

УДК 541.64

НОВЫЕ БИС-(НАФТАЛЕВЫЕ АНГИДРИДЫ) И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1992 г. РУСАНОВ А.Л.

Рассмотрены новые бис-(нафталевые ангидриды), содержащие «шарнирные» группировки и/или объемистые заместители. Показано, что большинство этих мономеров может быть синтезировано на основе производных нафталевого ангидрида или производных аценафтиена с последующим окислением полученных бис-аценафтилов. Взаимодействием этих соединений с ароматическими диаминами и бис-(*o*-фенилендиамины) получены полинафтилимиды и полинафтоиленбензимидазолы, сочетающие растворимость в органических растворителях с высокими термо-, тепло- и хемостойкостью.

Библиография – 154 ссылки.

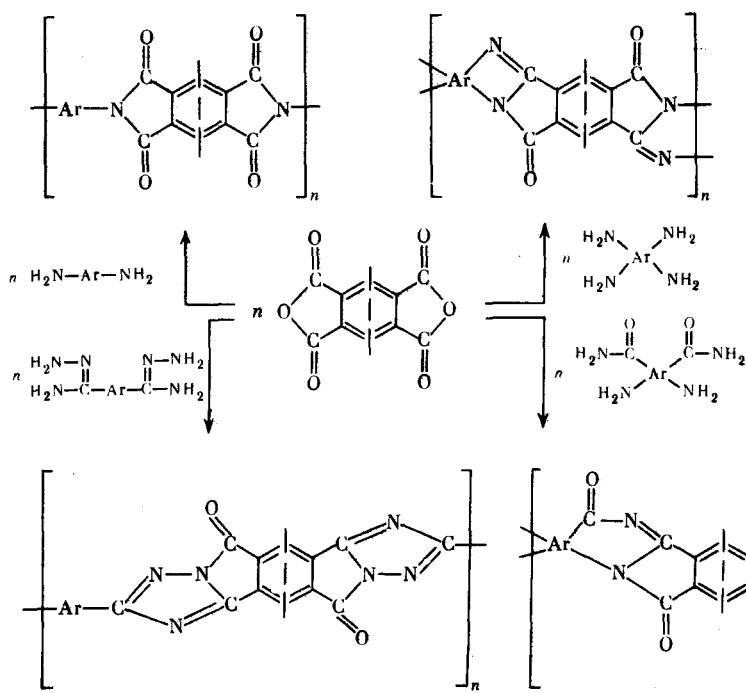
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	815
II. бис-(Нафталевые ангидриды), содержащие структурные элементы, определяющие улучшенную растворимость полигетероариленов на их основе.....	817
III. Полигетероарилены на основе бис-(нафталевых ангидридов).....	835

I. ВВЕДЕНИЕ

Быстро развивающиеся разнообразные отрасли современной техники предъявляют все более высокие требования к применяемым в них полимерам. В связи с этим довольно широко ведутся исследования в области термо- и хемостойких полимеров [1–9], в ряду которых особый интерес привлекли полигетероарилены – ароматические полимеры, содержащие гетероциклы в основных цепях макромолекул. Интерес этот объясняется комплексом ценных, иногда уникальных физико-химических и механических свойств, которыми обладают эти полимеры и материалы на их основе [1–21].

Значительная часть работ в области синтеза полигетероариленов посвящена полимерам на основе бис-(фталевых ангидридов). Эти мономеры широко используются в синтезе полиимидов [22–25] и ряда полностью и частично «лестничных» [26] полигетероариленов – полибензоиленбензимидазолов, полибензоилен-S-триазолов, полизоиндолохиназолиндионов [27] и т.д., что иллюстрируется следующей схемой:



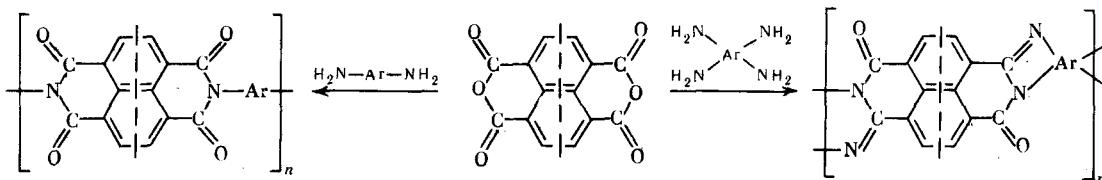
Практически все эти полегетероарилены получаются с применением постадийных процессов, предполагающих возможность остановки реакций на стадиях образования, форполимеров, растворимых в органических растворителях, переработки форполимеров в изделия и последующей циклизации их в виде готовых изделий с образованием целевых неплавких и нерастворимых полигетероариленов уже в виде готовых материалов.

Следует, однако, отметить, что, как полиимиды, так и лестничные полигетероарилены, полученные на основе *бис*-(фталевых ангидридов) обладают сравнительно низкими термо- и хемостойкостью [27]; это в значительной мере обусловлено напряженностью пятичленных имидных фрагментов образующихся гетероциклов и высокими положительными зарядами на атомах углерода карбонильных групп этих систем.

Логическим путем, ведущим к потенциальному увеличению термо- и хемостойкости полигетероариленов, представляется замена *бис*-(фталевых ангидридов) в вышеупомянутых реакциях на *бис*-(нафтальевые ангидриды), строение которых определяло бы образование систем, содержащих шестичленные имидные циклы – изолированные или сконденсированные с другими гетероциклическими фрагментами.

Предварительные исследования [28–37] показали, что при использовании в качестве мономеров *бис*-(нафтальевых ангидридов) получаются полинафтилимиды и полинафтоиленбензимидазолы, обладающие большей хемо-, термо- и огнестойкостью по сравнению с аналогичными системами на основе *бис*-(фталевых ангидридов) [28–40].

Как следствие, полимеры на основе *бис*-(нафтальевых ангидридов) представляются по сравнению с аналогичными полимерами на основе *бис*-(фталевых ангидридов),

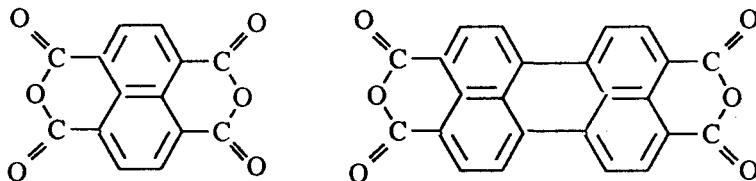


более перспективными с точки зрения создания материалов с улучшенными свойствами.

Следует, однако, отметить, что полигетероарилены на основе *бис*-(нафталевых ангидридов) являются в большинстве своем системами с низкой перерабатываемостью в изделия: с одной стороны, конечные полигетероарилены неплавки и растворимы только в сильных кислотах – серной, метилсерной, полифосфорной, – а с другой стороны, осуществление реакций с применением *бис*-(нафталевых ангидридов) в виде постадийных процессов затруднено вследствие пониженной электрофильной реакционной способности *бис*-(нафталевых ангидридов) и легкости образования шестичленных нафталимидных систем.

Отсюда следует, что разработка на основе *бис*-(нафталевых ангидридов) полигетероариленов, характеризующихся удовлетворительной перерабатываемостью в изделия, является важной и актуальной задачей химии термостойких полимеров. Одним из наиболее распространенных путей улучшения перерабатываемости полигетероариленов является сообщение им растворимости в органических растворителях. Основными путями решения этой задачи представляются:

1. Синтез полигетероариленов на основе наиболее распространенных *бис*-(нафталевых ангидридов), т.е. ангидридов нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой и перилен-3, 4, 9, 10-тетракарбоновой кислот



и нуклеофильных сомономеров, отличающихся специфическим строением, определяющим улучшенную перерабатываемость целевых полигетероариленов;

2. Разработка *бис*-(нафталевых ангидридов), содержащих структурные элементы, определяющие улучшенную перерабатываемость полигетероариленам на их основе и использование указанных *бис*-(нафталевых ангидридов) в реакциях взаимодействия с ди- и тетрафункциональными нуклеофильными сомономерами.

Поскольку первый из вышеперечисленных подходов был рассмотрен ранее [24, 41, 42], в рамках данного обзора предпринята попытка анализа результатов, полученных на втором направлении.

Согласно [43, 44], основными подходами к сообщению полигетероариленами растворимости в органических растворителях за счет модификации исходных диангидридов являются:

а) введение в их молекулы «шарнирных» связей, максимально облегчающих вращение отдельных фрагментов макромолекул относительно других их фрагментов;
б) введение в молекулы диангидридов объемных заместителей.

Часто используют «комбинированный» подход, т.е. вводят в молекулы диангидридов и «щарниры» и объемистые заместители.

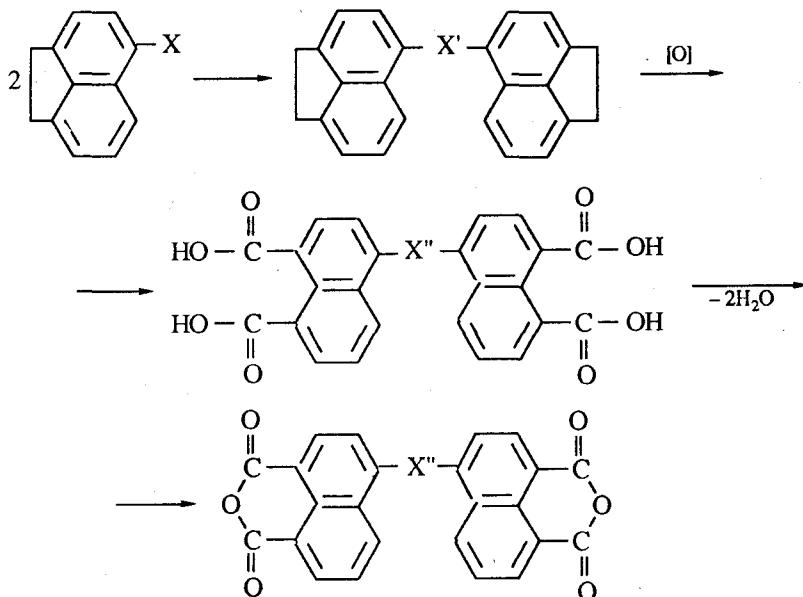
Эти подходы и их комбинации были использованы при разработке новых *бис*-(нафталевых диангидридов), предназначенных для получения полигетероариленов, растворимых в органических растворителях.

II. БИС-(НАФТАЛЕВЫЕ АНГИДРИДЫ), СОДЕРЖАЩИЕ СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УЛУЧШЕННУЮ РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

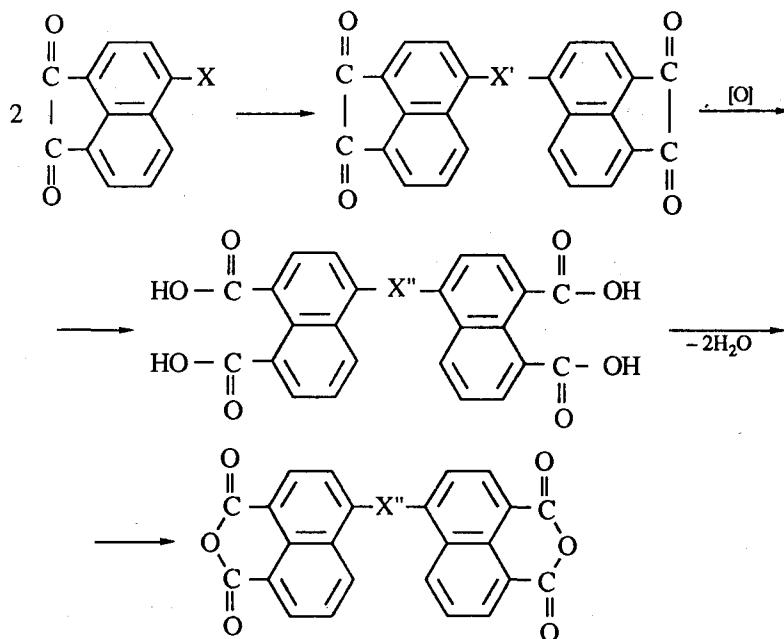
Простейшей модификацией наиболее распространенных *бис*-(нафталевых ангидридов), направленной на улучшение перерабатываемости полигетероариленов на их основе является введение между двумя остатками нафталевого ангидрида ординарных

связей или «шарнирных» групп. Подобные *бис*-(нафталевые ангидриды) [42] наиболее часто получаются на основе аценафтена [45] или его простейших производных с использованием таких подходов как:

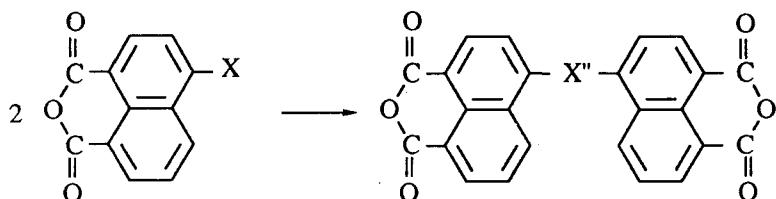
– взаимодействие двух молекул аценафтена или его производных с соответствующими соединениями, приводящее к образованию *бис*-аценафтеноилов, с последующим окислением [46] их и дегидратацией полученных *бис*-(нафталевых кислот)



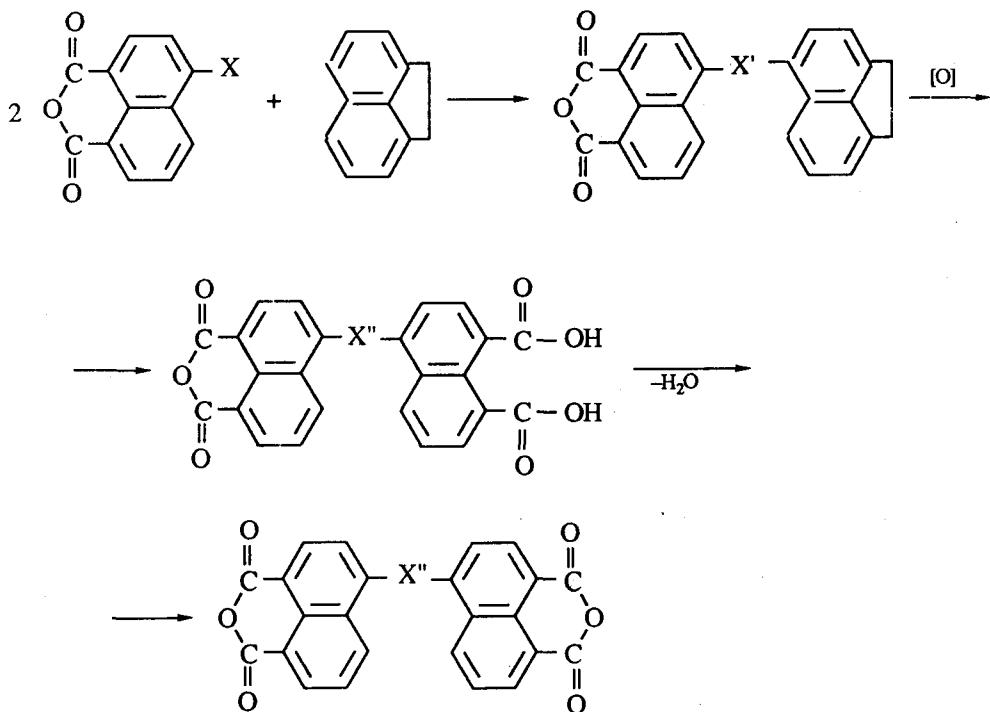
– взаимодействие двух молекул производных аценафтохинона (продукта частичного окисления аценафтена) с соответствующими соединениями с последующим окислением образовавшихся *бис*-аценафтохинонов до *бис*-(нафталевых ангидридов):



– взаимодействие двух молекул производных нафталевого ангидрида (являющегося производным аценафтена [45]) с соответствующими соединениями, приводящее к образованию бис-(нафталевых ангидридов):

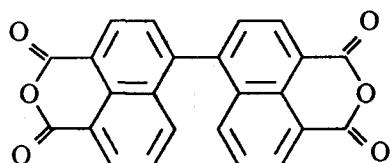


– взаимодействие производных нафталевого ангидрида с аценафтеном или его производными, приводящее к образованию соединения, содержащего как аценафтильную, так и ангидридную функции, с последующим окислением ацетафтильной группы и дегидратацией полученной кислотной функции:

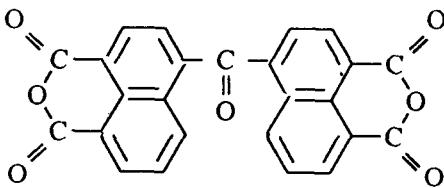


Некоторые мономеры этого типа, содержащие «раздельные» остатки нафталевого ангидрида, были получены достаточно давно; простейшими их представителями являются:

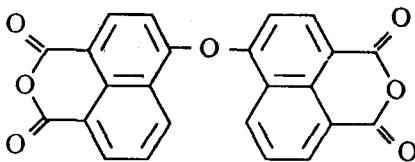
4,4'-бис-(нафталевый ангидрид) [47, 48]



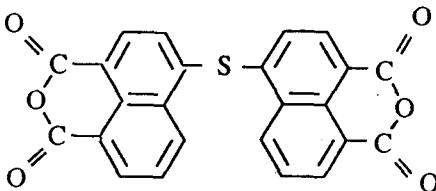
4,4'-кето-бис-(нафталевый ангидрид) [49, 50]



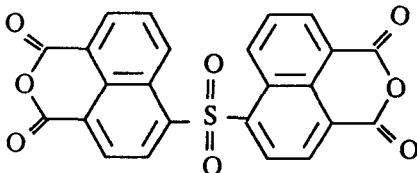
4,4'-окси-бис-(нафталевый ангидрид) [51–54]



4,4'-сульфид-бис-(нафталевый ангидрид) [55, 56]



и 4,4'-сульфон-бис-(нафталевый ангидрид) [56, 57]

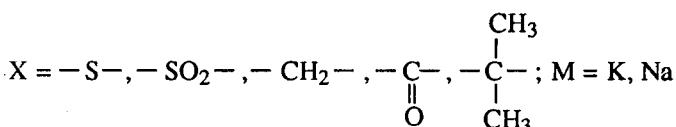
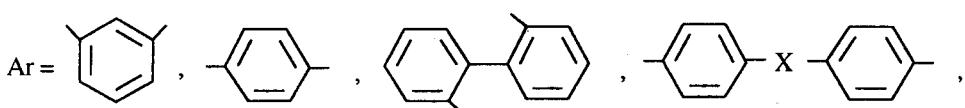
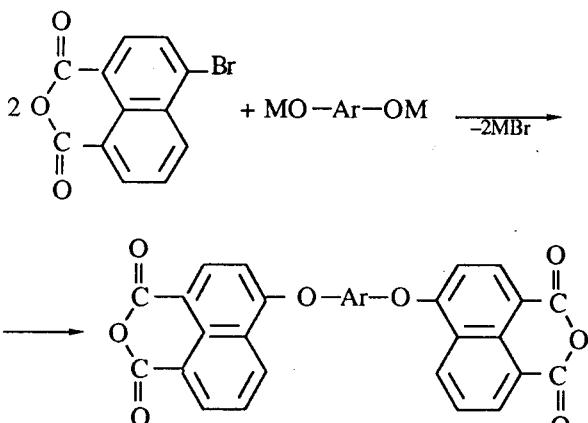


Следует, однако, отметить, что полигетероарилены – в первую очередь, полинафтоиленбензимидазолы – полученные на основе бис-(нафталевых диангидридов), содержащих не более одной «шарнирной» группы, а также простейших бис-(*o*-фенилендиаминов), оказались растворимыми только в сильных кислотах и практически не растворялись ни в одном из органических растворителей [55, 57–61].

Простейшим изменением структуры бис-(нафталевых ангидридов), направленным на получение целевых полигетероариленов, растворимых в органических растворителях, представлялось введение дополнительных «шарнирных» групп.

