, содержащего диокситетраметиленовые фрагменты (табл. 1, образец 1), объясняется протеканием процессов деструкции полимера при этих температурах, которые снижают выход нерастворимого продукта. В полимере, содержащем диоксиэтиленовые фрагменты (табл. 1, образец 3), деструктивные процессы протекают лишь при тем-

пературе 300°C, что находится в соответствии с литературными данными [13], вследствие чего спицтый полимер при этой температуре образуется с выходом 78%, а при температуре 250°C - с выходом 100%. Все остальные олигомеры (табл. 1, образцы 4 - 6) количественно превращаются в трехмерные продукты при 250°C в присутствии катализатора, о чем свидетельствуют данные экстракции конечных полимеров хлороформом. Наибольшей же термостойкостью обладают полимеры, отверженные при 300°C с ТСК. Термостойкость полимеров с оксифениленовыми фрагментами (образцы 4 - 6) из-за их меньшей дефектности выше термостойкости полимера на основе ДАДФО (образец 7).

Для изучения теплостойкости синтезированных полимеров были сняты деформационные кривые на плоскостном пластометре при удельной нагрузке 20 МПа с использованием образцов, отпрессованных в виде таблеток при 300°C с ТСК

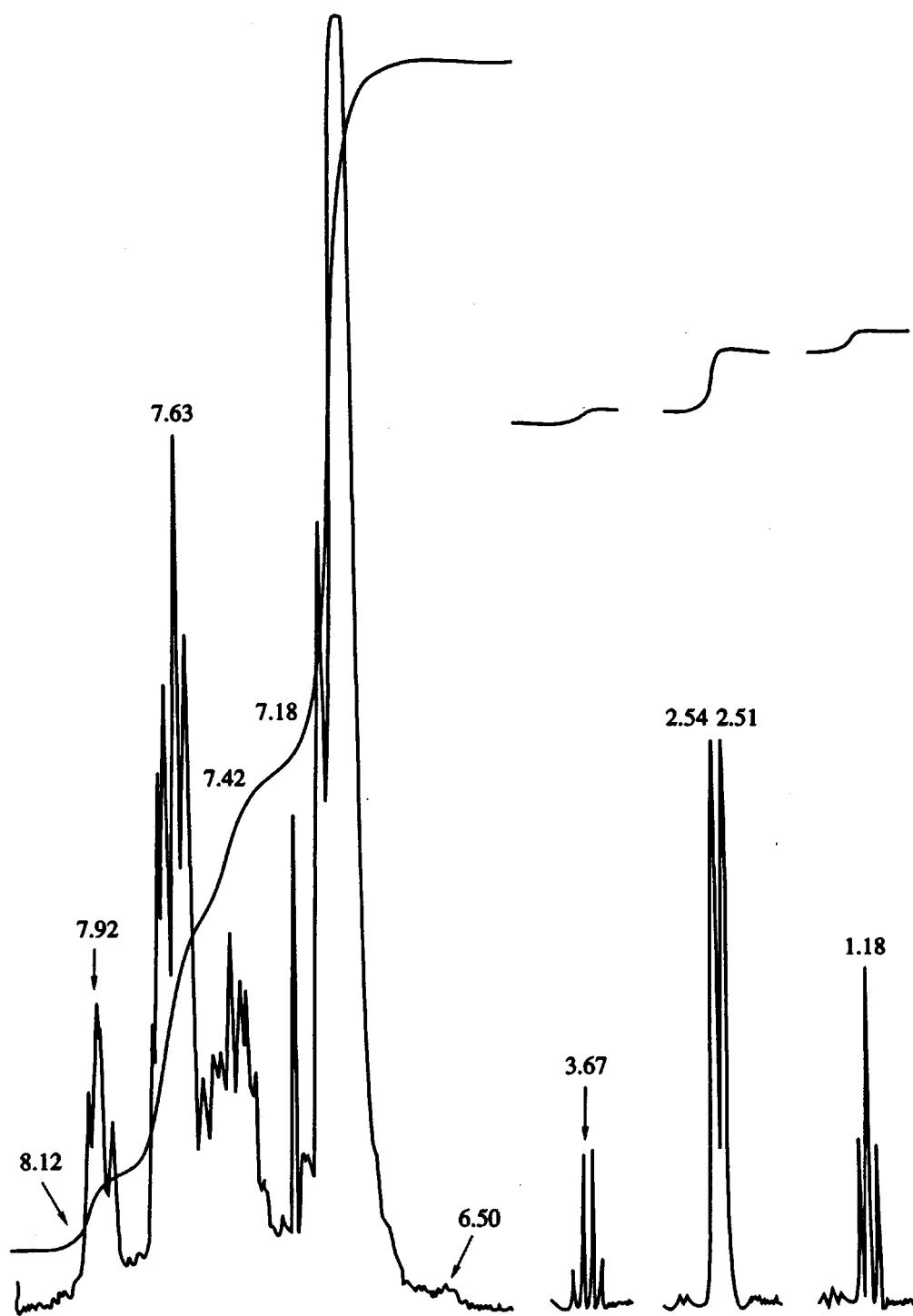


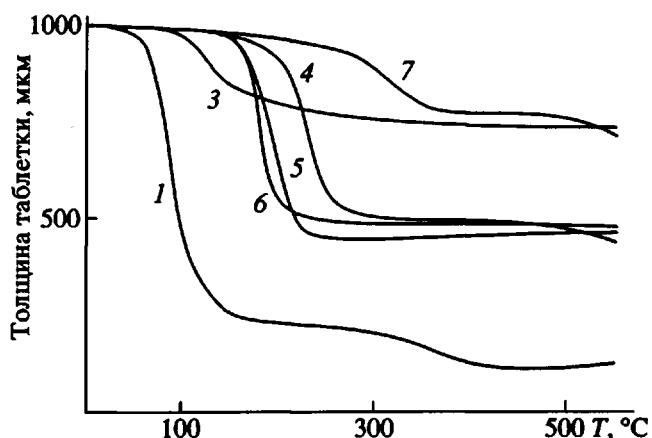
