

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 9

УДК 678.6

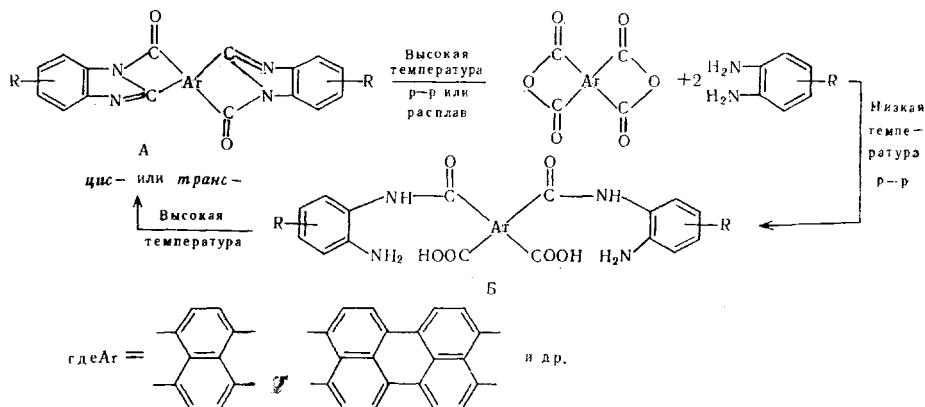
### ПОЛИ-(НАФТОИЛЕН-бис-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ)

**A. A. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев,  
Г. В. Белова**

Одностадийный синтез полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), вследствие дезактивации активных центров, жесткости полимерных молекул и их плохой растворимости приводит к продуктам с относительно низким молекулярным весом (как правило до 1—3 тысяч, в некоторых случаях до 8—10 тысяч) [1]. В начальный период развития этой области полимерной химии высокомолекулярные ПСС\* были получены при модификации насыщенных полимеров, например, при дегидрохлорировании поливинилхлорида, циклизации полиакрилонитрила и некоторых других [1]. Однако целенаправленное получение высокомолекулярных полимеров с жесткими цепями стало возможно лишь с применением двухстадийного метода синтеза [2]. Сущность метода заключается в получении на первой стадии растворимого полимера с высоким молекулярным весом, способного к внутримолекулярной поликонденсации при высокой температуре. Этим способом был получен ряд термостабильных полимеров, синтез и свойства которых описаны в обзоре [3].

Нами была показана возможность двухстадийного синтеза одного из типов ПСС — поли-(ароилен-бис-бензимидазолов) из диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих конденсированные ароматические циклы (нафталин, перилен), и ароматических тетрааминов [4].

Соединения А, моделирующие эти полимеры, являются термостабильными индантреновыми красителями и в достаточной степени изучены [5]; в определенных условиях их синтеза могут быть выделены аминоамиодикарбоновые кислоты Б:



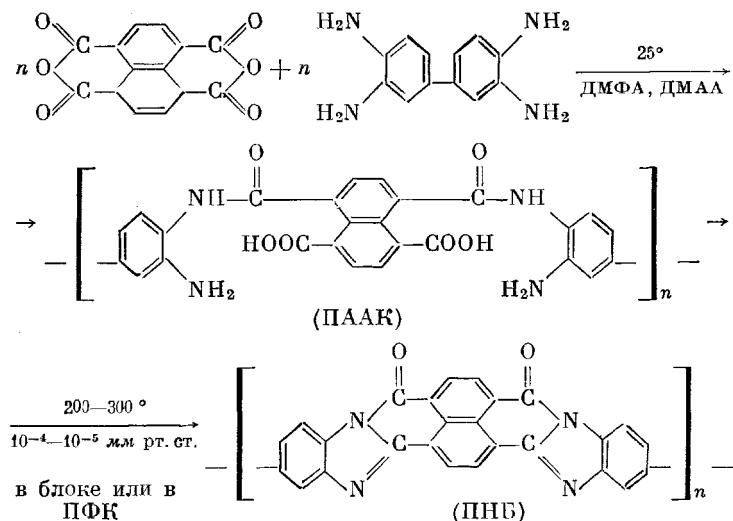
\* Нельзя проводить аналогию между общей длиной макромолекулы и длиной блока, в котором выполняется условие непрерывного сопряжения.

Эта работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств шоли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) (ПНБ). Проводится также сравнение свойств ПНБ с полиимидом, полученным независимо нами\* и несколько ранее японскими авторами [6] из бензидина и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты.