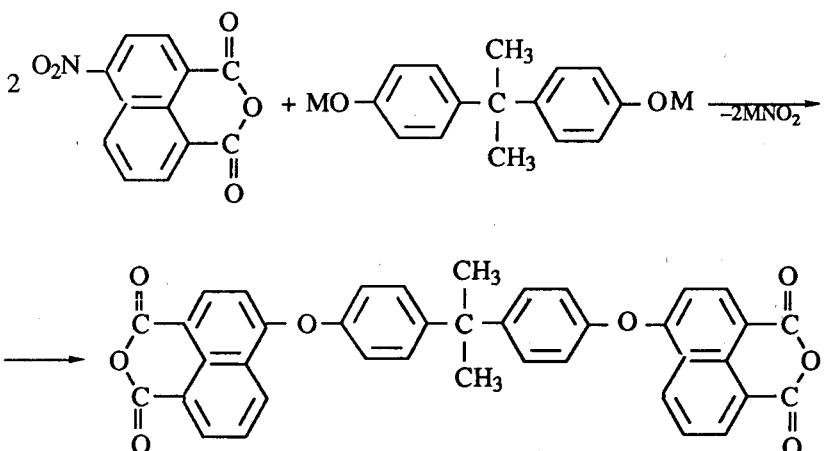
В ряду бис-(нафталевых ангидридов), содержащих более одной «шарнирной» группировки, значительное внимание привлекли системы, содержащие не менее двух простых эфирных связей. Эти мономеры были получены взаимодействием двукратных мольных количеств 4-бромнафталевого ангидрида с бис-фенолятами щелочных металлов в среде диполярных аprotонных растворителей [55, 62–68] в соответствии

со схемой:



Некоторые характеристики отдельных *бис*-(эфиронафтальевых ангидридов) приведены в табл. 1.

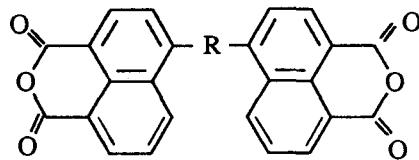
Альтернативным методом синтеза подобных *бис*-(эфиронафтальевых ангидридов) является реакция с использованием 4-нитронафтальевого ангидрида вместо 4-бромонафтальевого ангидрида [69], однако этот процесс рассмотрен весьма фрагментарно.



В качестве сореагентов *бис*-фенолятов щелочных металлов в вышерассмотренных реакциях могут использоваться 4-бром- и 4-нитропроизводные не только нафтальевого

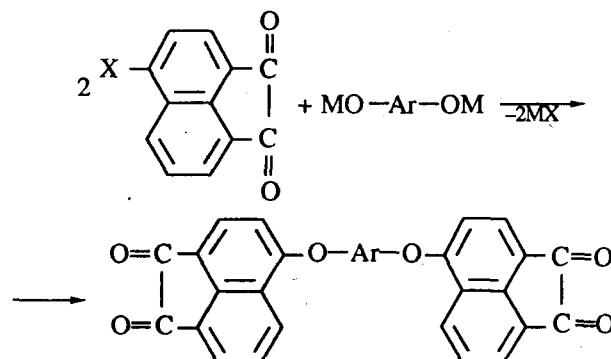
Таблица 1

бис-(Нафталевые ангидриды) общей формулы

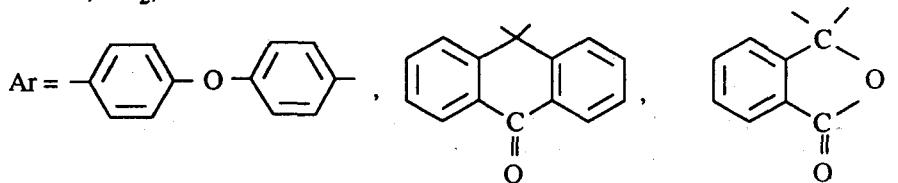


R	Т.пл., °C	Выход, %	Ссылки
	271–272	81,6	[63]
	300	93,0	[63]
	287,5–287,6	95,0	[63]
	274,4–275,5	96,7	[63]
	294–295	70,0	[65]

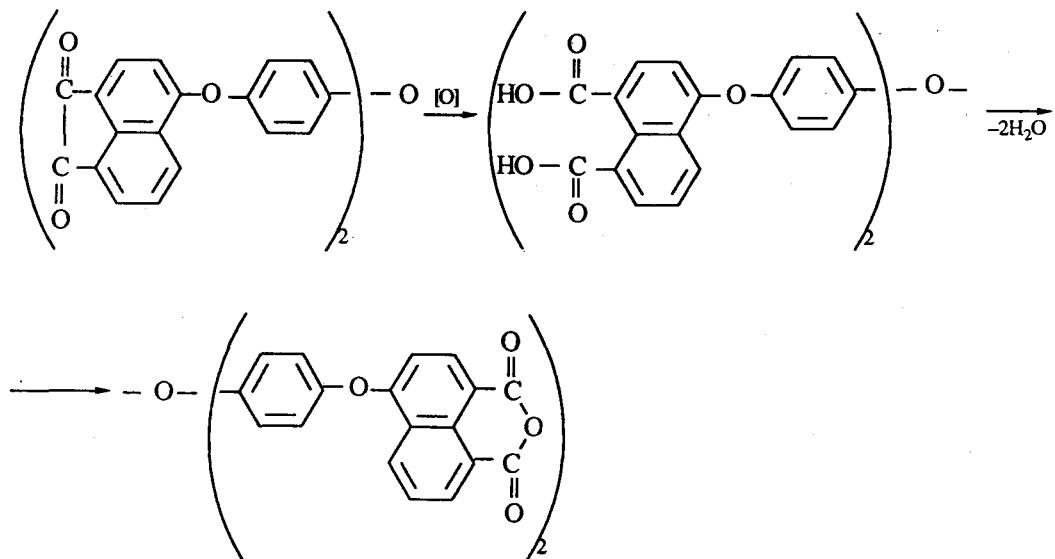
ангидрида, но и аценафтохинона [66, 70, 72]. В этих случаях на первых стадиях процессов образуются бис-аценафтохиноны



X = Br, NO₂;



Отдельные представители синтезированных *бис*-аценафтохинонов далее были окислены до *бис*-(нафталевых кислот), превращенных затем в *бис*-(нафталевые ангидриды) [71, 72]:



Практически все рассмотренные выше реакции синтеза *бис*-(эфиронафталевых ангидридов) могут быть использованы для получения *бис*-(тиоэфиронафталевых) ангидридов [55, 63, 73, 74]; при этом в качестве исходных соединений вместо *бис*-фенолятов щелочных металлов используются *бис*-тиофеноляты:

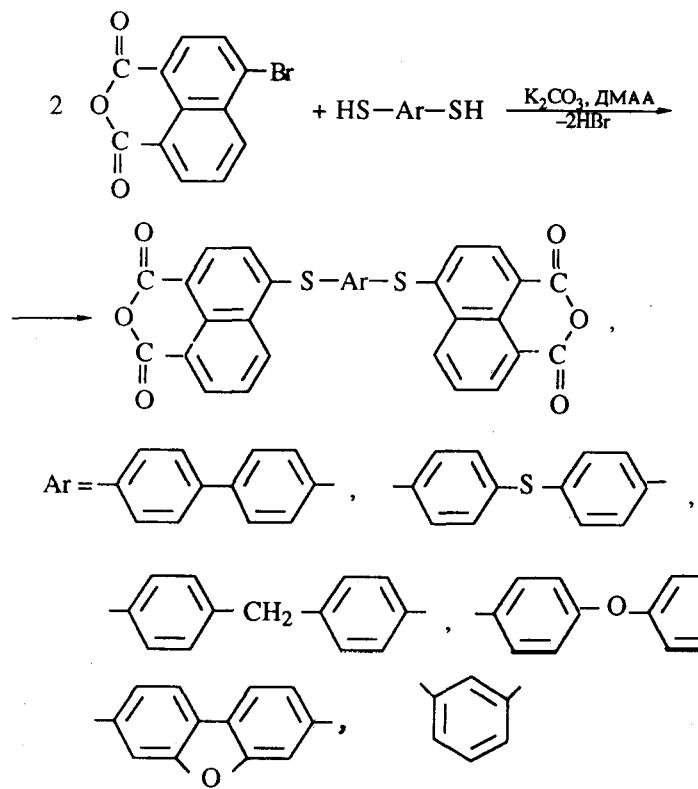
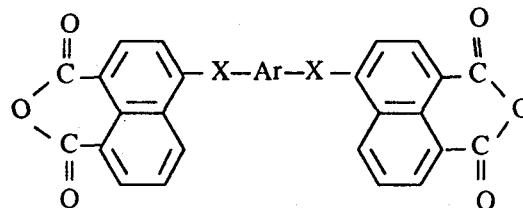


Таблица 2

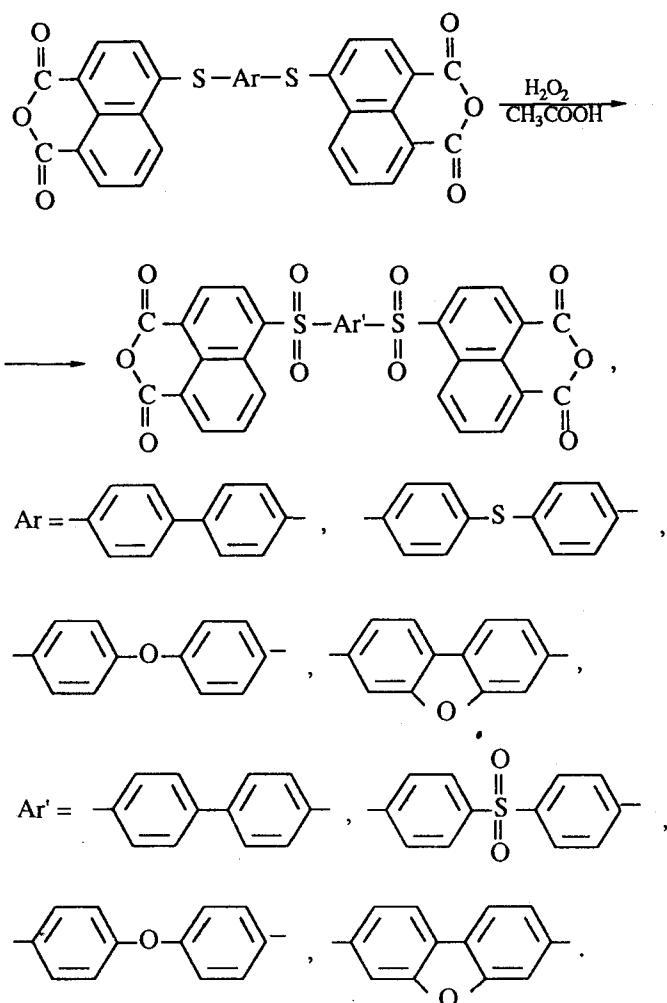
Некоторые характеристики бис-(нафталевых ангидридов) общей формулы:



Ar	X	Т.пл., °С	Выход, %	Ссылки
	—S—	370–372	70	[73, 74]
	—S—	294–296	82	[73, 74]
	—S—	250–251	56	[55, 73, 74]
	—S—	289–291	80	[73, 74]
	—S—	372–374	73	[73, 74]
	—S—	222,5–223	75	[63]
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	400–401	92	[73, 74]
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	395–396	85	[73, 74]
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	358–362	87	[73, 74]
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	341–342	91	[73, 74]

Некоторые характеристики *бис*-(тиоэфирнафтальевых ангидридов) приведены в табл. 2.

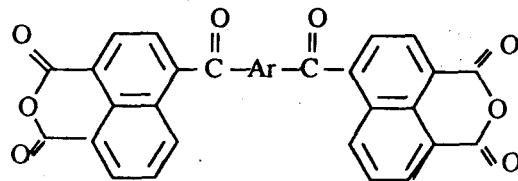
Согласно упомянутому выше *бис*-(нафтальевые ангидриды) характеризуются меньшей электрофильной реакционной способностью по сравнению с *бис*-(фталевыми ангидридами); введение в них эфирных и тиоэфирных группировок, являющихся электронодонорными заместителями, приводит к дальнейшему уменьшению их электрофильной реакционной способности. Эти обстоятельства предопределили целесообразность перехода от электронодонорных «шарнирных» группировок к электроноакцепторным, и, в частности, перехода от диангидридов с тиоэфирными группами к диангидридам с сульфоновыми фрагментами, что было осуществлено в соответствии со схемой [73, 74]:



Некоторые характеристики ряда *бис*-(сульфоннафтальевых ангидридов) приведены в табл. 2.

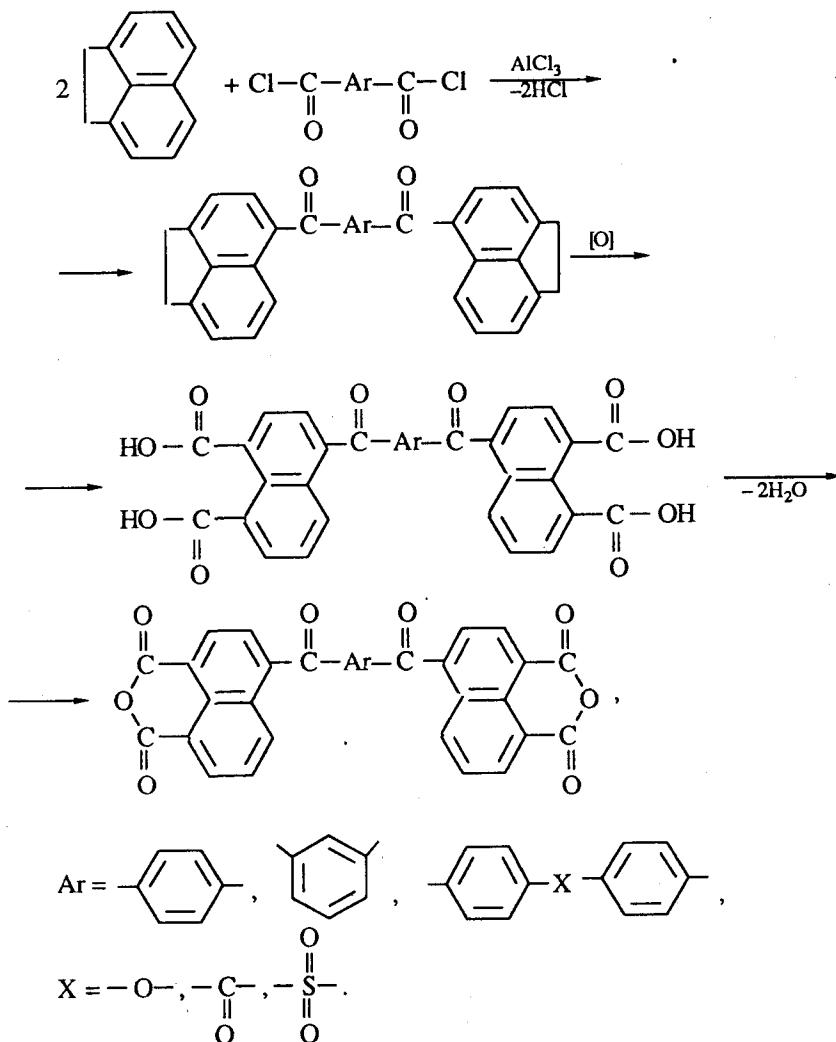
Другая большая группа *бис*-(нафтальевых ангидридов) – так называемые *бис*-(кетонафтальевые ангидриды) – была получена в результате взаимодействия дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с двукратными мольными количествами аценафтина по реакции Фриделя–Крафтса с последующим окислением полученных таким образом *бис*-аценафтилов до *бис*-(кетонафтальевых ангидридов),

Свойства ароилен-бис-(нафталевых ангидридов)



Ar	Т.пл., °C	Выход, %	Ссылки
	> 450	70,8	[77, 78, 80]
	434–436	90,2	[77, 80]
	309–311	93,0	[77, 80]
	313–314	94,0	[77, 80]
	341–342,5	89,1	[77, 80]
	288–290	96	[77]
	308–309	57	[82, 84]
—CB ₁₀ H ₁₀ C—	278–280	35	[83, 84]

претерпевающим далее дегидратацию до *бис*-(кетонафталевых ангидридов) [77–81] в соответствии со схемой:

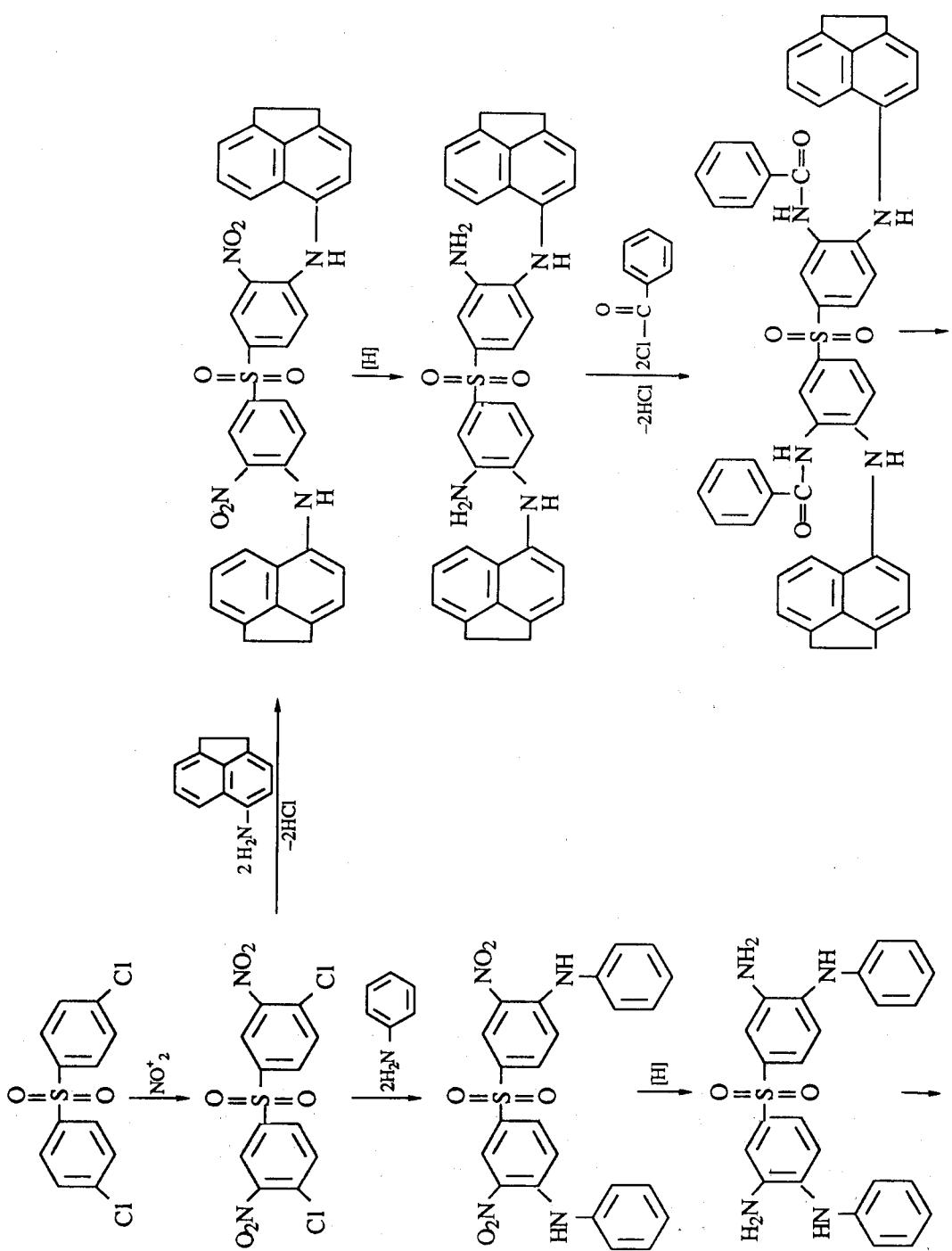


Некоторые характеристики синтезированных *бис*-(кетонафталевых ангидридов) приведены в табл. 3.