Рис. 1. ПМР-спектр олигофенилена на основе 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилоксида и ацетофенона.

(рис. 2). Полимеры 3 - 6 начинают деформироваться в интервале 100 - 180°C, а деформация при 500°C составляет 25 - 55%.

В целом следует отметить, что деформационная теплостойкость сетчатых полимеров, структурированных при 300°C, оказалась наиболее высокой у полимеров с оксифениленовыми фрагментами, при этом она несколько уступает тепло-

стойкости сетчатого полифенилена на основе ДАДФО (рис. 2, кривая 7).

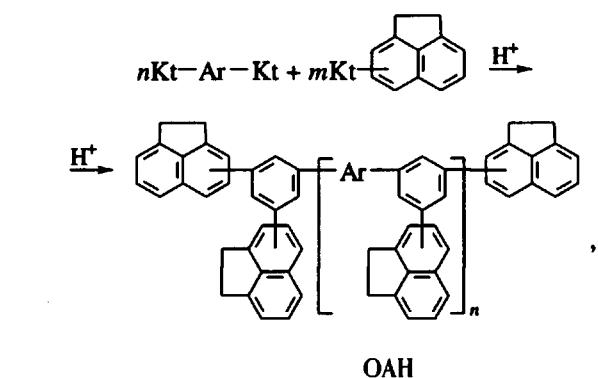
Невысокая теплостойкость полифениленов связана, по-видимому, с образованием редкосшивного трехмерного полимера. Поэтому представляло интерес увеличить степень сшивки путем введения в молекулу олигомера дополнительных групп, участвующих в структурировании. С этой



**Рис. 2.** Деформационные кривые образцов полимеров 1.3 - 7 (табл. 1), полученных при 300°C с ТСК.

целью были синтезированы олигофенилены с аценафтенильными группами, поскольку известно, что введение реакционноспособных аценафтенильных групп в олигофенилены позволяет проводить структурирование при 250 - 300°C с образованием густосетчатых полимеров, обладающих высокими термическими характеристиками [14, 15].