К моменту подготовки к печати первого сообщения [4], американские авторы опубликовали работу о синтезе полимеров из пиромеллитового диангидрида, а также диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов [7].

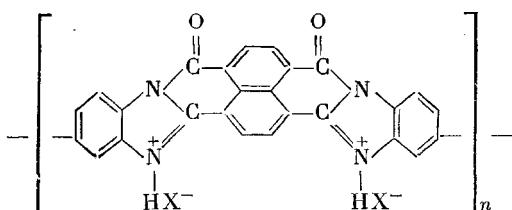
### Обсуждение результатов

При проведении первой стадии синтеза в среде диметилформамида (ДМФА) или диметилацетамида (ДМА) при 25° была выделена полиаминоамидокислота (ПААК), интрамолекулярную циклодегидратацию которой с образованием ПНБ проводили нагреванием в высоком вакууме при 200–300° или в полифосфорной кислоте (ПФК).



ПНБ был получен также из эквимолекулярных количеств диангидрида и тетраамина в ПФК при постепенном подъеме температуры от комнатной до 200°. В этом случае ПААК не выделяли, хотя ее образование при низкой температуре не вызывает сомнения.

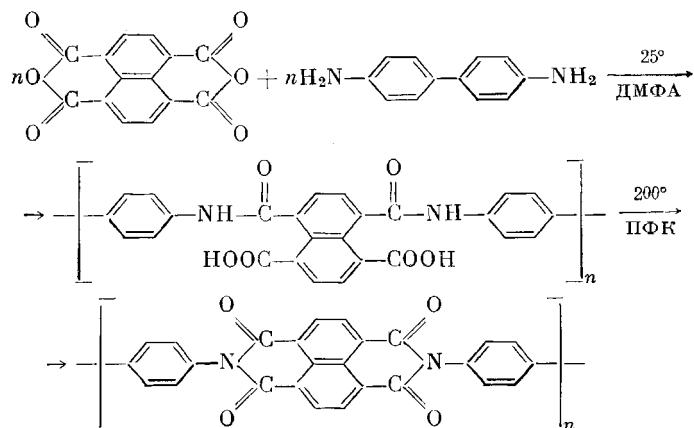
Полиаминоамидокислоты представляют собой порошки светло-коричневого цвета, растворимые в щелочных растворах, ДМФА, ДМАА, диметилсульфоксида, N-метилпирролидоне и других. Поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолы) — порошки, в зависимости от условий синтеза от темно-коричневого до черного цвета, растворялись в концентрированных серной и полифосфорной кислотах. Яркая малиновая окраска растворов полимера в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по-видимому, указывает на образование полимерного электролита



\* В этой части работы принимал участие Б. И. Западинский.

Результаты элементарного анализа ПААК и ПНБ, приведенные в табл. 1, указывают на близкое совпадение найденного и расчетного составов для ПААК и ПНБ, полученного в ПФК. Для образцов ПНБ, полученных из форполимера в ПФК и особенно в блоке, процессы циклодегидратации не заканчиваются при 200 и 300°. ПААК на стеклянной подложке образует пленку коричневого цвета, при прогреве которой в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм) при 300° образуется прочная жесткая пленка темно-красного цвета в проходящем свете и черного — в отраженном.

Поли-(нафтилен-бис-бензимиды) (ПИ) были получены двухстадийным методом из диангидрида 1,4,5,8-нафтилинтетракарбоновой кислоты и бензидина: полиамидокислоту (ПАК) получали в ДМФА при 25° и подвергали циклодегидратации в ПФК при 200°:



а также при проведении обеих стадий в ПФК при подъеме температуры от комнатной до 200°. ПИ не растворялся полностью в концентрированной серной кислоте; форполимер полностью растворялся в щелочных растворах, ДМФА, DMA и других. Форполимер, полученный при 35°, лишь частично растворялся в тех же растворителях.

