

УДК 541.64:542.952

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ С АЦЕНАФТЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 1999 г. Р. А. Дворикова, А. И. Ковалев, Ю. И. Федотова,
П. В. Петровский, А. Л. Русанов

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

Поступила в редакцию 26.08.98 г.
Принята в печать 27.10.98 г.

Полициклоконденсацией 4,4'-дикацетилдифенилоксида или 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилсульфона с ацетилаценафтеном синтезированы олигофенилены с аценафтенильными группами. Дегидрированием различными методами аценафтенильные группы олигофениленов превращены в аценафтенильные. При отверждении олигомеров с аценафтенильными группами при 250–300°C получены сшитые полимеры с теплостойкостью до 400°C.

В настоящее время актуальна проблема синтеза олигофениленов, содержащих ненасыщенные функциональные группы или фрагменты, с помощью которых можно легко получать термо- и теплостойкие полимеры за счет химических превращений этих групп, протекающих без выделения летучих продуктов.

В данной работе продолжено исследование превращения аценафтенильных групп методом полимераналогичных превращений в аценафтенильные [1–5], путем их бромирования и дегидробромирования разными методами, либо дегидрирования хинонами.

Ранее объектами исследований являлись олигофенилены, синтезированные полициклоконденсацией ацетилаценафтина (или его этилкетала) с этилкеталем *n*-дикацетилбензола [1], 4,4'-дикацетилдифенилоксидом [2, 3], этилкеталем 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилоксида [4], 4,4'-бис-(4-ацетил-

фенокси)дифенилсульфона [5] и 3,6- или 3,8-дикацетилаценафтеном [6].

В настоящей работе предполагалось провести более детальное исследование условий бромирования, дегидробромирования и дегидрирования аценафтенильных олигофениленов, при синтезе которых в качестве дикацетильных мономеров использовали 4,4'-дикацетилдифенилоксид (ДФО) и 4,4'-бис-(4-ацетилфенокси)дифенилсульфон (ДФС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Олигофенилены с аценафтенильными группами (ОАН) получали взаимодействием ДФО или ДФС с ацетилаценафтеном (смесь 3- и 5-ацетилаценафтенов) в условиях тримеризационной поликлоконденсации в растворе [3] по условной схеме

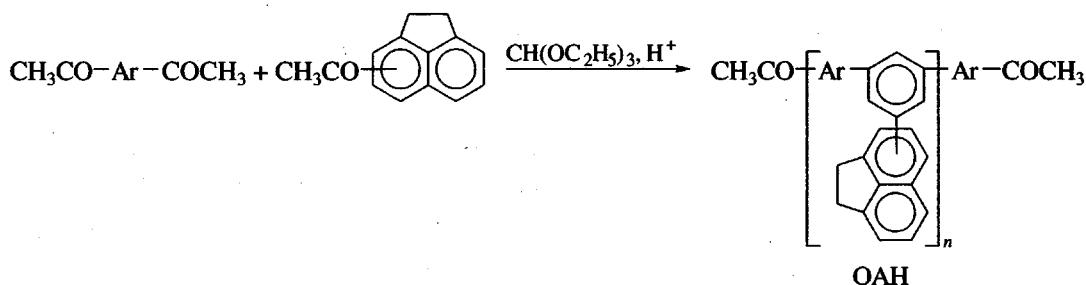
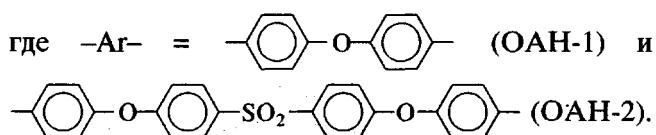


Таблица 1. Некоторые свойства ОАН

Полимер	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	Элементный анализ, % (вычислено/найдено)			$\eta_{\text{пп}} (\text{CHCl}_3)$, дл/г	D_{1430}/D_{840}	Количество аценафтенильных групп на звено
			C	H	S			
ОАН-1	79	140–160	89.25 85.55	5.08 5.06	—	0.11	0.54	1.2
ОАН-2	70	135–155	80.24 78.92	4.49 4.58	5.09 4.96	0.08	0.51	1.0