Олигофенилен с аценафтенильными группами получали в две стадии. На первой стадии синтезировали аценафтенилсодержащий олигофенилен (**ОАН**) путем совместной полицикло-конденсации диэтилового кетала 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилоксида и диэтилового кетала ацетилаценафтина (смесь диэтиловых кеталей 5- и 3-ацетилаценафтина [16]) при их эквимолярном соотношении с последующим блокированием концевых групп избыtkом диэтилового кетала ацетилаценафтина по схеме



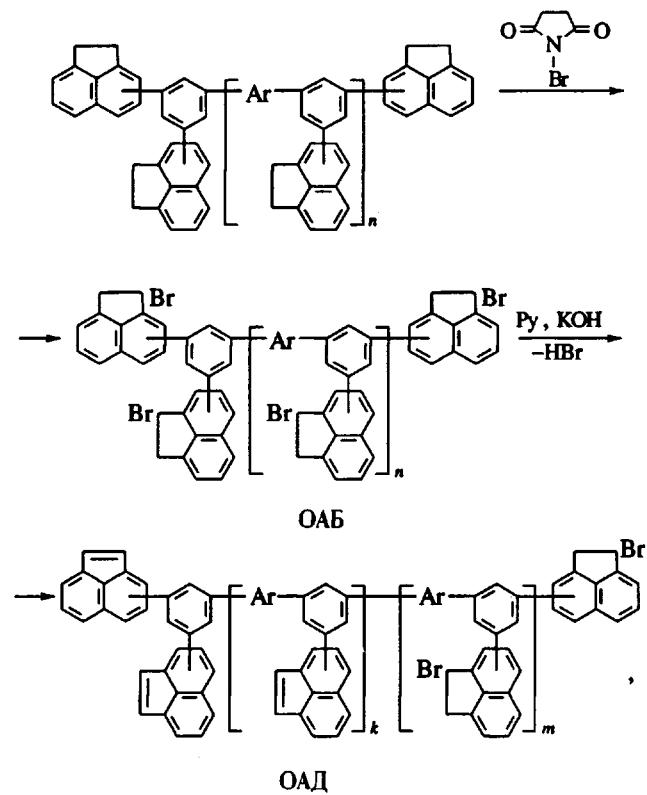
где  $\text{Ar} = \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{,}$   
 $\text{Kt} = -\text{C}(\text{OEt})_2\text{Me}; m \geq n.$

Свойства олигомеров приведены в табл. 2. В ИК-спектре ОАН присутствует полоса слабой интенсивности в области  $1680\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к связи  $\text{C}=\text{O}$  ацетильной группы, что указывает на

неполное блокирование концевых групп при действии избытка кетала ацетилаценафтена.

По данным ПМР-спектроскопии, ОАН содержит незначительное количество ацетильных групп и дипноевых фрагментов (два синглета при 2.67 и 2.70 м. д.). Соотношение интегральных интенсивностей ароматических (6.86 - 8.01 м. д.) и алифатических (синглет при 3.38 м. д.) протонов, равное 2.6, соответствует вычисленному для элементарного звена.

Вторую стадию – превращение аценафтенильных групп в аценафтиленильные осуществляли по известной методике [17] путем бромирования N-бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила с последующим отщеплением HBr кипячением бромированного олигофенилена в пиридине и осаждением продукта из реакционного раствора в спиртовой раствор щелочи по схеме



где  $\text{Ar} = \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—O—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—O—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—O—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—O—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$ ,  
 $m \approx k$ .

По данным элементного анализа (табл. 2), содержание брома в бромированном олигомере (**ОАБ**) 20.63%, что близко к рассчитанному. Дегидробромированный олигомер (**ОАД**) представляет собой порошок светло-коричневого цвета, растворимый в хлороформе и ограниченно растворимый в толуоле ( $\bar{M}_n = 1580$ ). По данным элементного анализа, реакция отщепления НВг проходит не полностью. Остаточное содержание брома в **ОАД** составляет 6.23%. В ИК-спектрах

ОАД по сравнению со спектром ОАН увеличивается относительная интенсивность полосы  $1430 \text{ см}^{-1}$  с 0.53 до 1.4, что свидетельствует о превращении аценафтенильных групп олигофенилена в аценафтиленильные [15].

По данным ПМР-спектроскопии, дегидробромирование ОАБ протекает на 54%, в олигомере присутствует также 17% (синглет при 3.43 м. д.) аценафтенильных групп.