Этот же синтетический подход использован для получения *бис*-(кетонафталевых ангидридов), содержащих элементоорганические центральные группировки – гексафторизопропилиденовую, дифенилсилильную и *m*-карбораниленовую [82–84] (табл. 3).

Альтернативный метод синтеза рассмотренных выше *бис*-(кетонафталевых ангидридов) и изомерных им систем сводится к взаимодействию 4-хлороформил(нафталевого ангидрида) с ароматическими углеводородами по Фриделю-Крафтсу [85].

4-Хлороформил(нафталевый ангидрид) был использован и для получения *бис*-(нафталевых диангидридов), содержащих фенилзамещенные гетероциклы. Так, диангидрид *бис*-[1-фенил-2-(4,5-дикарбоксинафтил)бензимидазол-5-ил] сульфона был получен обработкой *бис*-[(3-амино-4-фениламино)фенил] сульфона – продукта, базирующегося на производимом в промышленном масштабе 4,4'-дихлордифенилсульфоне – двукратным мольным количеством 4-хлороформил(нафталевого ангидрида) и последующей циклогидратацией полученного соединения [86–87].



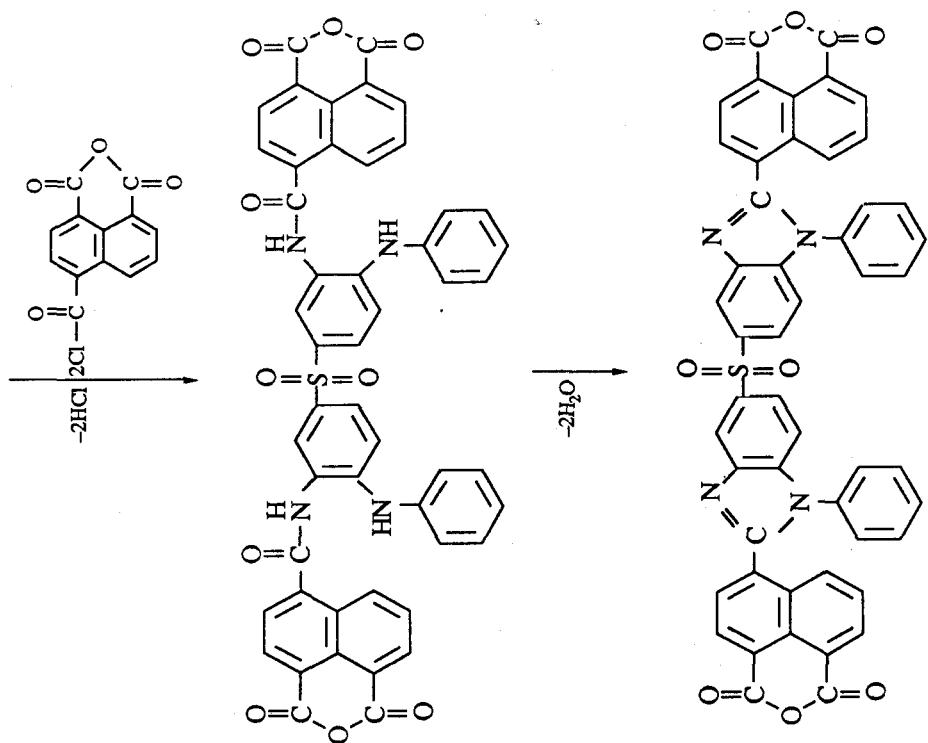
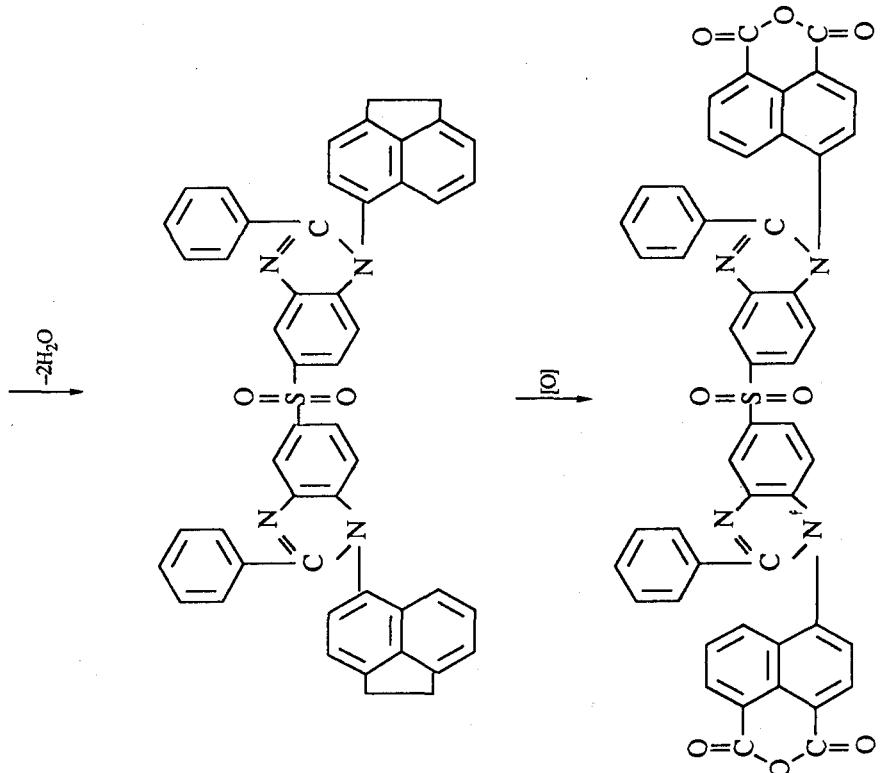
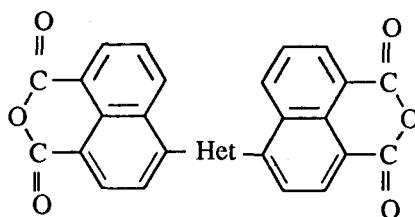


Таблица 4

Некоторые характеристики гетерилсодержащих бис-(нафталевых ангидридов) общей формулы:



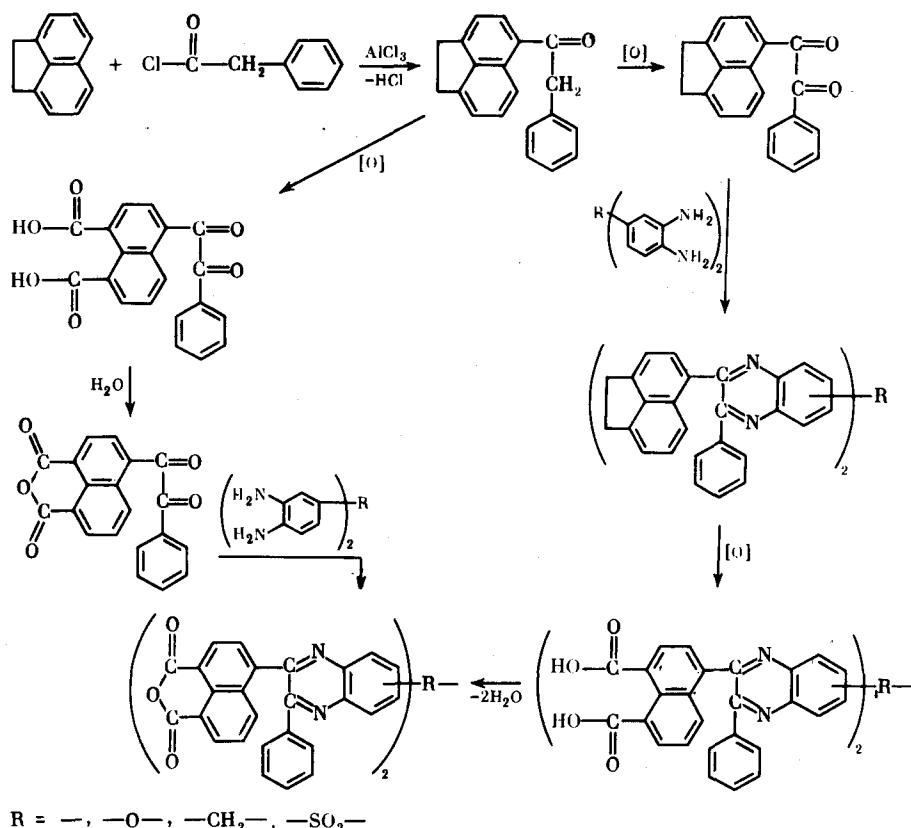
Het	T.пл., °C	Выход, %	Ссылки
	377–379	40	[86]
	355–356	42	[87]
	352–364	73	[89]
	315–335	68	[89]

Изомерный этому соединению диангидрид *бис*-[2-фенил-1-(4,5-дикарбокси-нафтил)бензимидазол-5-ил] сульфона был получен обработкой 3,3'-динитро-4, 4'-ди-хлордифенилсульфона 4-аминоацинафтеном, восстановлением нитрогрупп полученного 3,3'-динитро-4,4'-ди(аминоацинафтил)дифенилсульфона до первичных аминогрупп, бензоилированием этих аминогрупп, циклодегидратацией *o*-бензамидоиминных фрагментов в 2-фенил-1-ацинафтилбензимидазольные циклы и окислением ацинафтильных групп до пери-карбоксильных с ангидризацией последних [87].

Отдельные характеристики синтезированных *бис*-(нафталевых ангидридов), содержащих различные гетероциклы, приведены в табл. 4.

Производные ацинафтена и нафталевого ангидрида, содержащие в положениях 4α-дикетонные группировки, были использованы для получения *бис*-(нафталевых ангидридов), содержащих фенилхиноксалиновые фрагменты [88–91]. Синтез этих

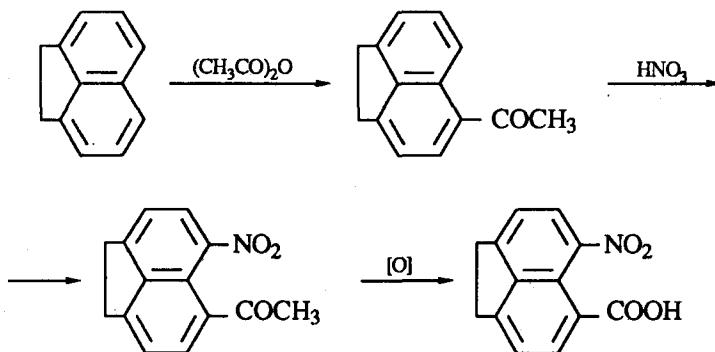
мономеров был осуществлен в соответствии со схемой:



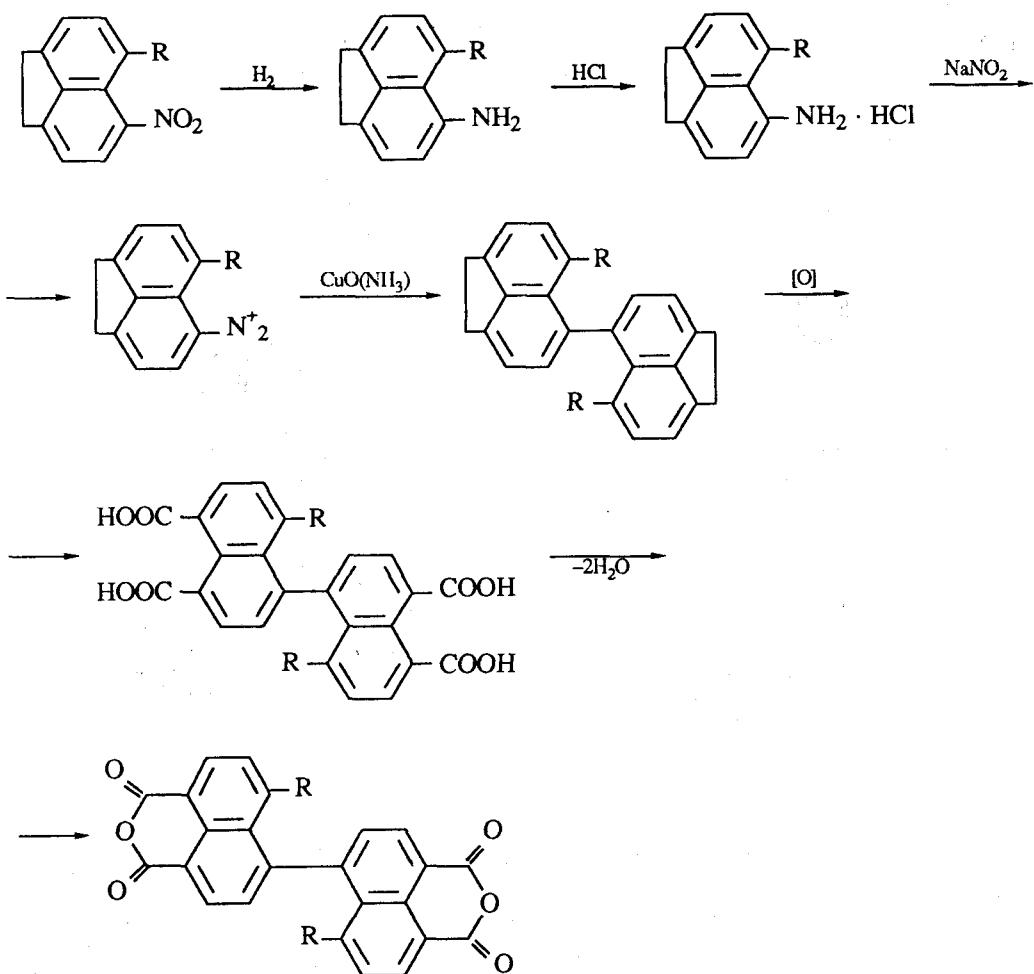
Некоторые характеристики синтезированных *бис*-(фенилхиноксалилнафталевых ангидридов) приведены в табл. 4.

Размытые температуры плавления *бис*-(фенилхиноксалилнафталевых ангидридов) являются, вероятно, следствием того, что эти продукты представляют собой смесь изомеров, что обычно характерно для образования *бис*- и полифенилхиноксалиновых систем [92–94]. Наряду с фенильными заместителями, способствующими повышению растворимости целевых полигетероариленов [95], в *бис*-(нафталевые ангидриды) были введены также ацетильные и карбоксильные заместители.

Диацетильные и дикарбоксильные производные 4,4'-*бис*-(нафталевого ангидрида) получены ацилированием аценафтина, нитрованием полученного 4-ацетилаценафтина [96] и окислением синтезированного нитроацетилаценафтина [97].



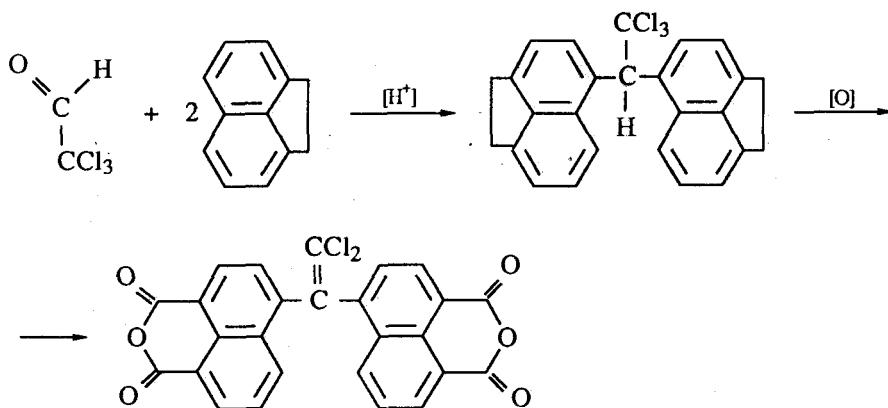
с последующим образованием и димеризацией диазосоединений [98–100]



$\text{R} = \text{COCH}_3, \text{COOH}$

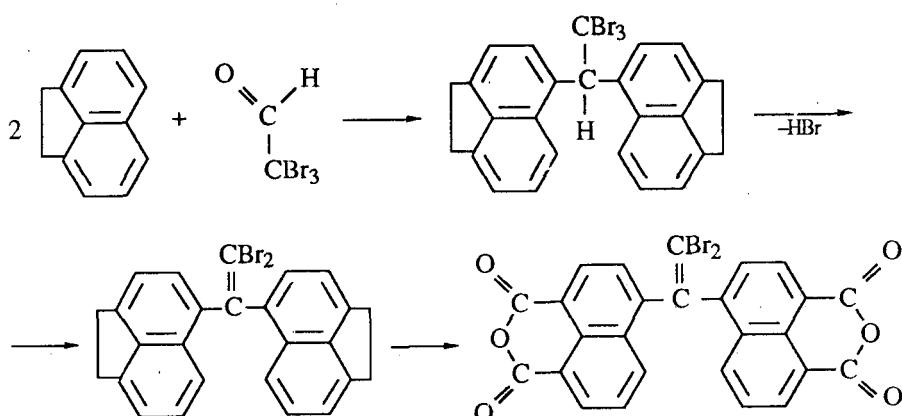
Диангидрид 1,1'-бис-(нафтил)-4, 4', 5, 5', 8, 8'-гексакарбоновой кислоты выпускается в настоящее время в СССР в полупромышленном масштабе для производства кубогенов [101, 102].

Поскольку известно, что 1,1-дигалогенэтиленовые группы, введенные в макромолекулы различных полигетероариленов, способствуют улучшению растворимости последних [102, 108], был осуществлен синтез бис-(нафталевых ангидридов), содержащих эти фрагменты. Исходя из общих положений химии производных хлораля [103, 114], можно было ожидать, что конденсация хлораля с двукратным мольным количеством аценафтиена должно привести к ди(аценафт-4-ил)трихлорэтану, что и было найдено. Окисление диаценафтилтрихлорэтана бихроматами калия и натрия в ледяной уксусной кислоте при 90–110°C сопровождалось дегидрохлорированием центральных группировок и одновременной ангидризацией пери-дикарбоксильных группировок [77, 110, 111].



Применительно к рассматриваемым системам ни дегидрохлорирование 1, 1, 1-трихлорэтановых групп в 1, 1-дихлорэтиленовые, ни окисление 1, 1-дихлорэтиленовой группы в карбонильную в обычных условиях проведения этих процессов не происходят.

Интересно отметить, что при замене хлораля на бромаль рассматриваемые реакции протекали в полном соответствии с ожидаемыми согласно [103, 107, 109, 113] результатами и приводили к образованию диангидрида 1, 1-*bis*-(1, 8-дикарбоксинафтил-4)-2, 2-дигрометиена [80, 112]:



Так как в литературе отсутствуют данные по относительной реакционной способности *bis*-(нафталевых ангидридов), был проведен квантовохимический расчет [113] по методу ППП их некоторых параметров и, в частности, величин средства к электрону (A), определяющих электрофильную реакционную способность диангидридов в реакциях с аминами [114]. Результаты расчета величин A различных *bis*-(нафталевых ангидридов) приведены в табл. 5.

Аналогично ряду *bis*-(фталевых ангидридов) [114] наибольшее значение A характерно для диангидрида нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты, а величины A для *bis*-(нафталевых ангидридов), содержащих электроноакцепторные «мостиковые» группы, выше, чем у *bis*-(нафталевых ангидридов) с электронодонорными группами. Сравнение абсолютных величин A показывает, что в случае *bis*-(нафталевых ангидридов) величины A значительно выше, чем в случае *bis*-(фталевых ангидридов), это согласуется с [114] и объясняется большей ароматичностью *bis*-(нафталевых ангидридов). Однако большие значения величин A не связаны с большей реакционной способностью *bis*-(нафталевых ангидридов) по сравнению с *bis*-(фталевыми ангидридами), так как она зависит от напряженности ангидридного цикла.