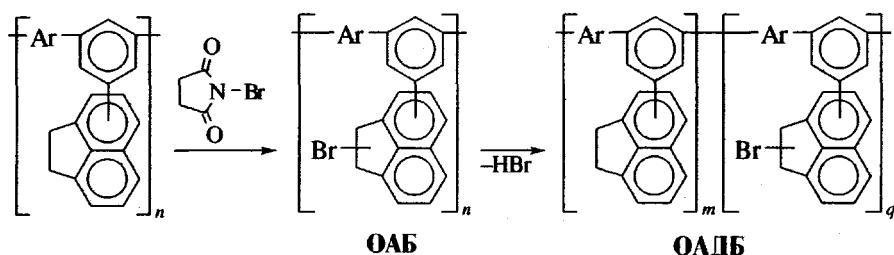
Следует отметить, что помимо тризамещенных бензольных колец ОАН содержат дефектные фрагменты (β -метилхалконовые, поливиниловые и т.д.) [7].

Свойства ОАН приведены в табл. 1. ОАН представляют собой порошки зеленого цвета, растворимые в бензоле, толуоле, хлороформе, диоксане, тетрагидрофuranе и нитробензоле, с $\eta_{\text{пп}}$ 0.08–0.11 дл/г, $T_{\text{пл}} = 135–160^\circ\text{C}$. В ИК-спектрах ОАН присутствуют полосы слабой интенсивности в области 1680 cm^{-1} и средней интенсивности в области 1660 cm^{-1} , относящиеся к CO-колебаниям концевых ацетильных групп и дефектных дипноновых фрагментов соответственно. ОАН-1 и ОАН-2 имеют сравнимую интенсивность полосы поглощения в области 1430 cm^{-1} , характерной для аценафтенильных групп [3]. Отношение оптических плотностей полос 1430 и 840 cm^{-1} для ОАН-1 составляет 0.54, а для ОАН-2 – 0.51. Количество аценафтенильных групп на звено рассчитывали по данным ПМР-спектроскопии (рис. 1а) из соотношения высот интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов (мультиплет в области 7.0–8.0 м.д.) и этиленовых протонов аце-

нафтенильных групп (3.40 м.д.). Количество аценафтенильных групп составляет 1.2 для ОАН-1 и 1.0 групп на элементарное звено олигофенилена для ОАН-2. В ПМР-спектрах ОАН также присутствуют сигналы протонов метильных групп при 2.57 и 2.71 м.д., относящиеся к концевым ацетильным группам и дипноновым фрагментам соответственно.

Превращение аценафтенильных групп в аценафтенильные осуществляли двумя способами. Первый способ – двухстадийный, описанный в работах [1, 5], заключался в бромировании пятичленных циклов аценафтенильных групп олигофениленов N-бромускцинидом в присутствии перекиси бензоила в неполярном растворителе с последующим дегидробромированием. В работах [1, 5] дегидробромирование проводили только одним методом – путем нагревания олигомера в пиридине и осаждением реакционного раствора в спиртовый раствор щелочи. Второй метод – одностадийный – заключался в дегидрировании аценафтенильных групп хинонами [2, 3, 6].

В настоящей работе исследованы оба способа превращения аценафтенильных групп в аценафтенильные с более детальным исследованием условий проведения реакций. Двухстадийный синтез олигомеров с аценафтенильными группами, полученных первым способом, приведен на схеме