На рис. 3 приведены деформационные кривые образцов, полученных прессованием ОАД при температурах от 100 до 200°C, с последующим прогреванием при 300°C. Из кривых видно, что теплостойкость образцов возрастает с увеличением температуры прессования. Наибольшей теплостойкостью обладал образец, отпрессованный при 200°C и дополнительно прогретый в течение 1 ч при 300°C. Образец не деформируется до 300°C, что на 100°C выше температуры начала деформации олигомера с ацетильными группами, отпрессованного при 300°C (кривая 4).

Таким образом, введение в структуру полифенилена оксиметиленовых и оксифениленовых фрагментов позволяет существенно улучшить растворимость олигомеров, в ряде случаев без снижения термостойкости конечных сшитых полимеров, а введение аценафтиленильных групп – теплостойкость последних.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3-Бис-(4-ацетилфенокси)бензол получали по методике [18],  $T_{\text{пл}} = 95 - 96^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [18]  $T_{\text{пл}} = 95.8 - 96.3^{\circ}\text{C}$ ); 1,4-бис-(4-ацетилфенокси)бензол – по методике [19],  $T_{\text{пл}} = 181 - 183^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [19]  $T_{\text{пл}} = 183.5^{\circ}\text{C}$ ); 4,4'-бис-(4-ацетилфе-

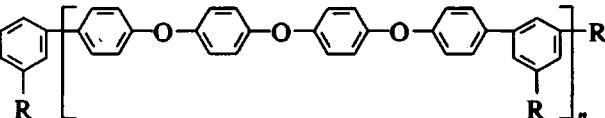
нокси)дифенилоксид – по методике [19],  $T_{\text{пл}} = 182 - 184^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [19]  $T_{\text{пл}} = 185^{\circ}\text{C}$ ).

**Синтез 4,4'-диацетил-1,4-дифеноксибутана.** В 300 мл абсолютированного этилового спирта растворяли 10.7 г (0.46 моля) металлического натрия. Затем добавляли при перемешивании раствор 43.6 г (0.46 моля) фенола в 80 мл абсолютированного этилового спирта и прикалывали 24.5 мл (0.20 моля) 1,4-дигидробутана, после чего реакционный раствор кипятили при перемешивании в течение 4 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывали, тщательно промывали водой (от  $\text{NaBr}$ ), спиртом, сушили при  $40^{\circ}\text{C}$  в вакууме. Выход 1,4-дифеноксибутана 44.0 г (89%),  $T_{\text{пл}} = 99 - 100^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [20]  $T_{\text{пл}} = 100^{\circ}\text{C}$ ).

К раствору 70.7 г (0.53 моля) хлористого алюминия в 150 мл тетрахлорэтана при перемешивании прикалывали в течение 3 ч при  $15 - 22^{\circ}\text{C}$  раствор 42.6 г (0.17 моля) 1,4-дифеноксибутана и 40 мл (0.71 моля) хлористого ацетила в 110 мл тетрахлорэтана. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 18 ч, после чего разлагали льдом с соляной кислотой. Органический слой отделяли, добавив около 160 мл хлороформа, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , отфильтровывали и отгоняли растворитель. Осадок перекристаллизовывали из 900 мл этилового спирта. Получали 32.8 г (61%) 4,4'-диацетил-1,4-дифеноксибутана в виде белоснежных пластин с  $T_{\text{пл}} = 146 - 148^{\circ}\text{C}$ .

**4,4'-Диацетил-1,2-дифеноксиэтан** получали как описано выше, с выходом 76%; после перекристаллизации из этилового спирта выход составил 51%,  $T_{\text{пл}} = 164 - 166^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [21]  $T_{\text{пл}} = 165^{\circ}\text{C}$ , выход 37%).

Таблица 2. Свойства олигомеров общего формулы R



Образец №	R	Выход, %*	$\eta_{\text{пр}}$ в $\text{CHCl}_3$ , дL/g	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в толуоле, дL/g	$D_{1430}/D_{840}$	Элементный анализ, % (вычислено/найдено)		
							C	H	Br
1		76/22	0.10	140 - 155	68	0.53	$\frac{89.23}{86.65}$	$\frac{5.11}{4.91}$	–
2		48/50	0.07	165 - 185	82	0.54	$\frac{72.39}{71.37}$	$\frac{3.90}{4.07}$	$\frac{19.11}{20.63}$
3		98/0	0.10	240 - 280	36	1.40	$\frac{81.90}{79.94}$	$\frac{4.25}{4.94}$	$\frac{8.65}{6.23}$

\* В числителе – выход растворимой в реакционном растворе части, в знаменателе – выход нерастворимой части.