Таблица 5

Электронные характеристики бис-(нафталевых ангидридов)

Соединение	<i>A</i> , эВ		<i>q</i> ₁	<i>q</i> ₂
	по теореме Кумпанса	по разности энергий		
	3,1493	1,7426	0,2478	0,2478
	4,0102	2,6044	0,2477	0,2477
	3,7990	2,4770	0,2474	0,2469
	3,4488	2,0819	0,2097	0,2184
	3,8704	2,4896	0,2486	0,2475
	3,6475	2,1878	0,2490	0,2475

Примечание: *q*₁ – положительный заряд на атомах углерода в положениях 5,5'; *q*₂ – положительный заряд на атомах углерода в положениях 4, 4'.

Рассчитаны также величины положительных зарядов на карбонильных атомах углерода, определяющие реакционный центр, подверженный нуклеофильной атаке в первую очередь [113]. В *бис*-(нафталевых ангидридах), содержащих электронодонорные «мостиковые» группы, больший положительный заряд q характерен для карбонильных атомов углерода, расположенных в положениях 5 и 5', а в *бис*-(нафталевых ангидридах) с электроноакцепторными «мостиковыми» группами – для атомов углерода карбонилов, расположенных в положениях 4 и 4' к указанным «мостиковым» группировкам.

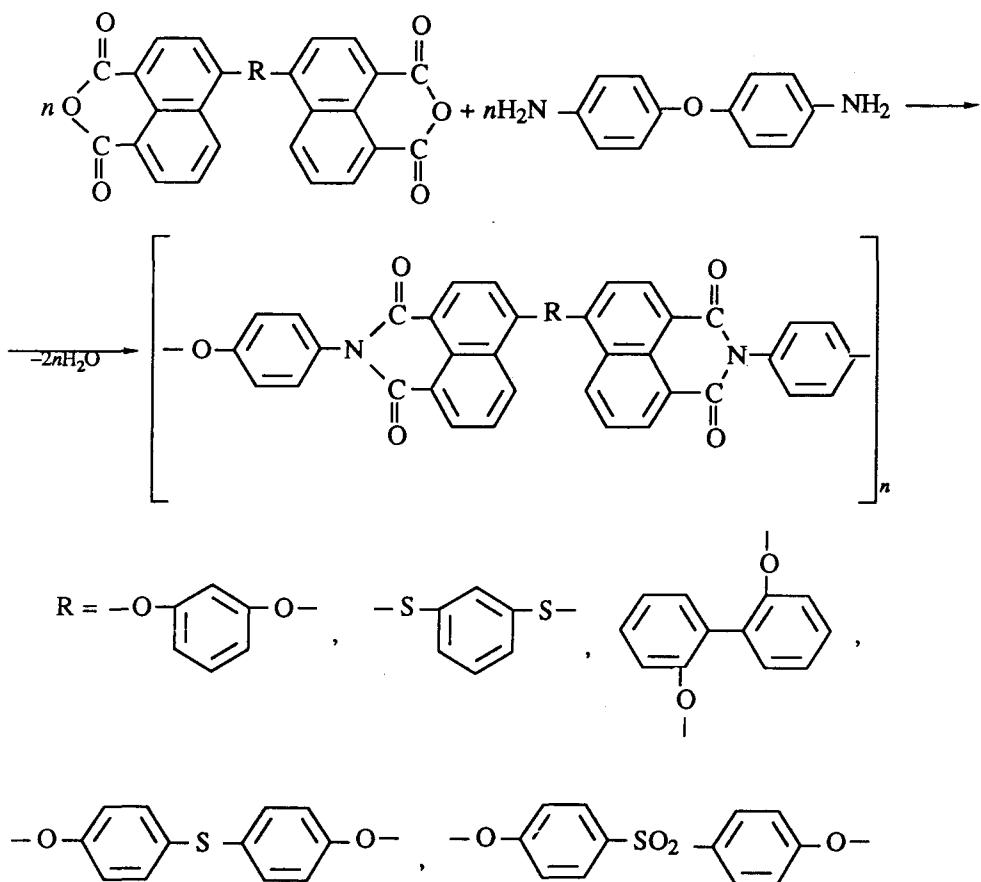
То обстоятельство, что все бис-(нафталевые ангидриды) обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с диангидридом нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты, предопределило целесообразность синтеза полигетероариленов на их основе с применением катализитических процессов, находящих все большее применение в реакциях поликонденсации и полилициклической конденсации [115].

III. ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ БИС-(ПАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ)

1. Полирафтилимиды

Большинство полинафтилимидов, описанных в литературе, являются продуктами взаимодействия диангидрида нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты с различными диаминами [116]. В то же время, для синтеза полинафтилимидов был использован и ряд бис-(нафтальевых ангидридов), содержащих «шарнирные» группировки.

Так, взаимодействием дикосо- и дитио-бис-(нафталевых ангидридов) с 4, 4'-диамино-дифенилоксидом, протекающим в соответствии со схемой [62, 63] были получены



полинафтилимиды, содержащие простые эфирные и тиоэфирные группы, растворимые в фенольных растворителях. Реакции проводили в *m*-крезоле при 10%-ной концентрации (в расчете на конечный полимер) с использованием хинолина или изохинолина в качестве катализатора. В отличие от более жесткого полимера на основе диангидрида нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты, высаживающегося из *m*-крезола при этой концентрации, полученные полиииды остаются растворимыми в *m*-крезоле до концентрации 15%, однако их молекулярные массы довольно низки ($\eta_{\text{доп}} = 0,15\text{--}0,30 \text{ дL/g}$). Логарифмические вязкости и температуры стеклования синтезированных полинафтилимидов приведены в табл. 6. Динамический термогравиметрический анализ полимеров показывает начало потери массы при 450°C на воздухе и при 500°C в атмосфере азота.

Существенное повышение вязкостных характеристик полимеров было достигнуто при использовании в качестве мономеров бис-(кетонафтальевых ангидридов) [117, 118]

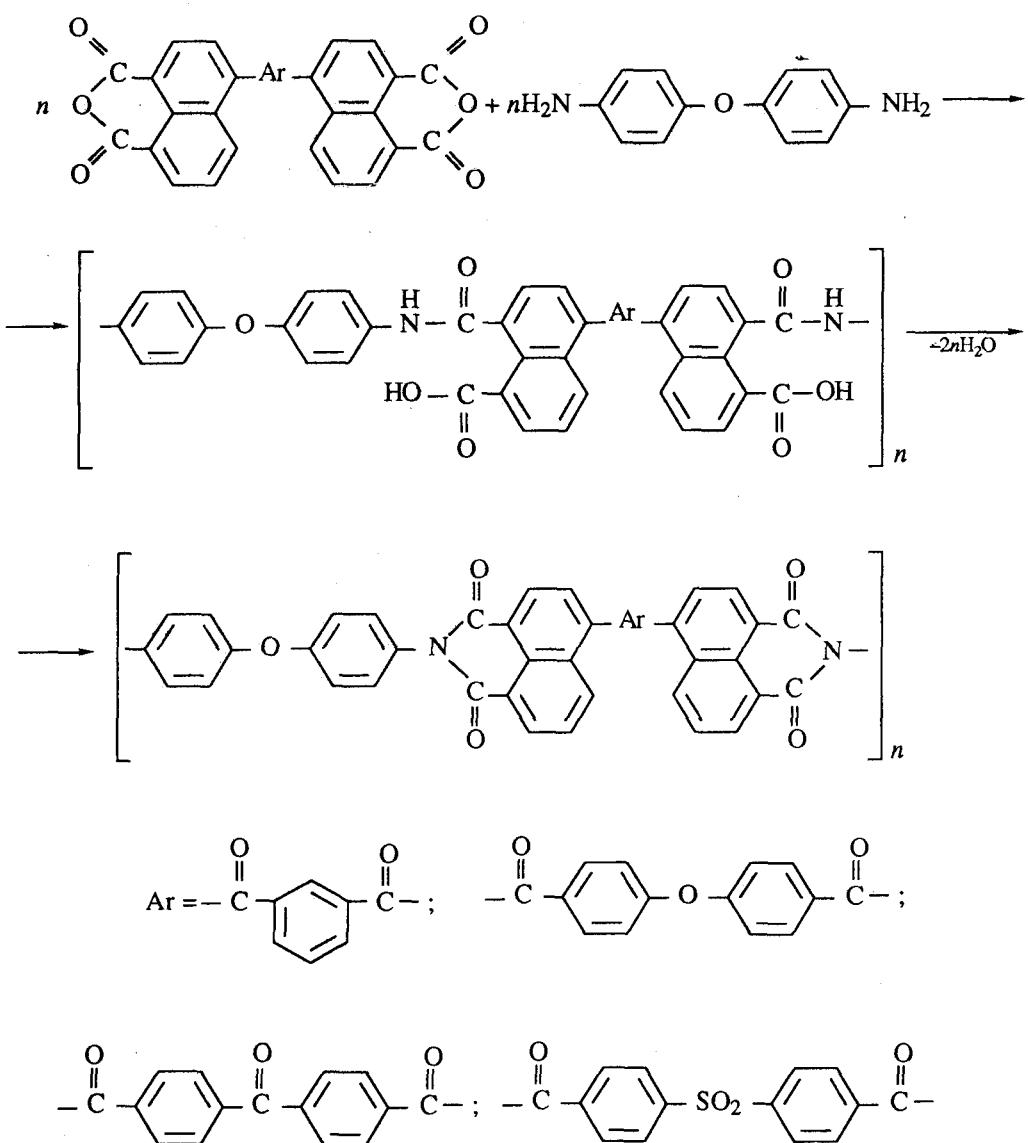
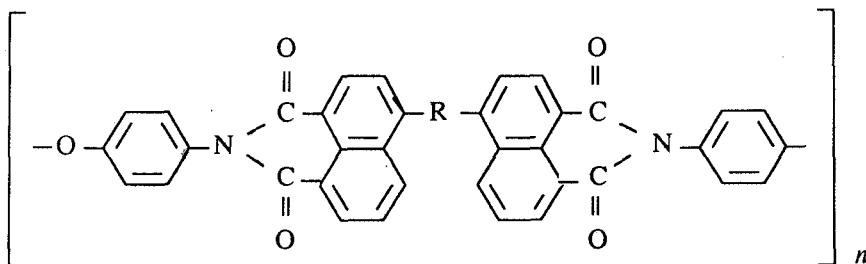


Таблица 6

Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы [62, 63]



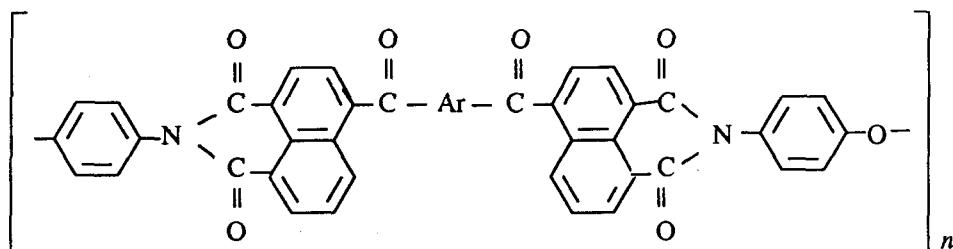
R	$\eta_{\text{длор}} (\text{H}_2\text{SO}_4, 30^\circ\text{C})$	$T_{\text{cr}}, ^\circ\text{C}$
	0,15	260
	0,20	260
	0,26	253
	0,30	269
	0,29	317

Синтез полинафтилимидов осуществлен в среде *m*-крезола с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. Синтезированные полинафтилимиды растворялись в H_2SO_4 , фенольных растворителях, смесях тетрахлорэтана с фенолом, а полимеры на основе диангидридов, содержащих в качестве центральных группировок простые эфирные связи, растворялись также в тетрахлорэтане. Некоторые характеристики полинафтилимидов приведены в табл. 7.

Полинафтилимиды, содержащие свободные карбоксильные группы, были получены взаимодействием диангидрида 1, 1-бинафтил-4, 4', 5, 5', 8, 8'-гексакарбоновой кислоты

Таблица 7

Некоторые характеристики полинафтилимидов общей формулы [117]



Ar	η^* прив., дл/г	** разм., °C	*** $T_{10\%}$, °C	Растворимость****			
				H_2SO_4	<i>m</i> -крезол	ТХЭ: фенол (3:1)	ТХЭ
	0,72	310	500	+	+	+	+/-
	0,53	300	515	+	+	+	+/-
	0,78	275	490	+	+	+	+/-
	0,78	335	520	+	+	+	+/-

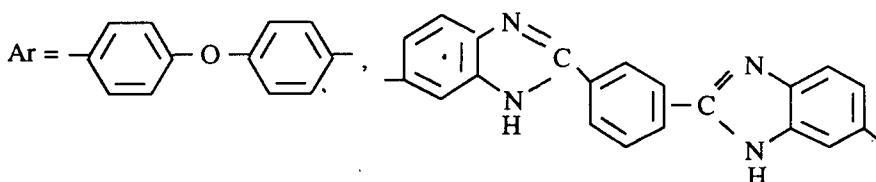
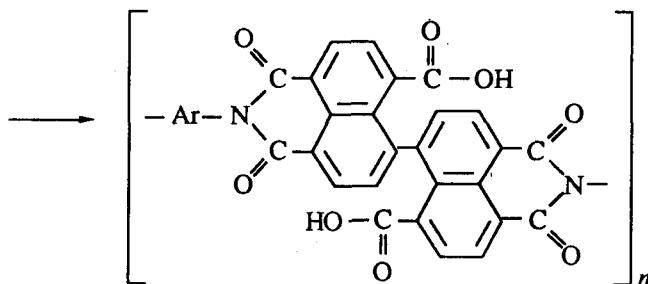
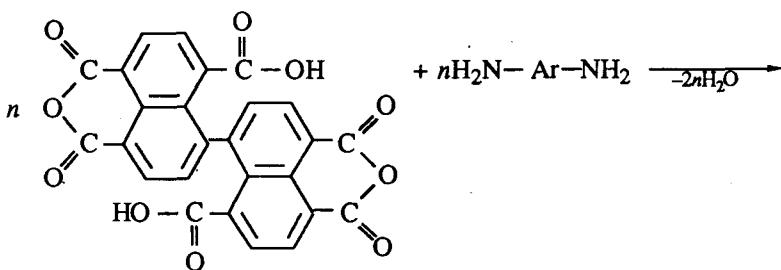
*Приведенные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в H_2SO_4 при 25°C.

**Температуры размягчения полимеров по данным термомеханического анализа.

***Температуры потери 10% массы по данным динамического ТГА на воздухе, $\Delta T = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

****+ растворяется; - не растворяется; +/- частично растворяется.

с 4, 4'-диаминодифенилоксидом и бензимидазолсодержащими ароматическими диамина-ми [119–121]:

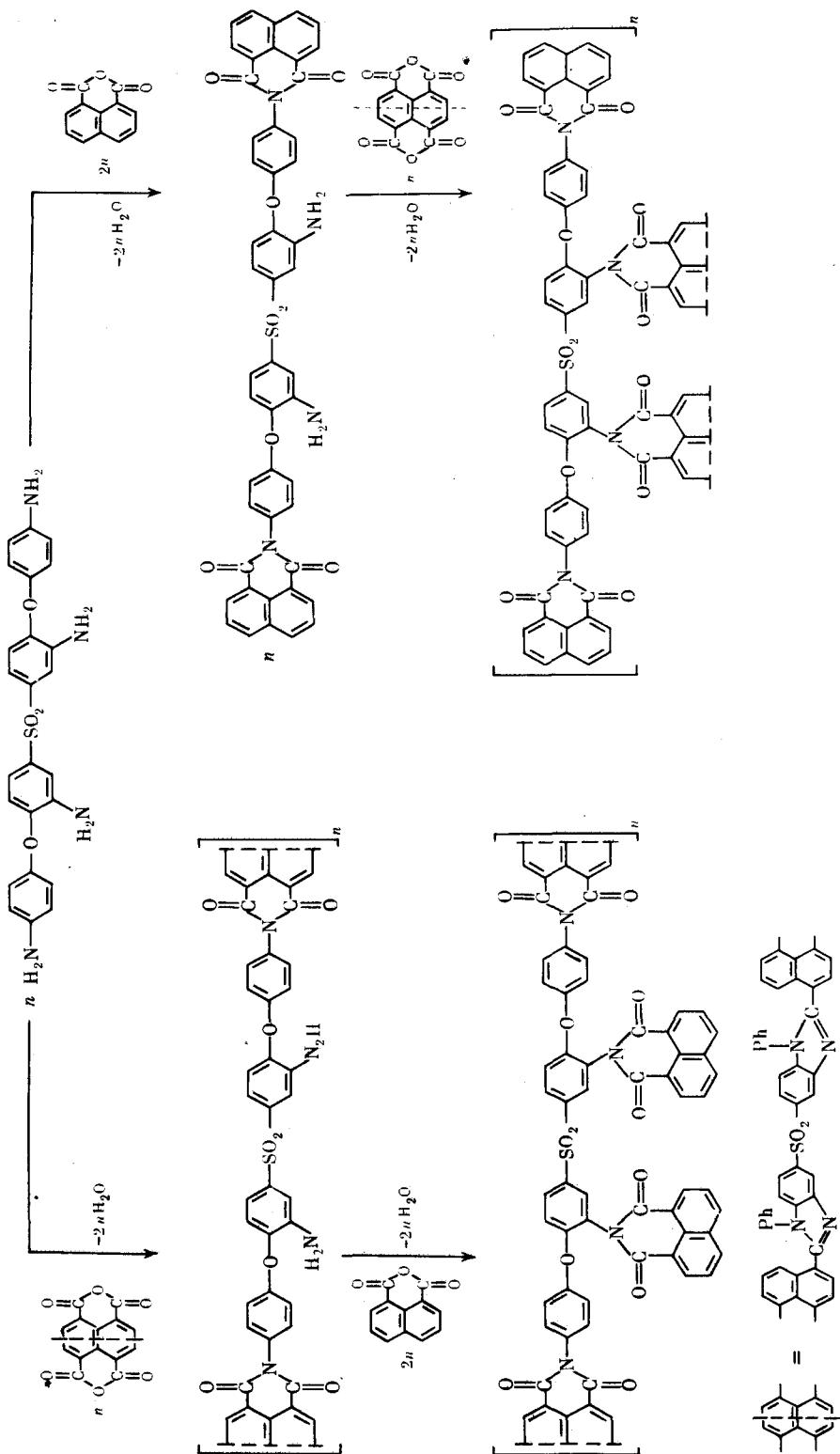


$[\eta] = 1, 4$

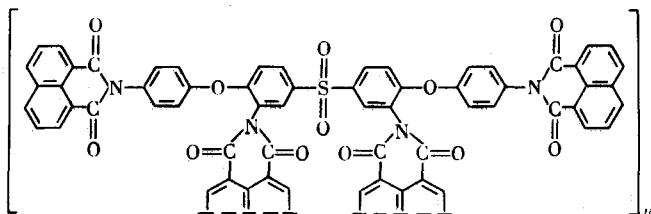
$[\eta] = 2, 0$

Высокотемпературную ($125\text{--}130^\circ\text{C}$) полициклоконденсацию проводят в биполярных органических растворителях с добавлением оснований. Лучше всего поликонденсация протекает в ДМСО при добавлении ацетата натрия в эквимольных количествах, что связано с наилучшей растворимостью и устойчивостью мононатриевых солей, образующихся по сильнокислым карбоксильным группам диангидрида и полинафтилимида [122]. Оставшиеся свободные карбоксильные группы являются, вероятно, катализаторами полициклоконденсационного процесса. Полученные высокомолекулярные полинафтилимиды хорошо растворяются в присутствии оснований не только в органических растворителях (ДМСО, DMAA), но и в воде. Полинафтилимиды не размягчаются до начала деструкции, температура которой по данным ДТГА ($\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$) составляет $520\text{--}525^\circ\text{C}$. При формировании полинафтилимидов в солянокислую осадительную ванну они образуют пленки и волокна с прочностью до 35 сН/текс и разрывным удлинением до 20%.