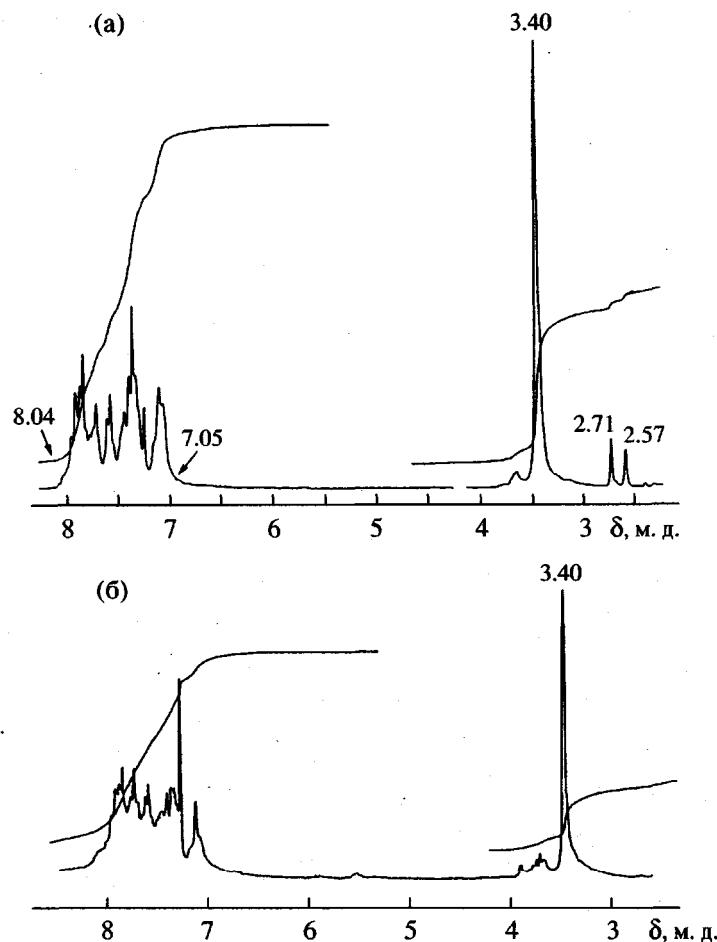


Рис. 1. ПМР-спектры ОАН-2 (а) и ОАДБ (б).

где $-Ar-$ = (ОАБ-1, ОАДБ-1) и (ОАБ-2, ОАДБ-2).

В табл. 2 приведены условия синтеза и свойства бромированных олигофениленов (ОАБ). Как

видно, при увеличении продолжительности бромирования (ОАБ-1а и ОАБ-1б) незначительно повышается содержание брома в олигомере. С ростом количества бромсукицинидита от 1.0 до 1.5 молей в расчете на одну аценафтенильную группу при продолжительности реакции 1 ч (ОАБ-1а и ОАБ-1в) существенно увеличивается содержание брома в олигомере и выход ОАБ. При возраста-

Таблица 2. Условия реакции бромирования и свойства ОАБ

Полимер	Количество бромсукицинидита, моли	Продолжительность синтеза, ч	Выход, %	Содержание* Br %	η_{sp} ($CHCl_3$), дL/g
ОАБ-1а	1.0	1.0	52	13.58	0.05
ОАБ-1б	1.0	1.5	42	15.84	0.07
ОАБ-1в	1.5	1.0	78	21.89	0.07
ОАБ-1г	1.5	2.0	43	19.50	0.07
ОАБ-1д	1.5	3.0	46	24.48	0.06
ОАБ-2	1.0	2.0	32	15.59	0.08

* Вычислено для ОАБ-1 – 16.81%, для ОАБ-2 – 11.29%.

Таблица 3. Условия реакции дегидробромирования ОАБ и свойства полученных ОАДБ

Полимер	Катализатор	Растворитель	T, °C	Продолжительность, мин	Выход растворимой части, %	$\eta_{\text{пр}}(\text{CHCl}_3)$, дL/g	Степень превращения (ЯМР), %	Содержание остаточного Br, %	$\frac{D_{1430}}{D_{840}}$
ОАДБ-2	КОН	Пиридин	115	150	70	0.09	52	4.75	0.84
ОАДБ-1а	—	ДМФА	100	70	82	0.16	85	9.95	0.68
ОАДБ-1б	—	»	100	120	65	0.15	88	8.70	0.70
ОАДБ-1в	КОН	ТГФ	2	30	37	0.11	70	6.33	0.77
ОАДБ-1г	»	»	20	5	26	—	—	9.02	0.68
ОАДБ-1д	»	»	20	10	29	0.12	80	6.50	—
ОАДБ-1е	»	»	20	90	14	0.11	70	2.92	—

нии продолжительности бромирования с 1 до 3 ч содержание брома в олигомере повышается, а выход уменьшается, что, вероятно, связано с образованием сшитых продуктов с увеличением продолжительности нагревания. Таким образом, реакция протекает с максимальным выходом и оптимальным содержанием брома в ОАБ-1в при использовании 1.5 молей N-бромсукцинида и продолжительности реакции бромирования 1 ч. В ЯМР-спектрах ОАБ появляется мультиплет в области 6.03 м.д., характерный для групп CH-Br аценафтеновых фрагментов.