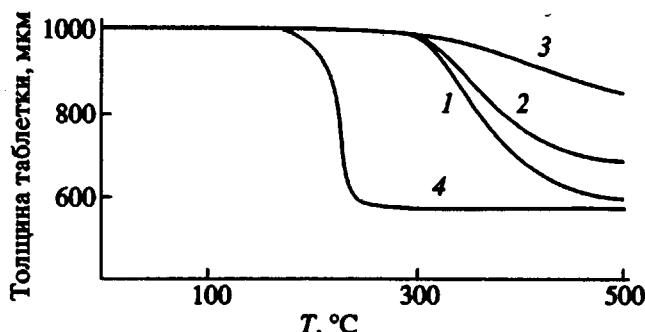


Рис. 3. Деформационные кривые образцов полимера на основе ОАД, отпрессованных при 100 (1), 150 (2) и 200°C (3) и дополнительно прогретых при 300°C и образца полимера на основе олигомера 6 (табл. 1), отпрессованного при 300°C с ТСК (4).

Диэтиловый кеталь 4,4'-диацетил-1,4-дифеноксибутана получали как описано в работе [22]. Кеталь перегоняли при 230 - 231°C (~10<sup>-2</sup> мм рт. ст.), получали продукт белого цвета, с выходом 68%,  $T_{\text{пл}} = 76 - 78^{\circ}\text{C}$ .

Диэтиловый кеталь 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилоксида получали как в работе [22]; соединение представляет собой вязкий продукт. Найдено, %: С 73.76; Н 7.32.

Для  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}$ , вычислено, %: С 73.69; Н 6.67.

Диэтиловый кеталь ацетилаценафтина получали по методике [16],  $n_D^{24} = 1.5690$  (по лит. данным [16]  $n_D^{24} = 1.5678$ ).

Олиофенилены с концевыми ацетильными группами получали по методике [23].

**Синтез аценафтеносодержащего олиофенилена.** Через раствор 4.11 г (0.007 моля) диэтилового кетала 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилоксида и 3.8 г (0.014 моля) диэтилового кетала ацетилаценафтина в 53 мл абсолютированного бензола пропускали сухой HCl со скоростью 10 мл/мин в течение 1 ч, после чего добавляли 7.6 г кетала ацетилаценафтина. Через 2.5 ч выключали ток HCl. Выпавший из реакционного раствора осадок отфильтровывали, олигомер выделяли осаждением раствора в этиловый спирт. Осадок промывали раствором соды, водой до нейтральной реакции, спиртом и сушили в вакууме. Получали 9.88 г (76%) продукта серо-зеленого цвета. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ; δ, м. д.): 2.67 (s, 3Н,  $\text{COCH}_3$ ), 2.70 (s, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$  дипнонового фрагмента), 3.38 (s, 4Н,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 3.57 - 3.62 (m, 2Н,  $\text{CH}_2$  этиленового фрагмента при  $\text{C}_2$  3-замещенной аценафтильной группы), 6.86 - 8.01 (m, Н аром.).

**Синтез аценафтиленсодержащего олиофенилена.** Раствор 8.0 г ОАН, 5.4 г N-бромууксусницида, 0.034 г перекиси бензоила в 100 мл  $\text{CCl}_4$  осторожно кипятили в течение 3 ч; при этом часть

полимера выпадала из реакционного раствора. Затем горячий раствор фильтровали, олиофенилен осаждали в 500 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Получали 5.3 г (48.0%) ОАБ.

Дегидробромирование ОАБ проводили кипячением 5.0 г ОАБ в 60 мл пиридина в течение 2.5 ч. После осаждения продукта в 300 мл 5%-ного раствора KOH в этаноле, получали 3.7 г (98%) ОАД,  $M_n = 1600$  (эбулиоскопия). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ; δ, м. д.): 2.86 (s, 3Н,  $\text{COCH}_3$ ), 2.92 (s, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$  дипнонового фрагмента), 3.43 (s, 4Н,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 3.60 - 3.64 (m, 2Н,  $\text{CH}_2$  этиленового фрагмента при  $\text{C}_2$  3-замещенной аценафтильной группы), 6.79 - 8.01 (m, Н аром. и Н  $\text{CH}=\text{CH}$  аценафтилена).