Высокая растворимость в органических растворителях присуща и полинафтилимидам, содержащим N-нафтилимидные или N-(*n*-фенокси) нафтилимидные заместители и синтезированным по аналогии с [123] в соответствии со схемой:



Некоторые характеристики полинафталимидов общей формулы



	\bar{M}_w^*	$T_{\text{разм}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%},$ $^{\circ}\text{C}$	Растворимость			
				N-МП	<i>m</i> -кремезол	ТХЭ	CHCl ₃
	25.000	340	480	+	+	+	+
	60.000	340	480	+	+	+	-

*Определена методом седиментационного равновесия.

При взаимодействии 3, 3'-диамино-4, 4'-ди-(*n*-аминофенокси) дифенилсульфона с эквимолярным количеством бис-(нафтальевого ангидрида) с последующей обработкой двукратным мольным количеством нафтальевого ангидрида в условиях высокотемпературной каталитической полициклоконденсации в среде *m*-крезола с бензойной кислотой был получен полинафтилимид с N-нафталимидными о-

заместителями; этот полимер растворялся в фенольных растворителях, N-метил-2-пирролидоне (N-МП), а также в тетрахлорэтане, обладал молекулярной массой порядка 60 000, температурой размягчения 340°C и температурой потери 10% массы 480°C.

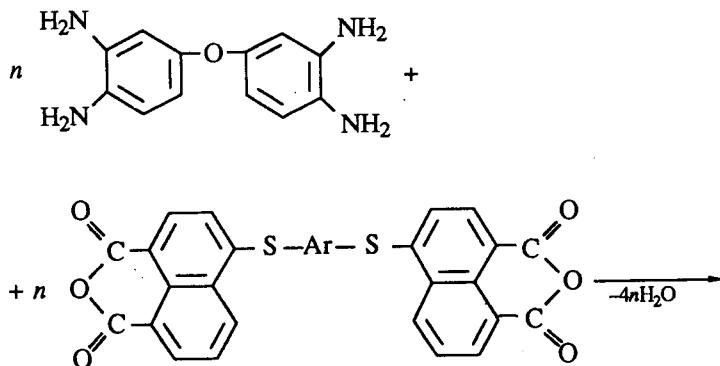
В случае альтернативной последовательности прибавления моно- и диангидрида в сферу реакции, был получен полинафталимид с еще более объемными N-(*o*-фенокси) нафталимидными *o*-заместителями, обладающий растворимостью в широком круге растворителей, включающем, наряду с соединениями, упомянутыми выше, еще и хлороформ. Термические характеристики синтезированного полинафталимода, оцененные по термомеханическим кривым и данным динамического ТГА, сопоставимы с термическими характеристиками полинафталимидов с N-нафталимидными заместителями (табл. 8). Молекулярная масса синтезированного полимера, составляющая величины порядка 25 000, не позволила получить на их основе пленки с удовлетворительными характеристиками.

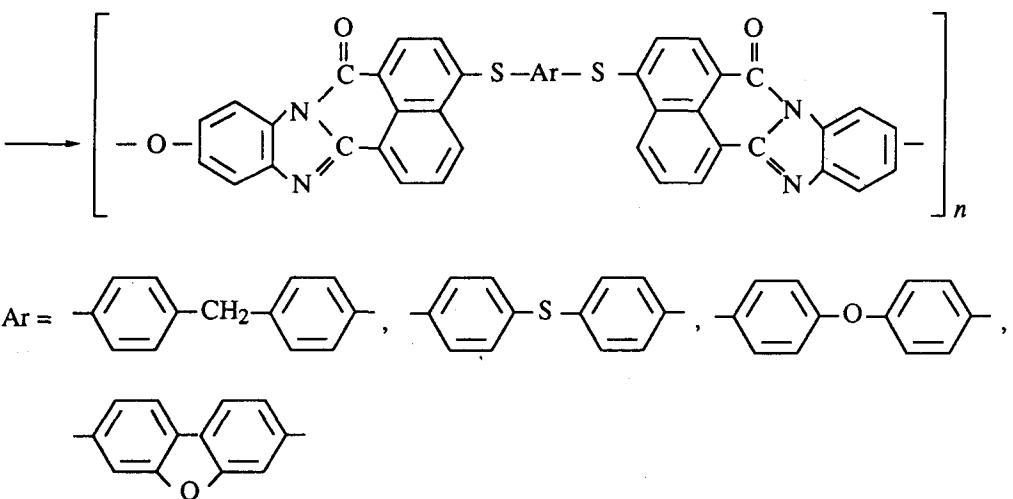
Высокая растворимость синтезированных систем, полученных как первым, так и вторым путем, по-видимому, определяется несимметричностью молекул полимеров, наличием объемных боковых заместителей, которые, разрывая структуру полимера, способствуют его растворимости, а также положительным влиянием группы SO₂ и мягкими условиями циклизации.

2. Полинафтоиленбензимидазолы

Значительно большее – по сравнению с полинафтилимидами – внимание было уделено полинафтоиленбензимидазолам, базирующимся на описанных выше *bis*-(нафталевых ангидридах). Этот факт представляется легко объяснимым даже с учетом того обстоятельства, что для получения полинафтоиленбензимидазолов в реакциях с *bis*-(нафталевыми ангидридами) вводятся *bis*-(*o*-фенилендиамины) – соединения менее доступные и более дорогие по сравнению с ароматическими диаминами, используемыми в синтезе полинафтилимидов. Нафтоиленбензимидазольный цикл – один из самых устойчивых (как термически, так и гидролитически) гетероциклов [124], а полинафтоиленбензимидазолы на основе диангидрида нафтилин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты были успешно использованы для получения волокон с уникальным комплексом свойств [125–135].

В ряду полинафтоиленбензимидазолов, базирующихся на *bis*-(нафталевых ангидридах), содержащих более одной «шарнирной» группы, одними из первых были синтезированы сульфидсодёргающие полимеры [55, 73–76]. Эти полимеры были получены высокотемпературной каталитической полициклоконденсацией в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора; реакции синтеза полимеров протекали в соответствии со схемой:

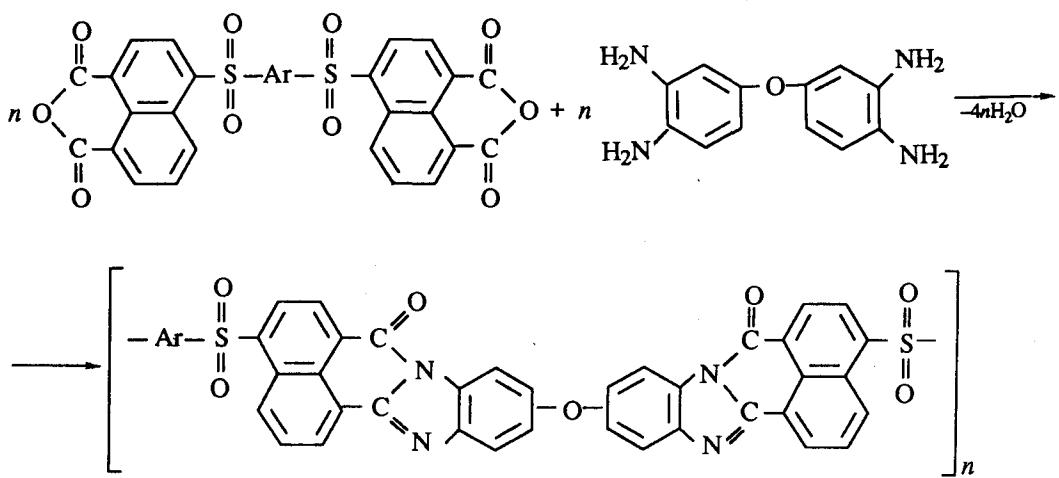


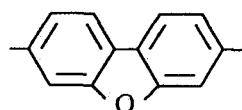
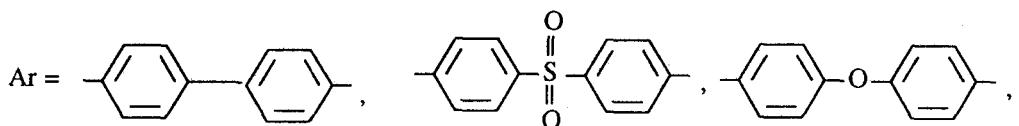


Все реакции поликлоконденсации протекали в растворах (гомогенно) и приводили к получению хорошо зациклизованных полимеров, отдельные характеристики которых приведены в табл. 9.

Синтезированные сульфидсодержащие полинафтоиленбензимидазолы растворимы не только в H_2SO_4 , но и фенольных растворителях (*м*-крезол, смесь фенол:тетрахлорэтан), что в сочетании с высокими температурами размягчения ($T_{\text{разм}} = 310\text{--}380^\circ\text{C}$) и начала деструкции ($T_{\text{разл}} = 450\text{--}470^\circ\text{C}$) определяет известную практическую ценность этих систем. В то же время всем сульфидсодержащим полинафтоиленбензимидазолам присущи невысокие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{прив}} = 0,4\text{--}0,9 \text{ дL/g}$), что не позволяет получить на их основе материалы с приемлемыми деформационно-прочностными характеристиками.

Невысокие вязкостные и, соответственно, молекулярно-массовые характеристики сульфидсодержащих полинафтоиленбензимидазолов могут являться следствием наличия в исходных *бис*-(нафталевых ангидридах) электронодонорных сульфидных групп, определяющих пониженную электрофильную реакционную способность этих мономеров. С целью увеличения последней была предпринята попытка использования для получения полинафтоиленбензимидазолов *бис*-(нафталевых ангидридов), содержащих не менее двух сульфогрупп в молекулах [55, 73–76]





Подобно получению полинафтоиленбензимидазолов на основе сульфидсодержащих *bis*-(нафталевых ангидридов) [55, 73–76], синтез этих систем осуществлялся методом высокотемпературной каталитической полициклоцендсации в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора.

Все реакции синтеза полигетероариленов, за исключением процессов с использованием диангидрида 4, 4'-*bis*-(1, 8-дикарбоксиафтилсульфон-4) дифенилсульфона, протекали в гомогенных условиях и приводили к получению целевых полигетероариленов с выходами, близкими к количественному.

Некоторые характеристики синтезированных полинафтоиленбензимидазолов приведены выше в табл. 9.

Синтезированные полинафтоиленбензимидазолы растворимы лучше полученных ранее полимеров этого класса на основе 4, 4'-сульфонил-*bis*-(нафталевого ангидрида) [55], что свидетельствует о положительном влиянии второй сульфоновой группировки вводимой в состав диангидрида и, соответственно, в основные цепи макромолекул. Исключение составляет полимер с тремя сульфогруппами в цепи: отсутствие у этого полинафтоиленбензимидазола растворимости в перечисленных растворителях объясняется его кристалличностью, которая, согласно рентгеноструктурным данным, составляет 20–30%.

В то же время полинафтоиленбензимидазолы, содержащие две или более сульфоновых группировок, растворимы хуже, чем аналогичные системы, содержащие сульфидные группы.

Низкие вязкостные характеристики полимеров, несколько неожиданные для систем, получаемых на основе диангидридов, активированных сульфоновыми группировками, наиболее вероятно объяснимы протеканием побочных реакций размыкания нафтоиленбензимидазольных циклов *o*-фенилендиаминными фрагментами мономеров или концевыми группами растущих цепей макромолекул:

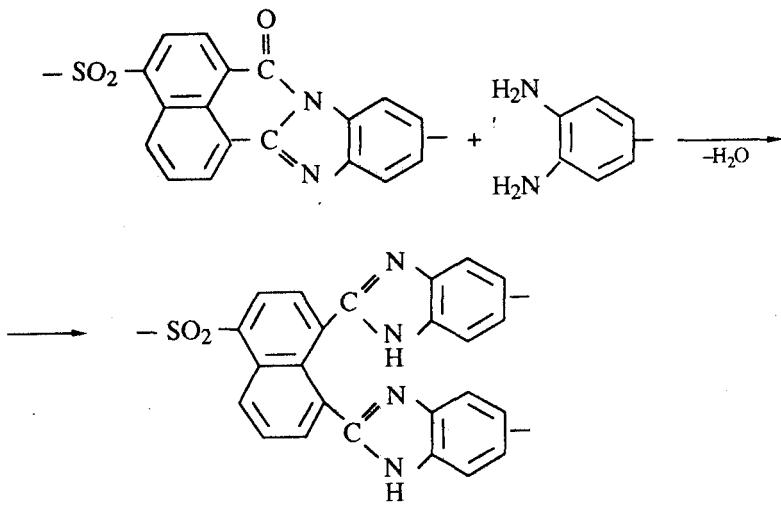
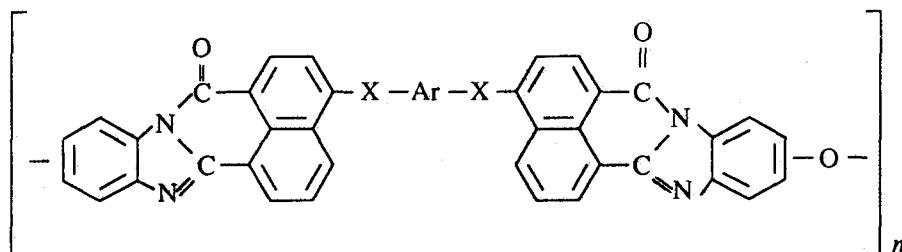


Таблица 9

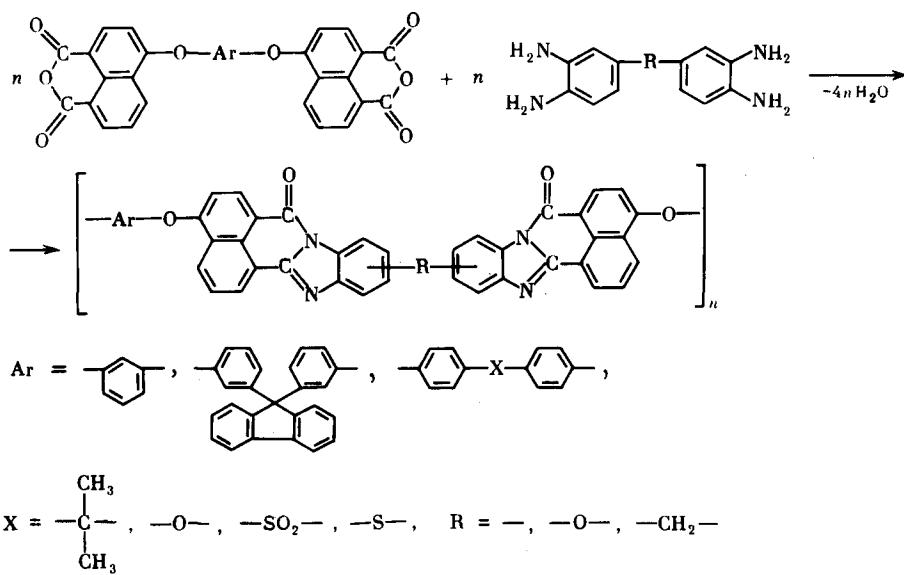
Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы [73–76]



Ar	X	$\eta_{\text{прив. дл/g}} (25^\circ\text{C})$		$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
		H_2SO_4	TXЭ, фенол		
	—S—	0,4	0,5	330	450
	—S—	0,5	0,5	310	470
	—S—	0,8	0,7	330	460
	—S—	—	0,4	380	460
	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,4	—	380	430
	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,4	—	—	400
	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	—	0,3	350	420
	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,4	—	370	410

Это предположение находится в полном соответствии с концепцией, утверждающей наличие корреляции между электрофильной реакционной способностью исходных ангидридов и чувствительностью целевых карбонилсодержащих гетероциклов к гидролизу и действию нуклеофильных реагентов [136]. Это же обстоятельство определяет невысокую термостойкость синтезированных полинафтоиленбензимидазолов в условиях динамического ТГА на воздухе – как видно из табл. 9, температура потери 10% массы в этих условиях составляет 400–430°C. Неудивительные свойства синтезированных полигетероариленов свидетельствуют о нецелесообразности использования их в качестве бис-(нафтальевых ангидридов) систем, содержащих сульфоновые группировки, непосредственно связанные с ангидридными циклами.

Значительно лучшие результаты были получены при синтезе полинафтоиленбензимидазолов на основе бис-(нафтальевых ангидридов), содержащих простые эфирные связи [65–68]. Эти реакции были осуществлены как в традиционных для синтеза подобных систем условиях – высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора [65], так и в ряде других растворителей [137] (смесях *m*-крезола с полифосфорной кислотой, *m*-крезола с ди-*m*-крезилфосфатом, *m*-крезола с P₂O₅, фенола с P₂O₅ и *n*-хлорфенола с P₂O₅).

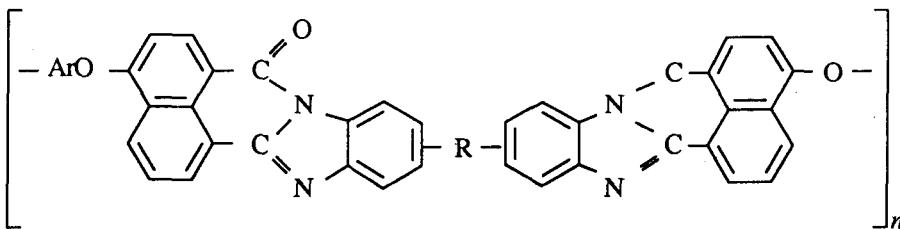


Наилучшей в ряду изученных систем оказалась смесь *m*-крезола с P₂O₅, о чем, в частности, свидетельствуют приведенные в табл. 10 сравнительные данные по вязкостным характеристикам полинафтоиленбензимидазолов, полученных в смесях *m*-крезола с P₂O₅ и *m*-крезола с бензойной кислотой [137], тем не менее, полинафтоиленбензимидазолы, синтезированные в других растворителях, и, в частности, в смеси *m*-крезола с бензойной кислотой, обладали вязкостными характеристиками (табл. 11) и, соответственно, молекулярными массами, достаточно высокими для получения на их основе прочных и эластичных пленок (табл. 12), обладающих интересными электрофизическими свойствами.

Всесторонние исследования термических [138], динамических, механических [138] и релаксационных [139, 140] характеристик полинафтоиленбензимидазолов этого ряда показали, что эти системы представляют значительный практический интерес.

Логическим развитием и продолжением работ в этой области представляется

Приведенные вязкости полинафтоиленбензимидазолов формулы

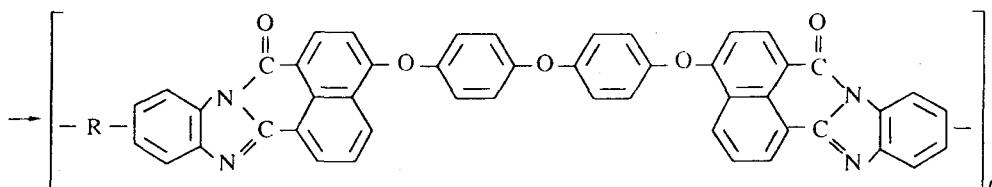
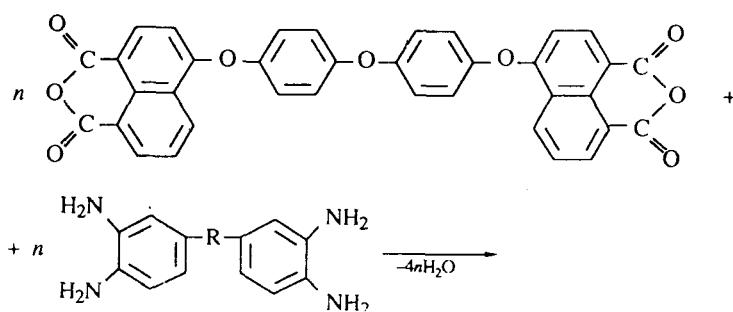


синтезированные в смесях *m*-крезола с P₂O₅ (метод «*а*») и *m*-крезола с бензойной кислотой (метод «*б*»)
(время реакции 30 ч) [137]

Ar	R	$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г	
		метод « <i>а</i> »	метод « <i>б</i> »
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ - <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-	1,10	1,00
<i>m</i> -C ₆ H ₄ -	-0-	0,94	0,75
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-	3,95	1,10
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -SO ₂ - <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-0-	1,18	0,68
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -S- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-	1,00	0,49
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -S- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-0-	0,97	0,30
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -S- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-	1,89	1,03
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -S- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	-0-	1,03	0,62

* $\eta_{\text{прив}}$ измерены в смеси тетрахлорэтан: фенол при 25°C.