Как будет показано ниже, дегидробромирование проходило во всех исследуемых реакциях не до конца, поэтому в условной схеме наряду со звеньями с аценафтиленильными группами присутствуют звенья, содержащие бромированные аценафтеновые группы.

Дегидробромирование ОАБ проводили тремя методами. Первый, описанный ранее, осуществляли нагреванием в пиридине и осаждением реакционного раствора в спиртовый раствор щелочи [1, 4]; в настоящей работе он использован для синтеза олигомеров на основе ДФС. Второй – путем нагревания при 100°C в ДМФА и третий – действием спиртового раствора щелочи в присутствии ТГФ [8] при 0 и 20°C для ОАБ-1 (два последних метода еще не исследованы на олигомерах такого строения). В табл. 3 приведены условия дегидробромирования и свойства полученных олигофениленов (ОАДБ). Видно, что первый метод (для ОАБ-2) позволяет получать ОАДБ с достаточно высоким выходом (70%) и небольшим содержанием остаточного брома – 4.75%.

Дегидробромирование по второму методу при нагревании и температуре 100°C в ДМФА (ОАДБ-1а и ОАДБ-1б, табл. 3) идет менее эф-

ективно, в олигомере остается около 9–10% брома, однако выход растворимого олигомера увеличивается до 82%.

По третьему методу в условиях дегидробромирования спиртовой щелочью в присутствии ТГФ (табл. 3), при охлаждении до 0°C (ОАДБ-1в) дегидробромирование протекает с невысоким выходом (37%) растворимого ОАДБ и реакция дегидробромирования протекает не полностью – остаточное содержание брома в олигомере составляет 6.33%. С увеличением продолжительности реакции при комнатной температуре эффективность реакции возрастает, а выход растворимого олигомера уменьшается. Минимальное содержание остаточного брома 2.92% (табл. 3, ОАДБ-1е) наблюдалось при проведении синтеза в течение 90 мин при 20°C, но выход растворимого олигомера составил всего 14%.

Дегидробромированные олигомеры представляют собой порошки светло-коричневого цвета, растворимые в хлороформе, ограниченно растворимые в толуоле, с вязкостью 0.09–0.16 дL/g.

В ИК-спектрах дегидробромированных олигомеров увеличивается относительная интенсивность полосы в области 1430 см⁻¹, что является характерным для процесса превращения аценафтиленильных групп в аценафтиленильные [4]. В первом случае отношение оптических плотностей полос 1430 и 840 см⁻¹ [4] растет с 0.51 до 0.89, во втором – с 0.54 до 0.78 и в третьем с 0.54 до 0.85.

В ЯМР-спектрах ОАДБ (рис. 1б) уменьшается относительная интенсивность сигнала этиленовых протонов аценафтиленильных групп при $\delta = 3.40$ м.д., исходя из которых была рассчитана степень превращения реакции дегидробромирования (табл. 3), которая составляла 70–88%.