Термообработку олигомеров проводили в конденсационных пробирках в аргоне в течение 2.5 ч или методом горячего прессования при 250 и 300°C и удельном давлении 100 МПа. Термомеханические испытания осуществляли на плоскостном пластометре [24] при удельной нагрузке 20 МПа и скорости подъема температуры 10 град/мин. ИК-спектры снимали на приборах UR-10 и UR-20; образцы готовили в виде таблеток с КВг. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе фирмы МОМ на воздухе, при скорости подъема температуры 5 град/мин. Температуру плавления исходных веществ и олигомеров определяли на столике Коффлера. Приведенную вязкость 0.5%-ного раствора олигомеров в  $\text{CHCl}_3$  определяли при 25°C. ПМР-спектры снимали на приборе "Bruker WP-200-SY" (200, 13 МГц).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Коршак В.В., Тепляков М.М., Дворикова Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 277.
- Коршак В.В., Тепляков М.М., Чеботарев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 497.
- Ковалев А.И., Ляховецкий Ю.И., Тепляков М.М., Русанов А.Л., Петровский П.В., Якушин С.О. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1595.
- Reddy C.R., Rao K.K., Lenz R.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 9. P. 2269.
- Anion S., Lenz R.W., Jin J.-I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1901.
- Uryu T., Kato T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 378.
- Feld W.A., Ramalingam B., Harris F.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 2. P. 319.
- Сазанов Ю.Н., Федорова Т.Н., Флоринский Ф.С., Киселева М.М., Волкова М.С., Котон М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 90.
- Harris F.W., Sridhar K. // ACS Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 1. P. 142.
- Feesey R.G., Turney-Jones A., Daffurn P.C., Freeman J.L. // Polymer. 1973. V. 14. № 6. P. 241.

11. Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2496.
12. Hergenrother P.M., Wakelyn N.T., Havens S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 4. P. 1093.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 429.
14. Ковалев А.И., Балыкова Т.Н., Линдеман С.В., Тепляков М.М., Хотина И.А., Русанов А.Л., Стручков Ю.Т. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 5.
15. Тепляков М.М., Ковалев А.И., Хотина И.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1683.
16. Коршак В.В., Тепляков М.М., Ковалев А.И., Хотина И.А., Дворикова Р.А., Гильман Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 36.
17. Тепляков М.М., Дмитренко А.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1128.
18. Williams A.L., Kinney R.E., Bridger R.F. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2502.
19. Neville R.G., Rosser R.W. // Makromol. Chem. 1969. B. 123. S. 19.
20. Muller // Monatsh. Chem. 1928. B. 49. S. 30.
21. Tabushi I., Tanimura N., Oda R. // J. Chem. Soc. Jpn. Industr. Chem. Sect. 1963. V. 66. № 11. P. 1717.
22. Чеботарев В.П., Тепляков М.М., Коршак В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 1407.
23. Коршак В.В., Тепляков М.М., Дворикова Р.А. А. с. 758750 СССР // Б. И. 1992. № 4.
24. Лиознов Б.С., Краснов А.П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М.: Металлургия, 1971. С. 96.

## Polymers of the Polyphenylene Type Based on Diacetylarylenes with Oxymethylene and Oxyphenylene Bridges

**М. М. Тепляков, Р. А. Дворикова, А. И. Kovalev, P. V. Petrovskii, and A. L. Rusanov**

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – Oligophenylenes with improved solubility were synthesized by polycyclotrimerization of acetophenone with diacetyl aromatic compounds containing oxymethylene and oxyphenylene bridges or their diethyl ketals. When acetylacenaphthene was used as a monoacetyl compound, the reaction led to the formation of acenaphthyl-containing oligomers, which were brominated and dehydrobrominated to yield acenaphthylene-containing oligophenylenes. Three-dimensional structurization of such oligophenylenes at 200 - 300°C produced cross-linked polyphenylenes showing high thermal stability.