Таблица 1

Элементарный состав полученных полимеров

Полимер	Условия синтеза	Найдено, %			Вычислено для звена, %		
		C	H	N	C	H	N
ПААК	ДМА, 25°	65,18	4,18	12,71	64,78	3,73	11,62
	ДМФА, 25°	65,01	4,00	12,38			
ПНБ	Обе стадии в ПФК	74,42	2,89	12,95			
	Из форполимера в ПФК	72,71	2,86	12,80	76,09	2,44	13,66
	То же в блоке	70,38	3,04	12,74			
ПАК	ДМФА, 25°	69,82	3,78	6,28	69,03	3,54	6,19
ПИ	Обе стадии в ПФК	73,50	3,07	6,78	75,00	2,88	6,73

Вискозиметрические измерения (см. рис. 1) указывают на значительно больший молекулярный вес ПНБ по сравнению с ПСС, полученными до настоящего времени обычными одностадийными методами; для последних значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , в большинстве случаев, не превышают 0,1. Особенно большое значение  $[\eta]$ , равное 1,02 ( $\eta_{уд} / c$  при  $c = 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$  равно 1,45), имеет раствор полимера, полученного в ПФК при постепенном подъеме температуры. Проведение первой стадии синтеза в ПФК создает наиболее благоприятные условия для образования высокомолекулярных продуктов, так как, во-первых, она, являясь донором

протонов, облегчает размыкание ангидридного цикла и, во-вторых, являясь мягким дегидратирующим агентом, она создает благоприятные условия для медленной интрамолекулярной циклизации в широком интервале температур. Кроме того, образование в ПФК полимеров с максимальным молекулярным весом, по-видимому, обусловлено также применением в этом случае стабильного хлоридрата ароматического тетраамина и наиболее

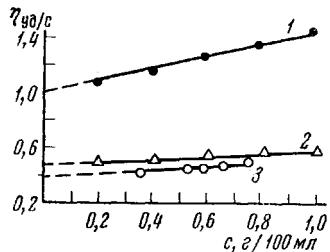


Рис. 1.

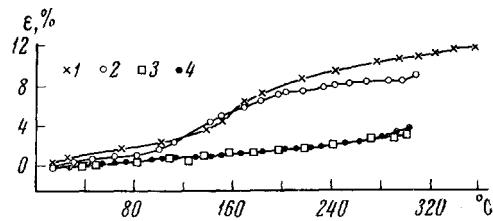


Рис. 2.

Рис. 1. Результаты измерения вязкости растворов ПНБ в 98%-ной  $H_2SO_4$  при  $25 \pm 0,05^\circ$ :

1 — образец получен из исходных мономеров в ПФК; 2 — образец получен из ПААК в ПФК; 3 — образец получен из ПААК в блоке

Рис. 2. Термомеханические кривые при постоянной нагрузке ( $4 \text{ кГ/см}^2$ ). Таблетки запрессованы при  $P = 600 \text{ кГ/см}^2$ :

1 — ПААК; 2 — ПАК; 3 — ПНБ; 4 — ПИ

точным соблюдением эквимолекулярного соотношения исходных компонентов.

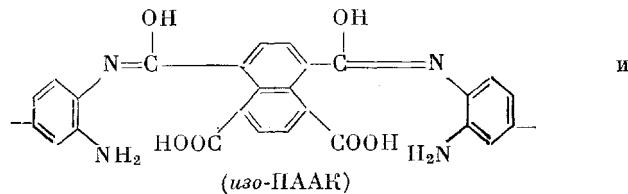
Термомеханические кривые (ТМК) (см. рис. 2) указывают на протекание процессов циклодегидратации формполимеров ПААК и ПАК в широком температурном интервале, однако максимальная скорость этого процесса проявляется в более узком интервале от 100 до 220°. ТМК конечных продуктов характерны для термостабильных полимеров с жесткой цепью.

Таблица 2

Количество неспаренных электронов и ширина сигнала ЭПР полученных полимеров

Полимер	ПААК	ПНБ	ПНЕ вакуум 350°	ПАК	ПИ
Интенсивность $e/g$ $\Delta H, \text{ э}$	$1,80 \cdot 10^{18}$ 12,5	$0,51 \cdot 10^{18}$ 6,7	$2,40 \cdot 10^{18}$ 4,0	$0,12 \cdot 10^{18}$ 11,0	$1,10 \cdot 10^{18}$ 5,0