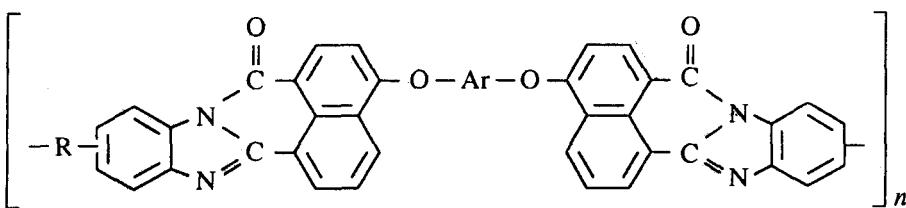
разработка полинафтоиленбензимидазолов на основе диангидрида 4,4'-[окси-бис-(*n*-фениленокси)]динафталин-1,8,1',8'-тетракарбоновой кислоты [71]. Взаимодействие его с бис-(*o*-фенилендиамины)-3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом, 3,3',4,4'-тетраамино-дифенилметаном и 3,3'-диаминобензидином протекало в соответствии со схемой:

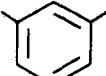
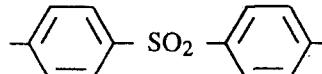
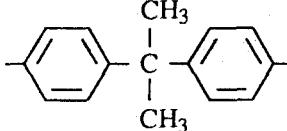
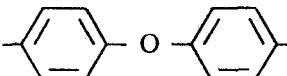


R = связь, -O-, -CH₂-.

Таблица 11

Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы



Ar	R	$\eta_{\text{прив.}}$ дл/г	$T_{\text{ст.}}$ °C	$T_{\text{дестр.}}$, °C		Растворимость		
				аргон	воздух	CF_3COOH	m-крезол	ТХЭ: фенол (1:3)
	-	1,10	395	490	470	+	-	-
	-O-	0,68	368	490	490	+	+/-	+/-
	-CH ₂ -	0,29	-	460	440	+	+	+
	-	0,49	404	450	430	+	+	+
	-O-	0,30	360	460	430	+	+	+
	-CH ₂ -	0,20	380	450	340	+	+	+
	-	1,00	373	460	450	+	+	+
	-O-	0,75	312	460	450	+	+	+
	-CH ₂ -	0,37	355	460	440	+	+	+
	-	0,40	340	-	520	-	+	+
	-O-	0,50	320	-	500	-	+	+
	-CH ₂ -	0,70	320	-	380	-	+	+

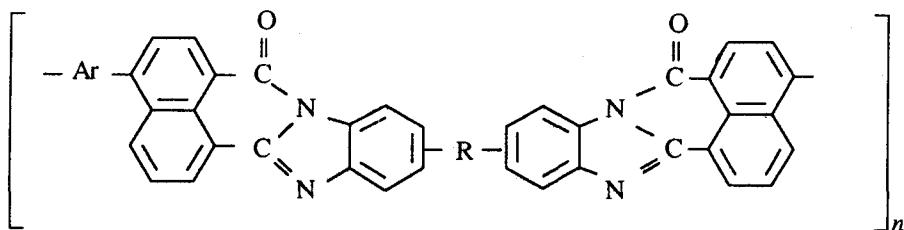
в условиях высокотемпературной катализитической полимеризации в фенольных растворителях. Все реакции синтеза полинафтоиленбензимидазолов протекали от начала до конца в гомогенных условиях и приводили к образованию полимеров с умеренными вязкостными характеристиками (см. табл. 12).

Введение дополнительного атома кислорода не приводит к улучшению растворимости полимеров, которые растворимы в кислотных и фенольных растворителях, но нерастворимы в ДМСО и N-МП.

Сопоставление температур размягчения и области заметной термодеструкции свидетельствует о том, что эти полимеры могут быть успешно переработаны в изделия методом прессования.

Значительный интерес представляют полинафтоилленбензимидазолы на основе

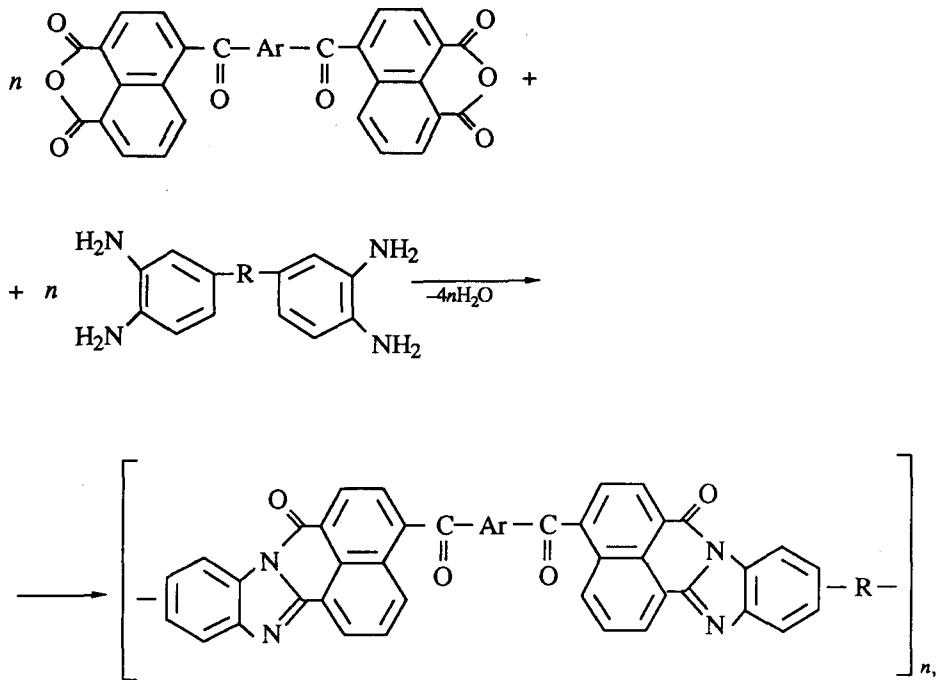
Свойства пленок на основе полинафтоиленбензимидазолов
общей формулы



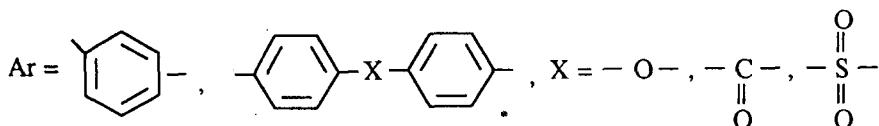
Ar	R	Механические свойства, 25°C		Электрические свойства	
		$\sigma, \text{кг}/\text{см}^2$	$\epsilon, \%$	$\rho^* \cdot 10^{-16}, \text{Ом} \cdot \text{см}$	$\text{tg}\delta^{**} \cdot 10^{-3}$
	-	1120	85	2	1,7
	-O-	1080	85	7	1,4
	-	1350	70	3	1,2
	-O-	910	75	4	1,4
	-	920	60	1	1,5
	-O-	1110	80	3	1,4
	-	950	70	6	0,94
	-O-	980	113	1	1,6

* ρ – объемное сопротивление; ** $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

ароилен-бис-(нафталевых ангидридов), получаемые в соответствии со схемой [77, 80, 81]



$\text{R} = \text{связь}, -\text{O}-, -\text{SO}_2-, -\text{C}(\text{CF}_3)_2-, -\text{CH}_2-$;



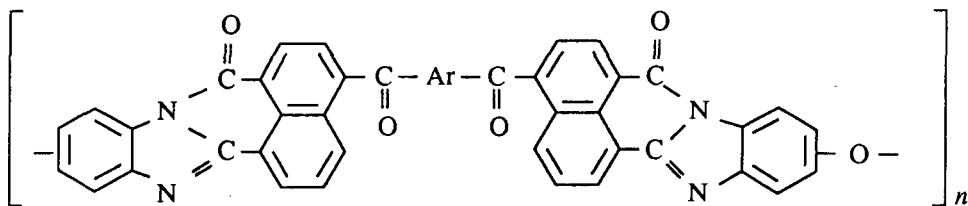
Синтез этих полинафтоиленбензимидазолов осуществлялся методом высокотемпературной поликонденсации в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. Все реакции синтеза полинафтоиленбензимидазолов протекали гомогенно и приводили к получению хорошо зациклизованных высокомолекулярных полимеров. Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов на основе ряда ароилен-бис-(нафталевых ангидридов) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида приведены в табл. 13.

Как видно из данных, приведенных в табл. 13, синтезированные полинафтоиленбензимидазолы растворимы как в H_2SO_4 , так и в фенольных растворителях. Молекулярные массы полимеров достаточно высоки для получения на их основе прочных пленок ($345\text{--}375^\circ\text{C}$) и температурами начала деструкции ($490\text{--}550^\circ\text{C}$) достаточно велики для переработки этих полимеров в изделия методом прессования.

Еще лучшей растворимостью характеризуются полинафтоиленбензимидазолы на основе бис-(нафталевых ангидридов) с элементоорганическими центральными группировками – гексафтормизопропилиденовой [82, 84], дифенилсилильной [83, 84]

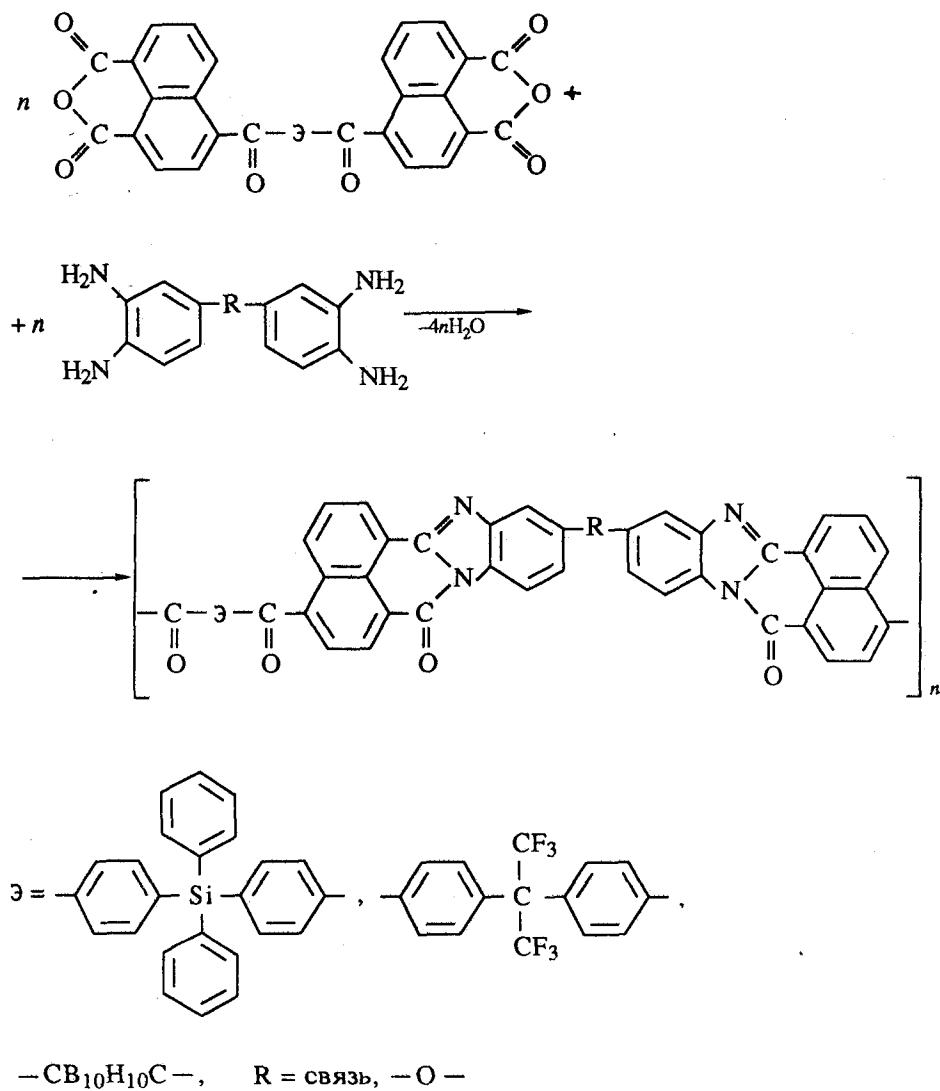
Таблица 13

Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы [77, 80, 82–84]



Ar	$\eta_{\text{прив.}}$ дл/г (H_2SO_4)	$T_{\text{разм.}}$ °C	$T_{10\%}$ °C	Растворимость				Свойства пленок, 25°C		
				м-крезол	ТХЭ: фенол (3:1)	H_2SO_4	N-МП	$\sigma, \text{ кг}/\text{см}^2$	$\varepsilon, \%$	
	1,00	345	550	+	+	+	-	1260	15	
	1,40	355	520	+	+	+	-	1100	13	
	1,35	375	525	+	+	+	-	1000	11	
	3,90	370	530	+	+	+	-	1040	11	
	0,53	-	490	+/-	+	+	-	-	-	
	1,80	360	545	+	+	+	-	1080	13	
	1,57	375	550	+	+	+	-	920	10	
$-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$	0,40	-	550	+	+	+	+	-	-	

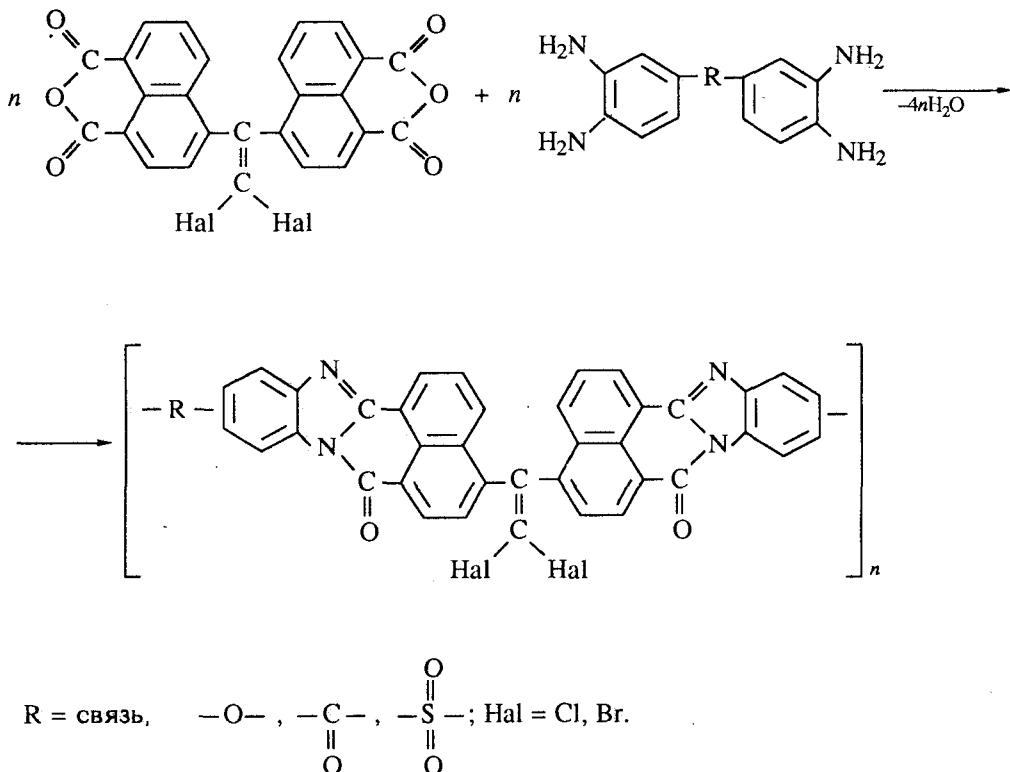
m-карбораниленовой [82, 84]. Эти полимеры были синтезированы в соответствии со схемой:



Синтез этих полимеров был осуществлен методом высокотемпературной катализической поликлоконденсации в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. Некоторые характеристики синтезированных полинафтоиленбензимидазолов, содержащих элементоорганические центральные группировки, приведены в табл. 13. Введение дифенилсилильных и гексафторизопропилиденовых приводило лишь к количественному увеличению растворимости полинафтоиленбензимидазолов в фенольных растворителях [82–84], тогда как введение в макромолекулы *m*-карбораниленовых групп сопровождалось сообщением полимерам растворимости в N-МП [83, 84].

Весьма существенно влияет на свойства полинафтоиленбензимидазолов введение в

их макромолекулы 1,1-дихлорэтиленовых и 1,1-дибромэтиленовых группировок за счет использования соответствующих бис-(нафталевых ангидридов) [111, 112, 141]



Синтез полинафтоиленбензимидазолов с 1,1-дихлорэтиленовыми и 1,1-дибромэтиленовыми «мостиковыми» группами [77, 80, 111, 112, 141] был осуществлен в среде *m*-крезола с бензойной кислотой, выполняющей функции катализатора. Во всех случаях реакции синтеза полинафтоиленбензимидазолов протекали гомогенно и приводили к образованию хорошо зациклизованных и в ряде случаев весьма высокомолекулярных систем.

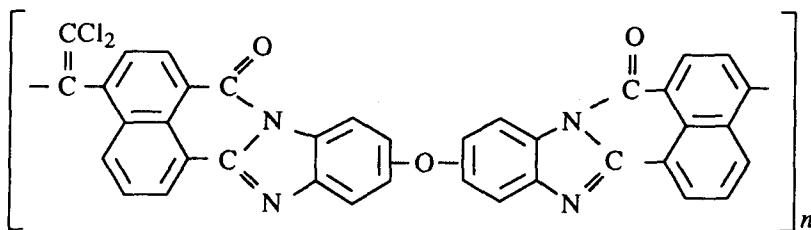
Сопоставление характеристических вязкостей и молекулярно-массовых характеристик [142] одного из подобных полинафтоиленбензимидазолов приведено в табл. 14.

Некоторые характеристики синтезированных полинафтоиленбензимидазолов, содержащих 1,1-дигалогенэтиленовые группы, приведены в табл. 15. Как следует из анализа этих данных, все синтезированные полинафтоиленбензимидазолы растворимы не только в серной кислоте, но и в фенольных растворителях. Для большинства этих систем характерны высокие температуры размягчения и – в условиях динамического ТГА – высокие температуры разложения.