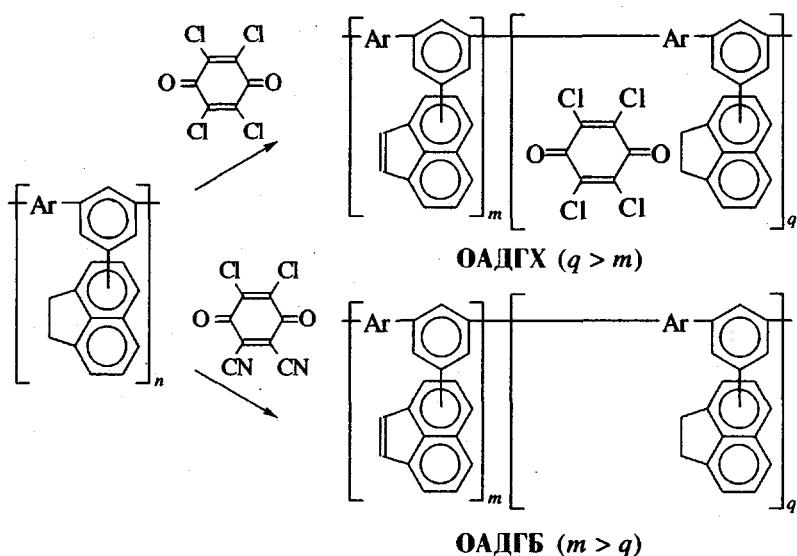
Таблица 4. Условия дегидрирования ОАН и свойства ОАДГХ и ОАДГБ ($T = 80^\circ\text{C}$)

Полимер	Дегидрирующий агент	Количество дегидрирующего агента	Растворитель	Продолжительность, ч	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}(\text{CHCl}_3)$, дL/г	Элементный анализ, %		D_{1430}/D_{840}	Степень превращения, %
							Cl	N		
ОАДГХ-1а	<i>n</i> -Хлоранил	1.2	Бензол	5	40	—	11.15	—	0.70	45
ОАДГХ-1б	»	1.2	»	9	22	0.04	24.04	—	0.75	0
ОАДГХ-2а	»	1.0	»	6	75	0.10	3.18	—	0.57	20
ОАДГХ-2б	»	1.0	»	16	65	0.07	10.98	—	0.65	42
ОАДГБ-1	ДДБ	0.6	N-Метилпирролидон	2.5	76	0.13	1.78	1.89	0.66	—*
ОАДГБ-2	»	1.0	»	3.5	46	0.15	1.58	2.13	0.69	—*
ОАДГБ-2б	»	1.0	Нитробензол	1	45	0.14	2.07	0.85	0.74	66
ОАДГБ-2в	»	1.0	Бензол	6	52	0.08	2.82	1.00	0.92	85
ОАДГБ-2г	»	1.2	Тетрахлорэтан	3	54	0.12	1.68	0	0.59	80

* Степень превращения не рассчитана из-за совпадения сигналов N-метилпирролидона и аценафтеновых групп в ПМР-спектре.

Второй способ превращения аценафтеновых фрагментов в аценафтиленовые заключался в дегидрировании ОАН, которое проводили обработкой ОАН 1.0–1.2 мольным количеством (в расчес-

те на одну аценафтенильную группу) дегидрирующего агента, с использованием *n*-хлоранила и 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохинона (ДДБ) по следующей условной схеме:



где $-Ar-$ = (ОАДГХ-1, ОАДГБ-1) и (ОАДГХ-2, ОАДГБ-2).

(ОАДГХ-1, ОАДГБ-1) и (ОАДГХ-2, ОАДГБ-2).

В табл. 4 приведены условия дегидрирования и свойства полученных аценафтиленсодержа-

щих олигофениленов (ОАДГХ и ОАДГБ). В первом случае дегидрирование аценафтенильных