Интересными оказались результаты исследования магнитных свойств полимеров (см. табл. 2). Поли-(нафтилен-бис-бензимидазол), как и следовало ожидать, давал характерный для полимеров с системой сопряженных связей узкий сигнал ЭПР с шириной между точками максимального наклона  $4,0 - 6,7 \text{ э}$  и интенсивностью соответствующей  $(0,51 - 2,4) \cdot 10^{18} \text{ е/г}$ . Несколько неожиданным оказался парамагнетизм формально несопряженных ПААК, ПАК и поли-(нафтилен-бис-бензимида). Можно предположить, что парамагнетизм форполимеров в сочетании с их окраской обусловлен образованием изоамидной формы и, следовательно, появлением  $\pi$ -сопряженной системы:



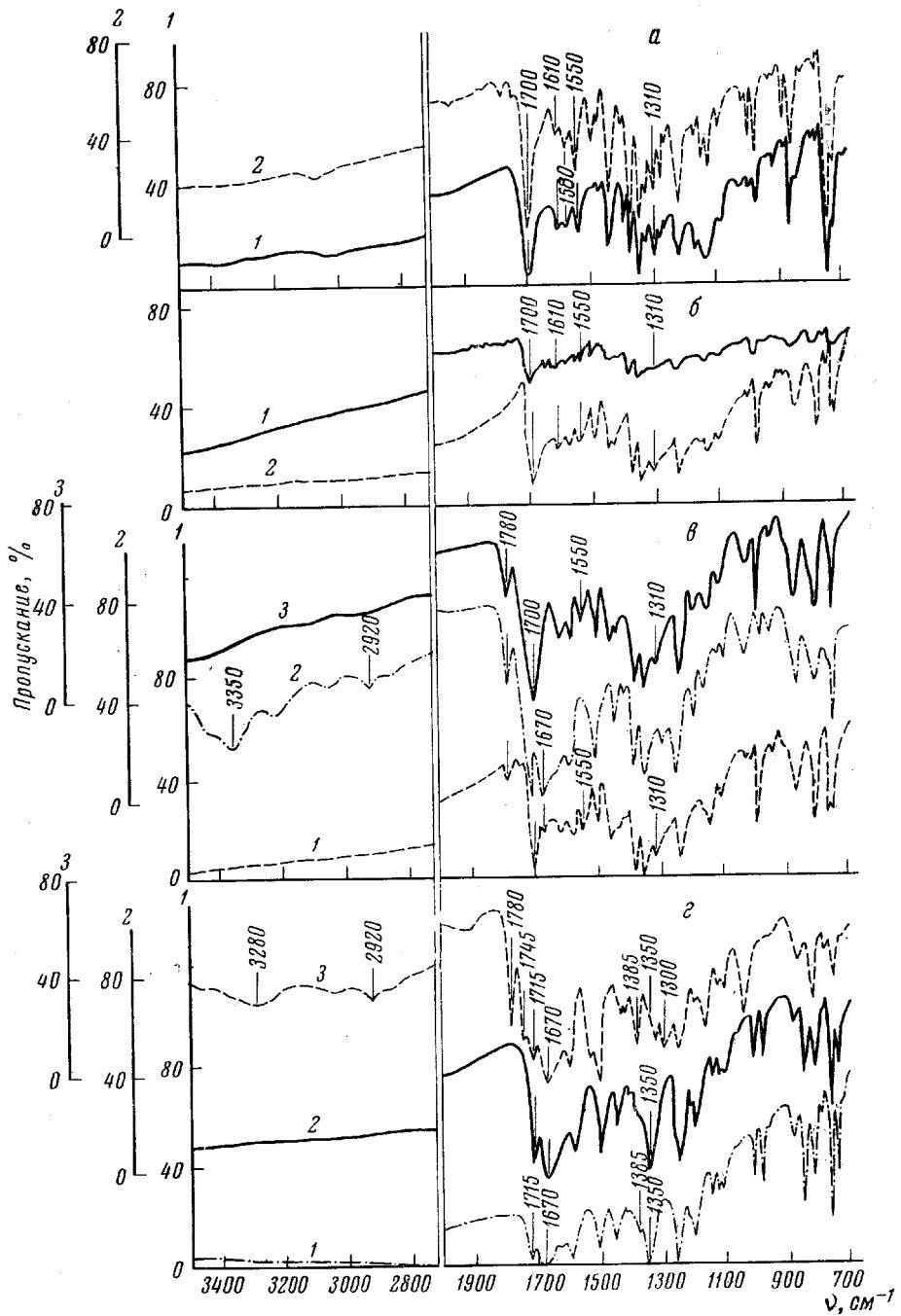
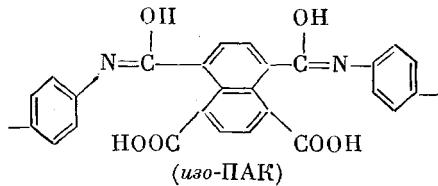
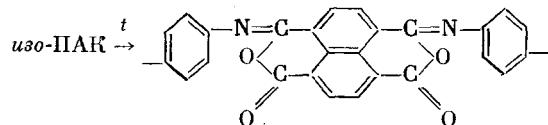