В то же время в условиях изотермического термостарения при температурах, превышающих 300°C, все рассматриваемые полимеры претерпевают заметные потери массы, причем выделяются в основном галогенводороды. В ряду альтернативных реакций дегидрогалогенирования – мономолекулярной и внутримолекулярной – вторая представляется более вероятной, так как в процессе термообработки полимеры не теряют растворимости в H₂SO₄. С учетом высокой подвижности пери-протонов [143] можно предположить, что наиболее вероятным

Таблица 14

Вязкостные и молекулярно-массовые характеристики
полинафтоиленбензимидазолов формулы [141]

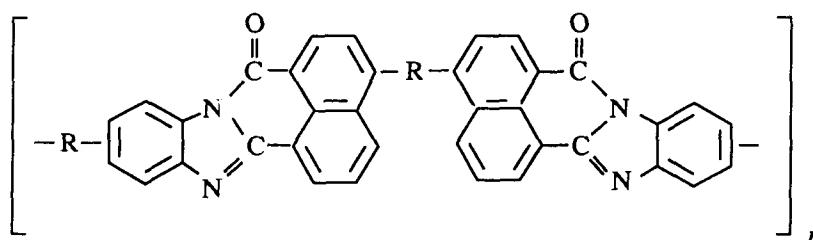


$\eta_{\text{хар}}, \text{H}_2\text{SO}_4, 25^\circ\text{C}$	$M \cdot 10^{-3}$
0,39	33
0,73	80
0,98	108
1,14	117

Таблица 15

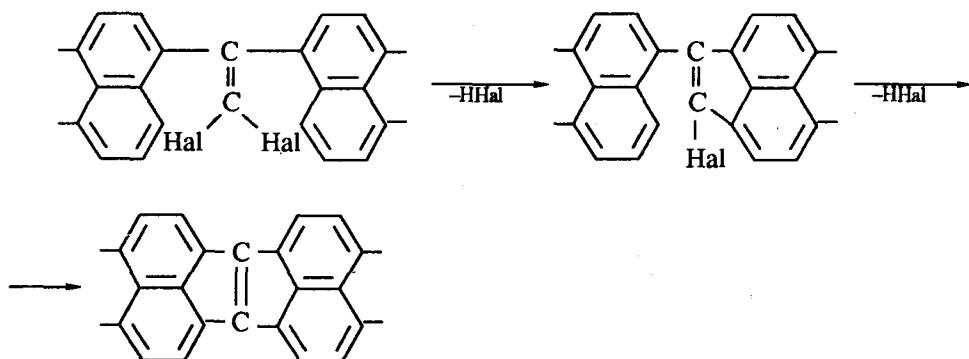
Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы

336

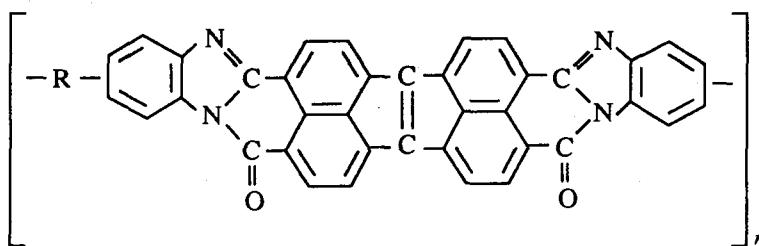


R	R'	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г	$T_{\text{разм.}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$, $^\circ\text{C}$	Растворимость		
					m -крезол	TXЭ, фенол	H_2SO_4
-	$-\text{C}=\text{CCl}_2-$	0,80	450	500	+	+	+
-O-	$-\text{C}=\text{CCl}_2-$	2,00	380	500	+	+	+
$-\text{SO}_2-$	$-\text{C}=\text{CCl}_2-$	0,50	410	490	+	+	+
$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}=\text{CCl}_2-$	0,70	370	490	+	+	+
$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	$-\text{C}=\text{CCl}_2-$	0,80	380	500	+	+	+
-O-	$-\text{C}=\text{CBr}_2-$	0,30	380	490	+	+	+

направлением дегидрогалогенирования является процесс, выражаемый схемой:



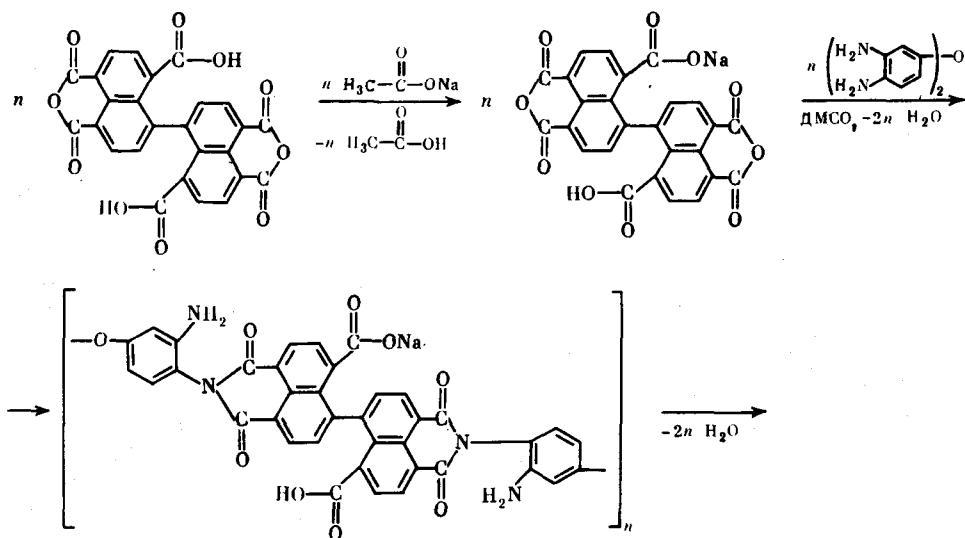
Подобные аценафт-(9,10)-аценафтиленовые структуры описаны в литературе [144]. Применительно к полимерам их образование может привести к новым высококонденсированным системам общей формулы

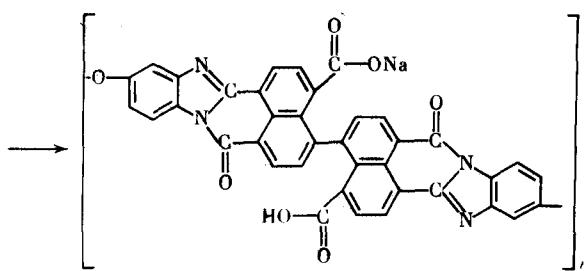


что позволяет в комплексе рассматривать полученные результаты как новый подход к синтезу «лестничных» или «двупепельных» полимеров [26, 27].

В этом аспекте системами, весьма близкими к полинафтоиленбензимидазолам, содержащим 1,1-дигалогенэтиленовые группировки, представляются полимеры на основе 1,1'-бис-нафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты [145–148].

Наиболее детально изучен полинафтоиленбензимидазол на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты; оптимальным методом синтеза этого полимера является взаимодействие мононаатриевой соли кислотного компонента реакции с бис-(*o*-фенилендиамином) в среде ДМСО [146]:



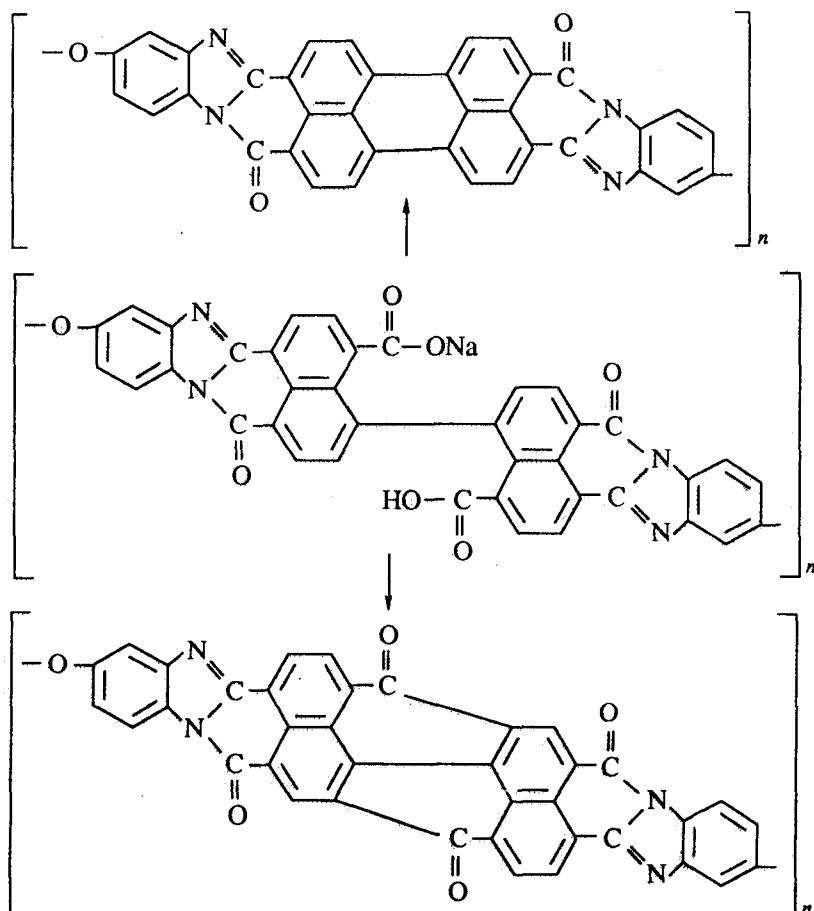


Вследствие повышенной основности тетраамина по сравнению с диаминами [149] реакция получения полинафтоиленбензимидазола при 115–120°C протекала за 3–5 ч, т.е. быстрее, чем синтез полинафтилимидов, приводя к получению полимера с $[\eta] \geq 1,3$ дL/g. Проведение реакции синтеза полинафтоиленбензимидазола при более высоких температурах приводило, наряду с возрастанием вязкости полимера, к гелеобразованию.

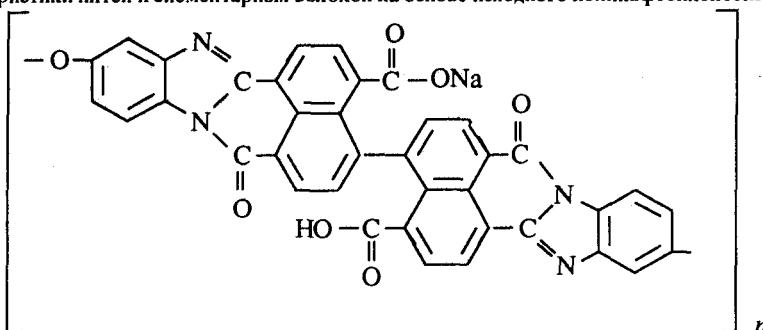
Полинафтоиленбензимидазол растворялся в органических растворителях только при добавлении крепких растворов щелочей (10%-ный KOH). После осаждения в кислые ванны полимер претерпевает 10–15%-ную деструкцию.

Высушиванием реакционных растворов мононатриевых солей полинафтоиленбензимидазола были получены прочные пленки; формование волокон устойчиво протекало в ванны состава ДМСО–вода–конц. HCl.

Значительное внимание было уделено продуктам превращений полинафтоиленбензимидазола в перилен- [147] и антантронсодержащие [148] системы:



Характеристики нитей и элементарных волокон на основе исходного полинафтоиленбензимидазола



и продуктов его химической и термической циклизации

Характеристики	Исходный полимер	Продукты химической циклизации		Продукт термообработки
		периленсодержащие	антантронсодержащие	
$\sigma_{\text{нити}}, \text{сР/текс}$	20–25	7	12	20–25
Удлинение при разрыве нити, %	20–25	13	15–27	15–30
Максимальный технический модуль, $E_{\text{тех}}, \text{ГПа}$	5,7	–	–	6,9
$T_{\text{нач. дестр.}}$, °C на воздухе	530	540	550	550
в инерт. среде	600	610	620	610
Температура пульевой разрывной нагрузки T_0 , °C	580	–	–	630
КИ, %	–	–	–	65

Для превращения исходного полинафтоиленбензимидазола в периленсодержащую структуру осуществлялось его декарбоксилирование в 10%-ном растворе KOH (в менее щелочной среде приготовить 1%-ный раствор полимера не удалось). Превращение дикарбоксибифильных фрагментов в периленовые проходило на 70%, а $[\eta]$ растворов полимеров достигали 0,8 дл/г, что значительно выше вязкостных характеристик полинафтоиленбензимидазолов на основе диангидрида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты [150, 151].

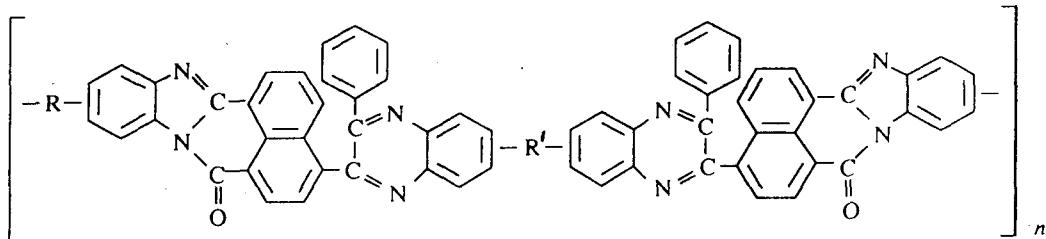
Для превращения исходного полинафтоиленбензимидазола в антантронсодержащую структуру применялась реакция циклизации под действием H_2SO_4 . Эффективное протекание циклизационного процесса наблюдается в 2%-ном олеуме при 40°C; в этих условиях за 2 ч циклизация протекает на 80%, а уменьшение $[\eta]$ полимера не превышает 0,1 дл/г.

Наряду с циклизацией под действием щелочных и кислотных агентов высококонденсированные системы могут быть получены термообработкой исходных полинафтоиленбензимидазолов в инертной среде. При этом наблюдаются не только циклодегидратационные, но и циклодекарбоксилационные процессы, в результате чего термообработанные системы содержат как периленовые, так и антантроновые циклы. Именно термообработка является оптимальным методом циклизации полинафтоиленбензимидазольных волокон, что подтверждается данными табл. 16.

По величине кислородного индекса (КИ) продукты термообработки исходного полинафтоиленбензимидазола превосходят нити «Аримид-ПМ» и «ЛОЛА»; по

Таблица 17

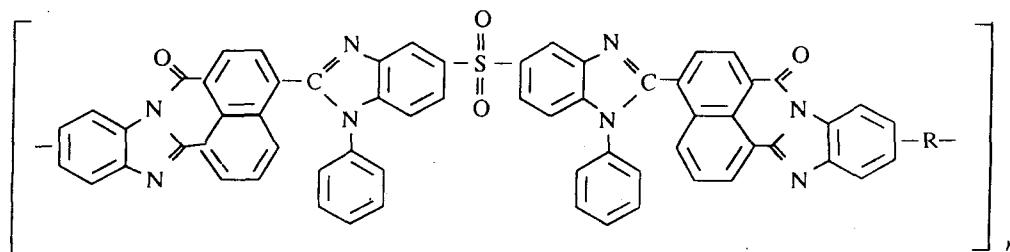
Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы:



R	R'	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г (H ₂ SO ₄ , 25°C)	$T_{\text{разм.}}$, °C	$T_{10\%}$, °C	Расторимость			Свойства пленок, 25°C	
					м-крезол	ТХЭ: : фенол	фенол	σ , кг/см ²	ϵ , %
-	-O-	1,4	340	455	+	+	+/-	1020	18
-O-	-O-	2,1	320	470	+	+/-	+/-	950	24
-CH ₂ -	-O-	1,0	320	455	+	+	+/-	1080	20
-SO ₂ -	-O-	0,8	340	460	+	+	+/-	990	20
-	-SO ₂ -	1,6	360	480	+	+	+/-	1100	20
-O-	-SO ₂ -	2,3	340	470	+	+	+	1300	25
-CH ₂ -	-SO ₂ -	1,8	340	460	+	+	+/-	1050	23
-SO ₂ -	-SO ₂ -	0,4	350	490	+	+	+/-	980	23

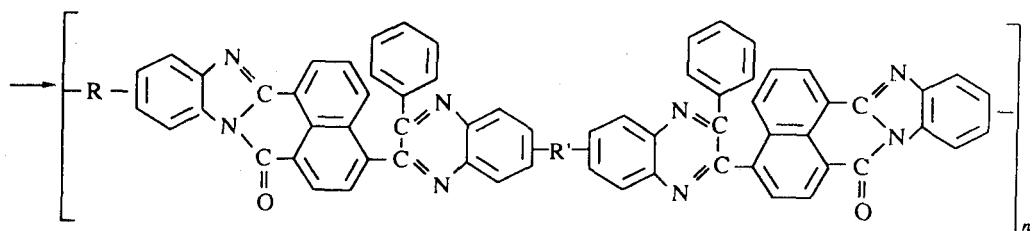
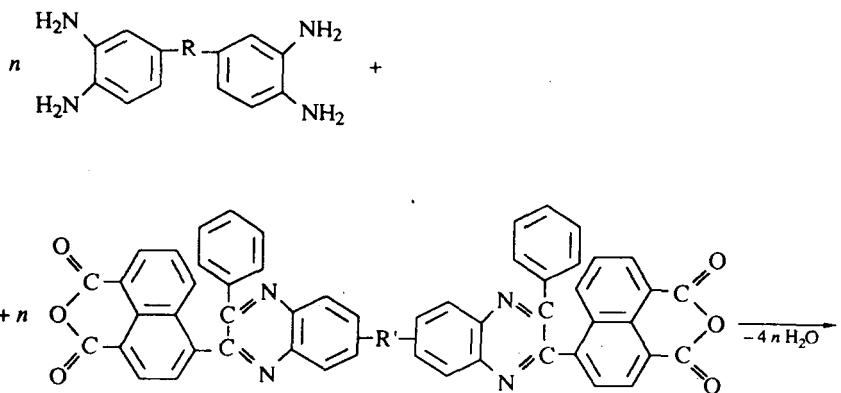
Таблица 18

Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы [152]:



R'	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г (H ₂ SO ₄ , 25°C)	$T_{\text{разм.}}$, °C	$T_{10\%}$, °C	Расторимость				Свойства пленок, 25°C	
				м-крезол	ТХЭ: : фенол	N-МП	ТХЭ	σ , кг/см ²	ϵ , %
-	2,50	460	550	+	+	+/-	-	1000	7
-O-	1,20	420	500	+	+	+/-	-	1020	7
-CH ₂ -	0,90	430	500	+	+	+/-	-	1080	6,5
-C=	-	430	500	+	+	+/-	-	1000	7
O									
CF ₃									
-C-	0,60	420	520	+	+	+	+	-	-
CF ₃									

температурае начала деструкции не уступают «ЛОЛЕ», однако уступают ей по термостойкости, оцененной по результатам термостарения, а нити «Аримид-ПМ» – по прочности. Полинафтоиленбензимидазолы, растворимые в органических растворителях, были получены взаимодействием различных бис-(*o*-фенилендиаминов) с бис-(нафталевыми ангидридами), содержащими фенилхиноксалиновые циклы [88, 90], в соответствии со схемой:

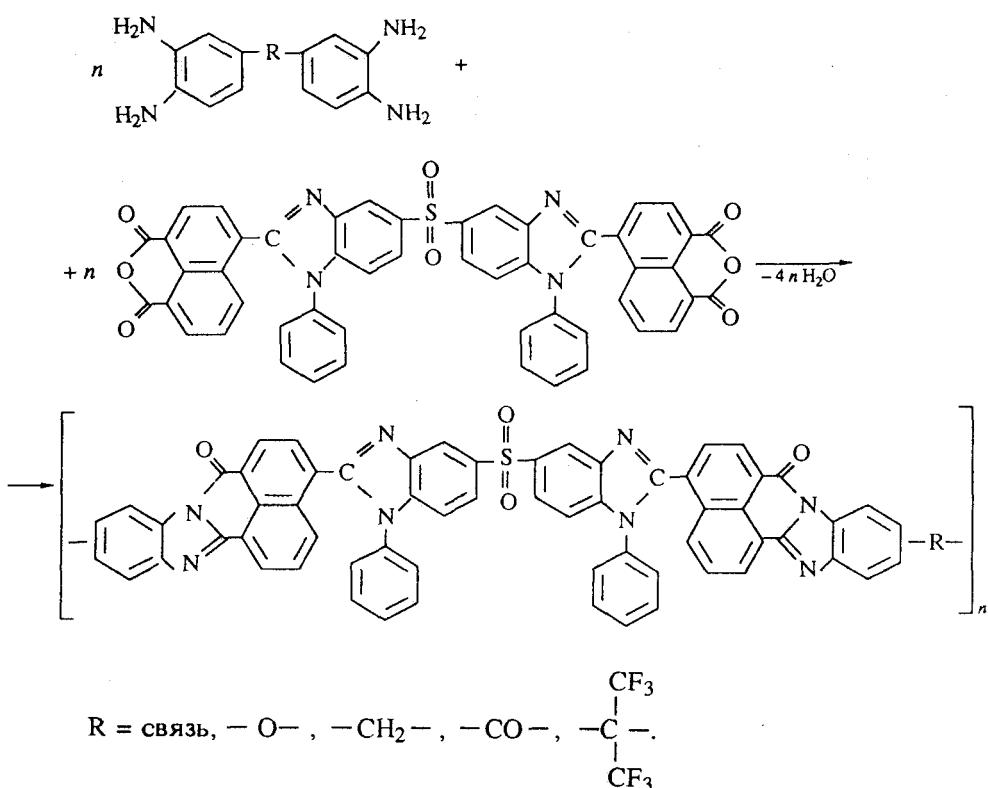


$\text{R} = \text{связь}, -\text{O}-, -\text{CH}_2-, -\text{SO}_2-; \text{R}' = -, -\text{O}-, -\text{CH}_2-, -\text{SO}_2-$

Синтез этих полинафтоиленбензимидазолов был осуществлен в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. Реакции полициклоконденсации протекали гомогенно и приводили к получению высокомолекулярных (табл. 17) полимеров с высокими степенями циклизации.