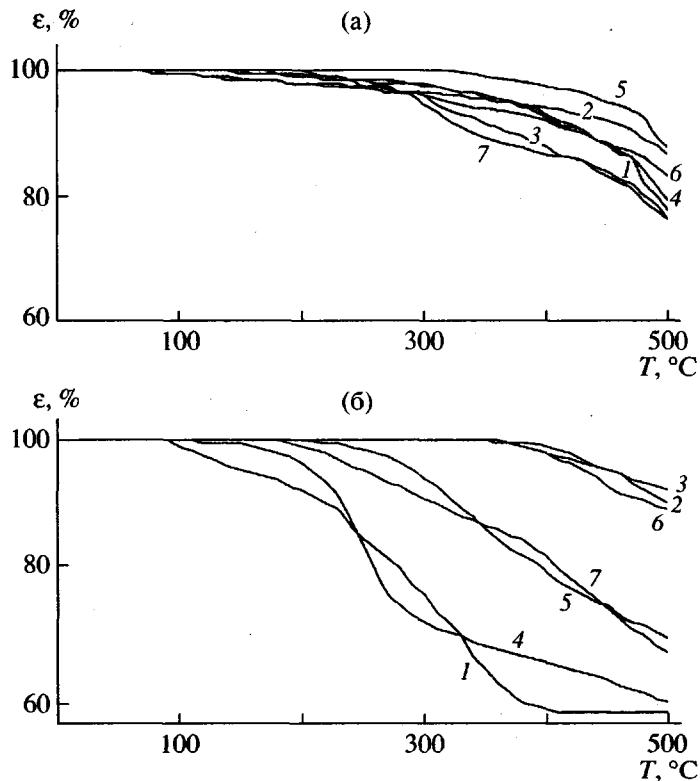


Рис. 2. Деформационные кривые полимеров, отпрессованных при 200°C и дополнительно прогретых в течение 1 ч при 300°C. а – полимеры на основе ОАДБ-1в (1), ОАДБ-1г (2), ОАДБ-1д (3), ОАДБ-1а (4), ОАДБ-16 (5), ОАДГХ-16 (6) и ОАДГБ-1 (7); б – полимеры на основе ОАДБ-2 (1), ОАДГХ-2а (2), ОАДГХ-2б (3), ОАДГБ-2а (4), ОАДГХ-2б (5), ОАДГБ-2в (6) и ОАДГБ-2г (7).

групп проводили обработкой ОАН-1 и ОАН-2 1.0–1.2 мольным количеством *n*-хлоранила в среде бензола при 80°C. Как было показано ранее, в этих условиях за 16 ч происходит образование устойчивого молекулярного комплекса *n*-хлоранила с аценафтиленовыми группами олигомеров [3]. Для сравнения также были синтезированы ОАДГХ при меньшей продолжительности синтеза.

В ИК-спектрах полученных ОАДГХ по сравнению с ОАН появляется полоса сильной интенсивности в области 1690 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям СО-групп *n*-хлоранила, а интенсивность полосы в области 1430 cm^{-1} , относящаяся как к СН-группам пятичленных циклов увеличивается незначительно по сравнению с исходным ОАН. В ОАДГХ-1а с продолжительностью реакции 5 ч, по данным элементного анализа содержится 11.15% Cl (табл. 4), в ОАДГХ-2б, с продолжительностью реакции 16 ч – 10.98% Cl, что соответствует содержанию π -комплексов в каждом втором звене, а в образце ОАДГХ-1б с продолжительностью синтеза 9 ч – 24.04% Cl (в каждом звене).

По данным ПМР-спектроскопии, реакция дегидрирования с *n*-хлоранилом протекает для ОАН-1 на 32–45% для ОАН-2 (табл. 4) – на 17%, а для образца ОАДГХ-2б количество аценафтиленовых групп не изменяется, вероятно, комплексы с *n*-хлоранилом образуются практически в каждом звене.

При отверждении ОАДГХ в условиях прессования при 200°C и дополнительном прогревании образцов при 300°C, как было показано ранее [3], одновременно протекают процессы разрушения молекулярного комплекса, и дегидрирование аценафтиленовых фрагментов с образованием аценафтиленовых групп и сшивание за счет реакций полимеризации и дальнейшей циклизации с образованием сшитых продуктов, теплостойких до 430°C (ОАДГХ-1б, рис. 2а, кривая 6) – 500°C (ОАДГХ-2а, рис. 2б, кривая 2 и ОАДГХ-2б, рис. 2б, кривая 3) с максимальной деформацией 7–17% при 500°C.

Во втором случае в качестве дегидрирующего агента использовали ДДБ. Дегидрирование проводили в растворе бензола, нитробензола, N-метилпирролидона и тетрахлорэтана при 80°C в те-

чение 1–6 ч (табл. 4). В этих условиях происходит образование олигофениленов с аценафтенильными фрагментами (ОАДГБ), которые представляют собой порошки светло-коричневого цвета, растворимые в хлороформе, с $\eta_{\text{пп}}$ до 0.15 дL/g, с M_n до 3180 (эбулиоскопия).