Рис. 3. ИК-спектры

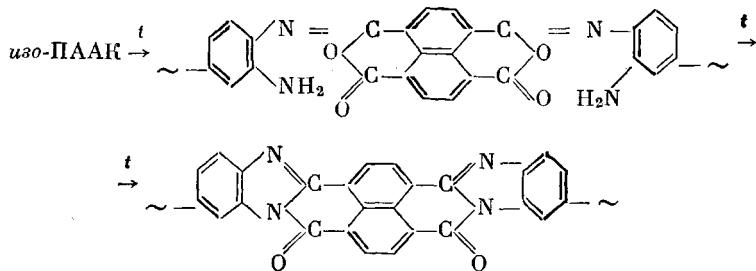
*a* — Нафтоилен-бис-бензимидазолы; транс-изомер (1) и цис-изомер (2); *б* — ПНБ получен в ПФК (1), тот же образец прогрет в вакууме при 350° (2); *в* — ПААК (2), ПНБ получен из формполимера в ПФК (1) и из формполимера в блоке (3); *г* — ПАК (3), ПИ получен в ПФК (2) и тот же образец прогрет в вакууме при 350° (1). Спектрограф UR-10; таблетки запрессованы при  $c = 2,4 \text{ мг вещества}/400 \text{ мг КВт}$



Если сделать такое допущение, то становится понятным и парамагнетизм поли-(нафтилен-бис-бензимида), имеющего блоки с закрепленной изо-структурой и непрерывной системой сопряженных связей:



Наличие изо-структуры в ПААК не должно отражаться на структуре конечного продукта:

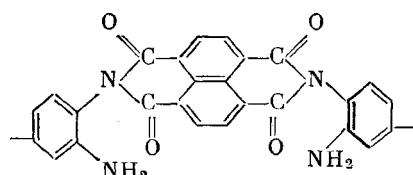


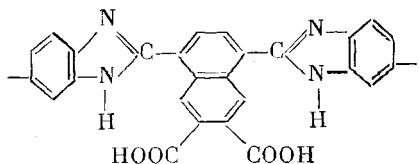
По-видимому, в парамагнетизм формполимеров значительный вклад вносит также возможность комплексообразования между донорными  $\text{NH}_2$  и акцепторными  $\text{COOH}$  группами.

Для более детального исследования структуры ПНБ были сняты и изучены их ИК-спектры, а также спектры модельных нафтилен-бис-бензимидазолов (*цис*- и *транс*-изомеров), ПИ и формполимеров ПААК и ПАК (см. рис. 3, а, б, в, и г).

Различия в ИК-спектрах *цис*- и *транс*-изомеров настолько незначительны, что на их основе трудно делать однозначные выводы о *цис*- или *транс*-структуре ПНБ. Однако, если учесть различное соотношение интенсивностей полос поглощения в области 1580 и  $1610 \text{ см}^{-1}$ , то можно предположить, что в ПНБ представлены обе структуры со значительным вкладом *транс*-структуры в случае проведения обеих стадий синтеза в ПФК и значительным вкладом *цис*-структуры при раздельном проведении двух стадий.

Если для ПИ возможен лишь один тип незавершенной структуры (ПААК), то для ПНБ возможны три типа незавершенной структуры: ПААК, а также





Наличие лишь одной полосы поглощения в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , характерной для  $\text{C}=\text{O}$ -колебаний третичных амидов в конденсированных циклах (здесь и далее [8]), и отсутствие других полос карбонильного колебания указывает на практическую завершенность циклодегидратации и высокий молекулярный вес при проведении синтеза в ПФК. При переходе от ПААК к конечному продукту появляются полосы поглощения в области  $1550 \text{ см}^{-1}$ , характерные для сопряженной связи  $>\text{C}=\text{N}-$  в цикле, полосы  $1310 \text{ см}^{-1}$  — для третичного атома азота; исчезают полосы поглощения, характерные для  $\text{OH}$  карбоксильных групп, групп  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_2$  в области призмы из  $\text{LiF}$ , полосы поглощения в области  $1780$  и  $1670 \text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний  $\text{C}=\text{O}$ -карбоксильной и имидной групп. При раздельном проведении второй стадии в ПФК и особенно при циклодегидратации в блоке интенсивность этих полос сильно уменьшается, но их полного исчезновения не происходит, что указывает на некоторую незавершенность структуры макромолекул, полученных таким методом. В этом отношении полосы поглощения в области призмы из  $\text{LiF}$  из-за их большей диффузности менее показательны.