Близкими к приведенным в табл. 17 характеристиками обладают и полинафтоиленбензимидазолы на основе других бис-(нафталевых ангидридов), содержащих фенилхиноксалиновые циклы.

Эти системы сочетают высокие ($350 \pm 20^\circ\text{C}$) температуры размягчения с высокими (достаточными для надежного образования пленок) вязкостными характеристиками и растворимостью в органических растворителях. Следует, однако, отметить, что эти полимеры хорошо растворяются только в фенольных растворителях или смесях последних с галогенированием углеводородами. В этом аспекте больший интерес представляют полинафтоиленбензимидазолы, полученные на основе бис-(*o*-фенилендиаминов) и бис-[1-фенил-2(1,8-дикарбоксиантра-4-ил)бензимидазол-5-ил] сульфона [152] в соответствии со схемой:



Синтез полинафтоиленбензимидазолов был осуществлен в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора при 160–190°C. Процессы полициклоконденсации протекали в гомогенных условиях и приводили к получению целевых полимеров, обладающих высокими вязкостными характеристиками (табл. 18) и степенями циклизации.

Отличительной особенностью рассматриваемых полинафтоиленбензимидазолов является их растворимость в N-МП, являющемся наиболее приемлемым растворителем.

Интересно отметить, что полинафтоиленбензимидазолы растворимы лучше соответствующих полинафтилимидов, что объясняется наличием в их молекулах «пиридинового» атома азота [153, 154], легко подвергающегося протонированию (являющемуся первой стадией растворения этих полимеров в протогенных растворителях), а также аморфностью этих систем, обусловленной наличием в них широкого набора изомерных структур [153, 154].

* * *

Анализ приведенных в обзоре данных свидетельствует о появлении в течение последних двух десятилетий большого ряда новых доступных *бис*-(нафталевых ангидридов), характеризующихся наличием в них структурных элементов, определяющих улучшенную растворимость (и перерабатываемость в целом) полигетероариленов на их основе. *бис*-(Нафталевые ангидриды), содержащие простые эфирные группы, могут быть использованы для получения систем, родственных полиэфиримидам, но отличающихся от них более высокими температурами стеклования. В то же время, большинство новых *бис*-(нафталевых ангидридов) могут быть использованы для получения новых полинафтоиленбензимидазолов, сочетающих удовлетворительную перерабатываемость в изделия с очень высокими термо-, тепло-, огне- и химической стойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. High-temperature polymers // Ed. C.L. Segal. N.Y.: Marcel Dekker. 1967. P. 197.
2. Коршак В.В. // Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 411 с.
3. Коршак В.В. // Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с.
4. Фрейзер А.Г. // Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971. 294 с.
5. Ли Х., Стофи Д., Невилл К. // Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972. 280 с.
6. Cotter R.J., Matzner M. // Ring-Forming Polymerisation. Pt B-1. N.Y.: Acad. Press. 1972. P. 568.
7. Cotter R.J., Matzner M. // Ring-Forming Polymerisation. Pt B-2. N.Y.: Acad. Press. 1972. P. 395.
8. Бюллер К.У. // Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1055 с.
9. Русанов А.Л., Тугуш Д.С., Коршак В.В. // Успехи химии полигетераариленов. Тбилиси: Изд-во ТГУ, 1988. 180 с.
10. Кордаш И.Е., Телешов Э.Н. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1971. Т. 6. 168 с.
11. Jones I.I. // J. Macromolec. Sci. Revs. 1968. V. C2. P. 303.
12. Marvel C.S. // Pure Appl. Chem. 1968. V. 16. P. 351.
13. Marvel C.S. // Appl. Polymer Symp. 1973. N 22. P. 47.
14. Marvel C.S. // J. Macromolec. Sci.: Revs. Macromol. Chem. 1975. V. 13. P. 219.
15. Кронгауз Е.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1854.
16. Изъинеев А.А., Тепляков М.М., Самсонова В.Г., Максимов А.Д. // Там же. 1967. Т. 36. С. 2090.
17. Коршак В.В., Тепляков М.М. // Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1968. С. 198.
18. Korshak V.V., Tepliakov M.M. // J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. 1971. V. C5. P. 409.
19. Mandric G. // St. cerc. chim. 1972. V. 20. P. 1001.
20. Korsak V.V., Rusanov A.L., Plieva L.K. // Faserforsch. und Textiltechn. 1977. B. 28. S. 371.
21. Neuse E.W. // Adv. Polymer Sci. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag. 1982. V. 47. P. 1.
22. Адррова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
23. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
24. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. Новое в области термостойких полиимидов. Душанбе: ДОНИШ, 1986. 102 с.
25. Sroog C.E. // J. Polymer Sci. Macromolec. Revs. 1976. V. 11. P. 161.
26. Tessler M.M. // J. Polymer Sci. 1966. A1. V. 4. P. 2521.
27. Русанов А.Л., Леонтьева С.Н., Иремашвили Ц.Г. // Успехи химии, 1975. Т. 44. С. 151.
28. Плонка З.Ю., Альбрехт В.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1965. Т. 7А. С. 2117.
29. Van Deusen R.L., Goins O.K., Sicree A.J. // ACS Polymer Preprint. 1966. V. 7. P. 528.
30. Van Deusen R.L. // J. Polymer Sci. 1966. V. 4B. P. 211.
31. Van Deusen R.L., Goins O.K., Sicree A.J. // Ibid. 1968. V. 6A. P. 1777.
32. Arnold F.E., Van Deusen R.L. // Macromolecules. 1969. V. 2. P. 497.
33. Arnold F.E., Van Deusen R.L. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. P. 2035.
34. Gerber A.H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11A. P. 1703.
35. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М., Белова Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 5. С. 945.
36. Шамраев Г.М., Дулов А.А., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. С. 401.
37. Коршак В.В., Русанов А.Л., Павлова С.А. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1334.
38. Беляков В.К., Белякова И.В., Медведь С.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1971. Т. 13А. С. 1739.
39. Краснов Е.П., Аксенова В.А., Беляев А.А. и др. // Там же. 1973. Т. 15А. С. 1606.
40. Краснов Е.П., Аксенова В.А., Харьков С.Н. // Там же. 1973. Т. 15А. С. 2093.
41. Vinogradova S.V., Vygodsky Ya.S., Korsak V.V., Spirina T.N. // Acta Polymertica. 1979. B. 30. S. 3.
42. Западинский Б.И., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 2037.
43. Harris F.W., Feld W.A., Lanier L.N. // ACS Polymer Prepr. 1976. V. 17(2). P. 353.
44. Harris F.W., Lanier L.H. // Structure-Solubility Relationships in Polymers. New York—San Francisco—London: Academ. Press. 1977. P. 183.
45. Дащевский М.М., Аценафтен. М.: Химия, 1966. 460 с.
46. Суворов Б.В., Сембаев Д.Х., Ткачева Г.Д. и др. // Химия и физика высокомолекулярных соединений. Алма-Ата: Наука. 1981. Ч. 14. Т. 55. С. 3.
47. Jones L.A., Watson R. // Can. J. Chem. 1972. V. 51. P. 1833.
48. Gurdeska K., Kabas G., Pugin A. et al. Пат. 3.898.234. США. 1975.
49. Dziewonski K., Kahl W., Koczorowska W., Wulfson A. // Roczn. Chem. 1933. N. 13. P. 154.
50. Robinson J.G., Brain S.A. Пат. 4334055. США. 1982.
51. Jedlinski Z., Gaik U., Mzyk Z. et al. // ACS Polymer Prepr. 1979. V. 20(2). P. 559.
52. Jedlinski Z., Kowalski B., Fabjanska-Sweca G., Gaik U. // Chemia Stosowana. 1985. V. 29. P. 73.
53. Пат. Германия 545212. Опубл. в Frdl. 1933. N 18. 1510.
54. Morgan G.T., Harrison H.A. // J. Soc. Chem. Ind. 1930. V. 49. P. 413.

55. Крачченко Т.В., Двалишвили Т.И., Романова Т.А., Ткачева Г.Д. Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24Б. С. 852.
56. Рудая Л.И., Смоленкова Л.А., Квятко И.Я. и др. А.с. № 977457. СССР // Б.И. 1982. № 44.
57. Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23А. С. 1586.
58. Гайк У., Ковальски Б., Едлински З. и др. // Изв. Каз. ССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 19.
59. Jedlinski Z., Gaik U., Kowalski B. et al. // Macromol. Chem. 1982. V. 183. S. 1615.
60. Гайк У., Ковальски Б., Русанов А.Л. и др. // Тез. докл. Международного микросимпозиума по поликонденсации. Алма-Ата: 1981. С. 19.
61. Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23А. С. 1586.
62. Loughran G.A., Arnold F.E. Пат. 3987003. США. 1980.
63. Loughran G.A., Arnold F.E. // ACS Polymer Preprints. 1977. V. 18(1). P. 831.
64. Loughran G.A., Arnold F.E. // Org. Prep. Proced. Int. 1976. V. 8. P. 98.
65. Jedlinski Z.J., Kowalski B., Gaik U. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 522.
66. Jedlinski Z.J. // Macromol. Chem. Suppl. 1984. V. 7. P. 17.
67. Jedlinski Z.J., Gaik U., Kowalski B. Пат. 131685. ПНР. 1986 // РЖХим. 1987. 18C554П.
68. Jedlinski Z.J., Kowalski B. Пат. 133225. ПНР. 1986 // РЖХим. 1987. 8C588П.
69. Williams F.J. Пат. 3850964. США. 1974.
70. Jedlinski Z.J. Пат. 234517. ПНР. 1981.
71. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. 31А. С. 51.
72. Устинов В.А., Перепечкина Е.П., Плахтинский В.В. и др. А.с. 653249. СССР // Б.И. 1979, № 11.
73. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1984. Т. 26Б. С. 713.
74. Korshak V.V., Rusanov A.L., Berlin A.M. et al. // Chemia Stosowana. 1986. V. 30. P. 171.
75. Коршак В.В., Булычева Е.Г., Берлин А.М. и др. // Тез. докл. XI Международного микросимпозиума по поликонденсации. Прага, 1987. С. А-7.
76. Rusanov A.L., Korshak V.V., Shalikiani M.O. et al. // XXXI IUPAC macromolecules Symposium. Merseburg, 1987. P. 187.
77. Korshak V.V., Rusanov A.L., Berlin A.M. et al. Пат. 784.258 СССР 1980; Пат. 666.032 Швейцария, 1988; Пат. 2.584.407 Франция, 1988; Пат. 2.176.778 Великобритания, 1989; Пат. 164.541 Индия, 1989; Пат. 3.526.155 Германия, 1987.
78. Пат. № 1069337. Великобритания. 1965.
79. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Докл. АН Тадж. ССР. 1988. Т. 3. С. 311.
80. Korshak V.V., Bulycheva E.G., Shifrina Z.B. et al. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. S. 460.
81. Korshak V.V., Rusanov A.L., Jedlinski Z. et al. // Ibid. 1991. V. 42. N 2/3. S. 53.
82. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 115.
83. Коршак В.В., Русанов А.Л., Пригожина М.П. и др. // Пластmassы. 1990. № 3. С. 5.
84. Bulycheva E.G., Prigozhina M.P., Ponotarev I.I. et al. // Acta Polymerica. 1991. V. 42. N 2/3. S. 63.
85. Sonnenberg J. // Пат. 4002645. США. 1977; С.А. 1977. 86. Р. 140. 666x.
86. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., и др. // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. 34А.
87. Русанов А.Л., Коршак В.В., Батиров И. и др. // Тез. докл. I Регионального совещания по химическим реагентам республик Средней Азии и Казахстана. Душанбе, 1986. С. 77.
88. Коршак В.В., Русанов А.Л., Лекаев Т.В. А.с. № 1037646. СССР. 1983 // Б.И.
89. Коршак В.В., Русанов А.Л., Лекаев Т.В. А.с. № 1100871. СССР. 1984 // Б.И.
90. Коршак В.В., Русанов А.Л., Лекаев Т.В. // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. 30Б. С. 439.
91. Русанов А.Л., Бочаров С.С., Лекаев Т.В. и др. // Докл. АН Тадж. ССР. 1989. Т. 32. С. 463.
92. Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci-Rws. 1971. V. C6. Р. 1.
93. Hergenrother P.M. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. Р. 303.
94. Кронгауз Е.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 112.
95. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Там же. 1983. Т. 52. С. 812.
96. Eskert W. Пат. 535069. Германия 1931.
97. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н. // Журн. орган. химии. 1966. Т. 2. С. 148.
98. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н., Кичина Ф.И. // Там же. 1968. Т. 4. С. 2000.
99. Ворожцов Г.Н., Докунихин Н.С., Фельдблум Н.Б. // Там же. 1975. Т. 11. С. 1517.
100. Ворожцов Г.Н., Докунихин Н.С., Ворожцов Н.И. // Там же. 1976. Т. 11. С. 1499.
101. Степанов Б.И. // Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. С. 432.
102. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н., Алексеев В.И. // Хим. пром-сть. 1981. № 10. С. 592.
103. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 36. С. 1006.
104. Русанов А.Л. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИИ, 1990. Т. 26. С. 3.
105. Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х. и др. // Пластmassы. 1984. № 10. С. 28.
106. Кехарсаева Э.Р., Шустов Е.Б., Микитаев А.К., Дорофеев В.Т. Там же. 1985. № 2. С. 9.
107. Lesiak T., Nowakowski J. // Polimery. 1980. V. 25. P. 81.
108. Lesiak T., Nowakowski J. // Ibid. 1981. V. 26. P. Q.
109. Luknitskii F.I. // Chem. Revs. 1975. V. 75. P. 259.
110. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. А.с. 866999. СССР // Б.И.
111. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. С. 131.
112. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1986. Т. 121. С. 537.
113. Коршак В.В., Кособуцкий В.А., Болдузев А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1553.

114. Пебалк Д.В., Котов Б.В., Нейланд О.Я. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 236. С. 1379.
115. Коршак В.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 2096.
116. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. // Пластмассы. 1982. № 8. С. 14.
117. Rusanov A.L., Bylycheva E.G. // Abstracts of Posters, STEPI. Montpellier. France, June 4–7, 1991. P. 1–12.
118. Sek D., Pijet P., Wanic A./ Abstracts of Posters, STEPI, Montpellier, France; June 4–7, 1991. P. 1–9.
119. Калашников Б.О., Эфрос Л.С., Ворожцов Г.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. С. 232.
120. Кузнецова Г.Б., Силинская И.Г., Каллистов О.В. и др. // Там же. 1988. Т. 30А. С. 586.
121. Кузнецова Г.Б., Калашников Б.О., Лазарева М.А. и др. // Там же. 1989. Т. 31Б. С. 763.
122. Ворожцов Г.Н., Докукин Н.С., Ворожцова Н.И. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1499.
123. Коршак В.В., Русанов А.Л., Шифрина З.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289.
124. Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 6. С. 1381.
125. Пат. 3539677. США. 1970.
126. Пат. 3562380. США. 1971.
127. Chem. Eng. News, Sept. 23. 1968. P. 40.
128. Gloor W.H. // Fiber Spinning and Drawing / Ed. E. Coplan. N.Y.: Intersci. Publ. 1967. P. 151.
129. Chem. Week, Sept. 19. 1966. P. 121.
130. Gloor W.H. // ACS Polymer Prepr. 1966. V. 7(2). P. 819.
131. Gloor W.H. // Ibid. 1967. V. 6. P. 151.
132. Gloor W.H. // Ibid. 1969. V. 9. P. 159.
133. Кудрявцев Г.И., Щетинин А.М. // Хим. волокна. 1968. № 6. С. 2.
134. Хим. волокна. 1975. № 3. С. 68.
135. Кудрявцев Г.И., Аскадский А.А., Жудоццев И.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 1879.
136. Korshak V.V., Rusanov A.L. // J. Macromolecular Sci. Revs. Macromol. Chem. 1982. V. C21. P. 275.
137. Jedlinski Z., Kowalski B., Gaik U. // Markomol. Chem. 1985. V. 186. S. 457.
138. Gaik U., Kowalski B., Jedlinski Z. et al. // Thermochimica Acta. 1985. V. 83. P. 309.
139. Smigasiewicz S., Kowalski B. // Mater. Sci. (PRL). 1984. V. 10. P. 491.
140. Smigasiewicz S., Kowalski B. // J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 1961.
141. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. А.с. 866999. СССР. 1981 // Б.И.
142. Цветков В.Н., Новаковский В.Б., Стрелка И.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 40.
143. Reinhardt B.A., Tsai T.T., Arnold F.E. // New Monomers and Polymers N.Y. – L.: Plenum Press. 1984. P. 41.
144. Letsinger R.L., Gilpin G.A., Vulvo W.J. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 672.
145. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23Б. С. 42.
146. Калашников Б.О., Эфрос Л.С., Стрелец Б.Х. и др. // Там же. 1986. Т. 28Б. С. 671.
147. Калашников Б.О., Эфрос Л.С., Стрелец Б.Х. и др. // Там же. 1987. Т. 29А. С. 2415.
148. Садекова Р.А., Прончихина И.К., Перепечкина Е.П. и др. // Хим. волокна. 1987. № 1. С. 29.
149. Балтийская Л.Н., Мильяев Ю.Ф., Коршак В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 862.
150. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Западинский Б.И., Шамраев Г.М. // Тез. докл. Международного симпозиума по макромолекулярной химии. Будапешт, 1969. С. 18.
151. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 513.
152. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Полина Т.В. А.с. 788689. СССР. 1980 // Б.И.
153. Berry G.C., Fox T.G. // Polymers in Space Research // Eds. L. Segal, M. Shen, E.N. Kelley. N.Y.: Marcel, Decker, 1970. P. 91.
154. Berry G.C., Fox T.G. // J. Macromolecular Sci., 1969. V. A3. P. 1125.

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

**NEW *bis*-(NAPHTHALIC ANHYDRIDES) AND POLYHETEROARYLENES
WITH IMPROVED TRACTABILITY ON THEIR BASIS**

RUSANOV A.L.

New *bis*-(Naphthalic anhydrides) containing «bridging» groupings and/or bulky substituents are reviewed. Interaction of these compounds with aromatic diamines and *bis*-(*o*-phenylenediamines) led to the formation of polynaphthylimides and polynaphthylenebenzimidazoles combining solubility in organic solvents with high thermal, heat and chemical resistance.

The bibliography includes 154 references.