В ИК-спектрах ОАДГБ, как и в ОАДБ, полученных бромированием и дегидробромированием пятичленных циклов, увеличивается относительная интенсивность полосы в области 1430 см^{-1} , относящейся к связям $=\text{CH}$ аценафтенильных групп. Максимально отношение оптических плотностей полос 1430 и 840 см^{-1} возрастает с 0.53 до 0.92 для ОАДГБ-2в (табл. 4).

По данным ПМР-спектроскопии (рис. 3) в дегидрированных олигомерах появляется синглет в области 7.1 м.д., который можно отнести к протонам двойной связи пятичленных циклов, а также уменьшается сигнал в области 3.4 м.д., характерный для аценафтенового кольца. Таким образом, по данным ПМР, реакция дегидрирования для ОАДГБ протекает на 66–85%. Синтезированные олигомеры содержат незначительное количество хлора и азота, которое практически не зависит от продолжительности синтеза и соответствует небольшому количеству комплексов ДДБ с аценафтенильными фрагментами (по расчету – в каждом пятом–седьмом звене, при среднем количестве пять звеньев в олигомере).

Все синтезированные олигомеры легко перерабатывались методом компрессионного прессования при 200°C и дополнительном прогревании образцов при 300°C с получением монолитных образцов в виде таблеток диаметром 6 и высотой 1 мм, которые подвергали деформационным испытаниям под нагрузкой, с целью определения их теплостойкости (рис. 2).

Как видно из рис. 2, все олигомеры с аценафтенильными группами на основе ОАН-1 обладают высокой теплостойкостью, с максимальной деформацией 11–24% при 500°C , причем наибольшая теплостойкость характерна для полимеров, полученных дегидробромированием в ДМФА при 100°C в течение 10 ч и полимеров, синтезированных действием спиртовой щелочи в ТГФ при комнатной температуре в течение 10 мин.

Анализируя деформационные кривые рис. 2, можно видеть, что наибольшей и практически одинаковой теплостойкостью обладают полимеры обеих структур. Теплостойкость сульфонсодержащих полимеров (рис. 2б) широко изменяется в зависимости от способа получения и продолжительности синтеза. Максимальной теплостойкостью характеризуются полимеры сетчатой структу-

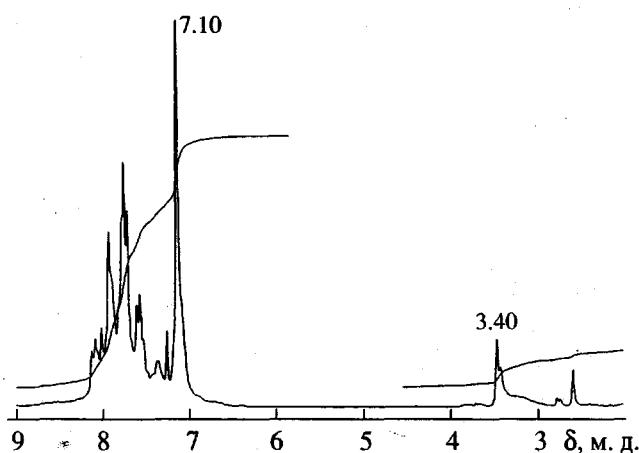


Рис. 3. ПМР-спектр ОАДГБ-2в.

ры, полученные дегидрированием *n*-хлоранилом и ДДБ, причем увеличение продолжительности нагревания с *n*-хлоранилом с 6 до 16 ч приводит к незначительному повышению теплостойкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилаценафтен получали по методике [9] и очищали перегонкой ($T_{\text{кип}} = 167\text{--}173^\circ\text{C}/133 \text{ Па}$, $T_{\text{пл}} = 55\text{--}61^\circ\text{C}$); он представляет собой смесь изомеров 3- и 5-ацетилаценафтена в соотношении 1 : 2 (определенено из спектров ПМР по соотношению интегральных кривых метильных групп, имеющих хим. сдвиги в областях соответственно 2.64 и 2.71 м.д.).