Наличие группы  $>\text{C}=\text{N}-$ , характерной для изоамида структуры ПААК, ПАК и ПН, можно было бы идентифицировать по поглощению в области  $1670 \text{ см}^{-1}$ . Действительно, для систем с открытой цепью поглощение  $>\text{C}=\text{N}-$  имеет место в области  $1690 - 1640 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, при переходе от ПААК к ПНБ эта полоса поглощения исчезает, а вместо нее появляется полоса поглощения в области  $1550 \text{ см}^{-1}$ , характерная для группы  $>\text{C}=\text{N}-$  в цикле. Тем не менее, однозначное отнесение этой полосы за счет групп  $>\text{C}=\text{N}-$  в полимерах, в которых имеются, кроме того, ароматические циклы, амидные и имидные группы, карбоксильные группы при ароматическом цикле, вряд ли правомочно. Скорее всего полоса поглощения  $1670 \text{ см}^{-1}$  является результирующей колебаний нескольких групп. Переход к структуре полимида четко наблюдается по изменению характера спектра: резко уменьшается интенсивность полос поглощения в области  $1300$  и  $1385 \text{ см}^{-1}$ , характерных для групп  $\text{COOH}$ . Кроме того, исчезают полосы поглощения в области  $1780$  и  $1745 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах ПИ появляется интенсивная полоса поглощения  $1350 \text{ см}^{-1}$ , характерная для третичного атома азота. Соотношение интенсивностей полос поглощения в области  $1670$  и  $1715 \text{ см}^{-1}$  меняется, так как, паряду с группой  $>\text{C}=\text{N}$ , появляется имидная группировка, для которой в указанных областях как раз характерны две полосы поглощения.

Несмотря на то, что для перехода от ПАК к ПИ необходимо отщепление одной молекулы воды на каждое звено полимера (в отличие от перехода ПААК в ПНБ, сопровождающегося отщеплением двух молекул воды) даже ИК-спектр полимида, прогретого в вакууме при  $350^\circ$ , указывает на неполную завершенность его структуры. Этот факт, в сочетании с данными термомеханических испытаний, свидетельствует об активирующем влиянии второй группы  $\text{NH}_2$  в ароматическом цикле на процесс циклодегидратации.

Синтез полимера из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 3,3'-динитробензидина не удалось осуществить даже при

длительном нагревании в ДМФА до 120—130° из-за сильного пассивирующего влияния группы  $\text{NO}_2$ .

Результаты исследования электрических свойств полимеров в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм) в разных температурных интервалах предварительного прогрева представлены в табл. 3. Для поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) температурная зависимость электропроводности подчиняется экспонен-

Таблица 3  
Электрические свойства полимеров

Полимер	Температура предварительного прогрева, °С	$\epsilon, \text{эв}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lg \sigma_{150^\circ}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
ПААК	150	0,38	$3,2 \cdot 10^{-4}$	-8,00
	200	0,31	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-5,50
ПНБ	200	0,47	$8,5 \cdot 10^{-1}$	-5,70
	300	0,34	$1,2 \cdot 10^{-1}$	-4,25
	400	0,32	$3,5 \cdot 10^{-1}$	-4,25
	490	0,40	$5,6 \cdot 10^{-1}$	-5,05
ПИ (обе стадии в ПФК)	190	0,22	$4,0 \cdot 10^{-2}$	-4,00
	210	0,13	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-3,40
	300	0,065	$8,0 \cdot 10^{-4}$	-3,85
	340	0,11	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-3,80
ПИ (в блоке)	210	0,36	$7,0 \cdot 10^{-2}$	-5,50
	340	0,34	$2,2 \cdot 10^{-2}$	-5,70

циальному закону при относительно низких значениях энергии активации  $\epsilon$  ( $0,32 - 0,47 \text{ эв}$ ). Повышение температуры предварительного прогрева формполимера ПААК приводит к уменьшению сопротивления за счет перехода формполимера в конечную структуру ПНБ.

Энергия активации электропроводности и сопротивление ПИ оказались близкими к тем же показателям для ПНБ, а для образца ПИ, полученного в ПФК, значения энергии активации и сопротивления оказались даже более низкими ( $\epsilon = 0,065 - 0,42 \text{ эв}$ ,  $\rho_{150^\circ} = 10^{3,4} - 10^{4,0} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Все это согласуется с высказанным выше предположением о возможности образования изо-структур ПИ, обладающей системой сопряженных связей.

Исследование стойкости полученных полимеров к термоокислительной деструкции при постоянном подъеме температуры (2 град/мин) (см. рис. 4) и при длительной выдержке при определенных температурах (см. рис. 5) указывает, во-первых, на значительно более высокую термостабильность ПНБ по сравнению с ПИ и, во-вторых, на повышение термостабильности при переходе от ПНБ, для которых вторая стадия проводилась отдельно, к тому же полимеру, синтезированному в ПФК.

В вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм) полученные полимеры обладают значительно более высокой термостабильностью и не теряют в весе при длительной выдержке при  $560^\circ$ \*

### Экспериментальная часть

Тетрахлоргидрат 3,3'-диамиnobензидина (марки х.ч.) приготовлен в ЧССР.

3,3'-Диаминобензидин получали из тетрахлоргидрата нейтрализацией раствором едкого натра и последующей двукратной перекристаллизацией из метилового спирта. Все операции проводили в токе аргона; т. пл.  $179 - 180^\circ$ .

Бензидин очищали сублимацией при  $125 - 127^\circ / 0,1 \text{ мм}$ ; т. пл.  $127^\circ$ .

Диангидрид 1,4,5,8-нафталоцислота тетракарбоновой кислоты получен из 1,4,5,8-нафталоцислоты тетракарбоновой кислоты, которая была дважды перекристаллизована из воды и затем дегидратирована при  $120 - 140^\circ$ .

Найдено, %: С 62,53; Н 1,75.  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 62,70; Н 1,51. Содержание основного вещества 99,73%.

Полиаминоамидокислота. Трехгорлую колбу, снабженную трубкой для ввода аргона и хлоркальцевой трубкой, продували в течение 20 мин. аргоном, после

\* При более высокой температуре в вакууме пока не исследованы.

чего вносили 1,43 г 3,3'-диаминобензидина, 1,79 г диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 30 мл ДМАА. Реакционную смесь тщательно перемешивали 2 часа при 25° в токе аргона. Полученный полимер высаждали в 500 мл абсолютного спирта, промывали абсолютным спиртом и сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм) при 25—30° 6—8 час. Выход полимера 2,78 г или 86% от теоретич.

Синтез в ДМФА проводили аналогичным образом. Взято 1,07 г 3,3'-диаминобензидина, 1,34 г диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 25 мл ДМФА. Получено 2,11 г полимера или 87,5% от теоретич.

Поли-(нафтоилен-*n*-бензимидазол). 1. Синтез из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и тетрагидрохлорида 3,3'-диаминонобензидина в ПФК. В трехгорлую колбу, снабжен-

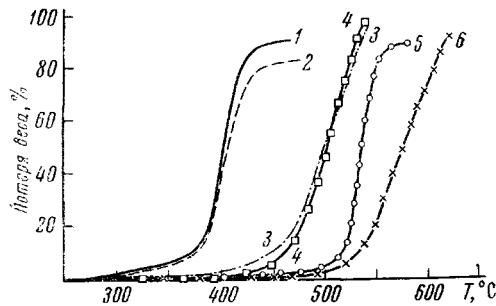


Рис. 4.

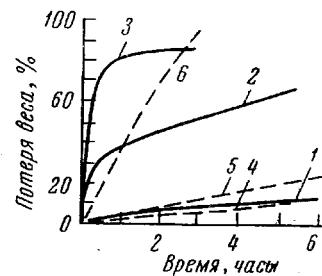


Рис. 5.