4,4'-Бис-(4-ацетилфенокси)дифенилсульфон синтезировали ацетилированием 4,4'-диценокси-дифенилсульфона [10]. В трехгорлую колбу, снаженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой, загружали 40.05 г (0.3 моля) безводного хлористого алюминия, 120 мл сухого дихлорэтана и при перемешивании добавляли в течение 2 ч при температуре 5–10°С смесь 24.15 г (0.06 моля) 4,4'-диценокси-дифенилсульфона, 20 мл (0.3 моля) свежеперегнанного хлористого ацетила и 260 мл дихлорэтана. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Продукт разлагали льдом с соляной кислотой, органический слой отделяли, предварительно добавив 500 мл хлороформа, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над хлористым кальцием. Раствор отфильтровывали, растворитель отгоняли. Осадок серого цвета рекристаллизовывали из 2.5 л этилового спирта. Выпавшие белоснежные кристаллы отфильтровывали, промывали холодным спиртом и сушили

в вакууме. Выход 23.2 г, 80%. $T_{\text{пл}} = 147\text{--}149^\circ\text{C}$ (TCX – 1 пятно, $R_f = 0.7$ в серном эфире) [11].

Найдено, %: C 69.11; H 4.71; S 6.56.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6$

Вычислено, %: C 69.12; H 4.56; S 6.59.

ОАН синтезировали по методике [5], ОАБ – по методике [4].

ОАДБ получали следующим образом. 0.5 г ОАБ нагревали при 100°C в 5 мл ДМФА в течение 70 мин и осаждали в 25 мл метанола. Промывали метанолом, водой, метанолом, сушили в вакууме. Выход 0.38 г, 82% ОАДБ-1а. ОАДБ-2 синтезировали по методике [4]. ОАДБ-1в, ОАДБ-1г, ОАДБ-1д, и ОАДБ-1е синтезировали по методике [8].

ОАДГХ получали по методике [2], а ОАДГБ – по методикам [3, 5].

Олигомеры термообрабатывали методом горячего прессования при удельном давлении 100 МПа.

Термомеханические испытания осуществляли на плоскостном пластометре ПП-1 [12] при удельной нагрузке 20 МПа и скорости нагревания 10 град/мин.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ПМР-спектры – на приборе “Bruker WP-200-SY” (200.13 МГц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тепляков М.М., Дмитренко А.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1128.
2. 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.
3. Тепляков М.М., Ковалев А.И., Хотина И.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1683.
4. Тепляков М.М., Дворикова Р.А., Ковалев А.И., Петровский П.В., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1438.
5. Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Дворикова Р.А., Ковалев А.И., Тепляков М.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 5. С. 444.
6. Ковалев А.И., Тепляков М.М., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1261.
7. Тепляков М.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 348.
8. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В., Хвостов В.В., Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 27.
9. Дащевский М.М., Шамис Е.М. // Науч. зап. Одесского политехн. ин-та. 1962. Т. 40. С. 83.
10. Hale W.F., Farnham A.G., Johnson R.N., Glendinning R.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2399.
11. Тепляков М.М., Дворикова Р.А., Ковалев А.И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по мономерам для термостойких полимеров. Тула, 1984. С. 78.
12. Лиознов Б.С., Краснов А.П. Материалы и приборы для испытаний. М.: Металлургия, 1971. С. 96.

Chemical Modification of Oligophenylenes with Acenaphthyl Groups

R. A. Dvorikova, A. I. Kovalev, Yu. I. Fedotova, 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 acetonaphthyl groups were synthesized by polycondensation of 4,4'-diacetyl diphenyl oxide or 4,4'-bis(4-acetylphenoxy)diphenyl sulfone with acetyl acenaphthene. Acetonaphthyl groups of oligophenylenes were converted into acenaphthyl groups using various dehydrogenation techniques. Curing oligomers with acenaphthyl groups at $250\text{--}300^\circ\text{C}$ yielded cross-linked polymers exhibiting heat resistance up to 400°C .