Рис. 4. Термогравиметрические кривые полимеров при постоянной скорости повышения температуры (120°/час) на воздухе:

1 — ПИ, 2 — ПИ, прогретый в вакууме при 350°; 3 и 4 — образцы ПНБ, полученные из ПААК; 5 и 6 — образцы ПНБ, полученные из исходных продуктов в ПФК

Рис. 5. Потери веса полимеров во времени на воздухе:

1,2,3 — ПИ; 4,5,6 — ПНБ; 1 — 300; 2 — 350; 3 и 4 — 400; 5 — 450; 6 — 500°

ную мешалкой, трубкой для ввода аргона и хлоркальцевой трубкой, вносили 90 г 116%-ной ПФК и после продувки аргоном (20 мин.) вносили 1,19 г тетрахлоргидрата 3,3'-диаминонобензидина. Смесь нагревали в токе аргона до 140°. После полного растворения тетрааминосоединения и прекращения выделения HCl раствор охлаждали до 20° и вносили 0,88 г диангидрида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 часа, затем медленно (8 час.) повышали температуру до 200° и при этой температуре выдерживали 8 час. Горячий раствор выливали в воду, выпавший полимер отделяли на фильтре, промывали горячей водой и растворяли в концентрированной серной кислоте. Раствор фильтровали, полимер осаждали из фильтрата водой, отделяли на фильтре и промывали водой и метанолом. Подсущенный полимер экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета, сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм) при 60° 6—8 час., а затем в высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм) 12 час. при 200°. Выход полимера 1,15 г или 85% от теоретич.

2. Синтез из полiamиноамидокислоты. а. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и хлоркальцевой трубкой, вносили 50 г 116%-ной ПФК и после продувки аргоном — 0,52 г ПААК. Смесь нагревали за 3 час. до 200° и при этой температуре выдерживали 8 час. Выделение полимера проводили, как описано выше. Выход полимера 0,37 г или 83% от теоретич.

б. 1,36 г ПААК нагревали за 8 час. в вакууме ( $10^{-2}$  мм) до 300° и при этой температуре выдерживали 4 часа. Полученный полимер растворяли в концентрированной серной кислоте. Раствор фильтровали, полимер осаждали из фильтрата водой, отделяли на фильтре и промывали горячей водой и метанолом. Подсущенный полимер экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета, сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм) при 60° 6—8 час., а затем в высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм) 12 час. при 200°. Выход полимера количественный.

в. Полученную из 20%-ного раствора ПААК в DMA методом полива на стеклянную пластинку светло-коричневую пленку нагревали в вакууме ( $10^{-2}$  мм) за 8 час. до 300° и выдерживали при этой температуре 4 часа. Пленку дополнительно прогревали в вакууме  $10^{-4}$  мм в течение 12 час.

Синтез полiamидокислоты из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и бензидина. Трехгорлую колбу, снабженную трубкой для ввода аргона, мешалкой и хлоркальцевой трубкой, продували аргоном, после чего в нее вносили 80 мл ДМФА, 0,92 г бензидина и 1,38 г диангидрида. Реакционную смесь тщательно перемешивали при 25° 3,5 часа в токе аргона \*.

\* При проведении синтеза при 35° получались две фракции ПАК — растворимая и нерастворимая в ДМФА; их ИК-спектры оказались полностью идентичными.

Полученный полимер высаждали в 400 мл абсолютного спирта, промывали абсолютным спиртом и сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм) при 25–30° в течение 6–8 час. Выход полимера 1,92 г или 83,6% от теоретич.

Поли-(нафтилен-бис-бензимид). а. Синтез из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и бензидина. Трехгорлую колбу, снабженную трубкой для ввода аргона, мешалкой и хлоркальцевой трубкой, продували аргоном, после чего в нее вносили 90 г 116%-ной ПФК, 0,92 г бензидина и 1,34 г диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре, после чего нагревали до 210° за 8 час. и выдерживали при этой температуре 8 час. Горячую смесь выливали в воду, выпавший полимер отделяли на фильтре и промывали горячей водой и метанолом. Подсущенный полимер экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета, сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм) при 60° и затем в вакууме ( $10^{-4}$  мм) в течение 12 час. при 200°. Выход полимера 1,14 г или 68% от теоретич.

б. Синтез поли-(нафтилен-бис-бензимида) из ПАК в полифосфорной кислоте и при нагревании в блоке проводили аналогично описанному для поли-(нафтилен-бис-бензимидазола).

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А. А. Дулову и Ю. В. Киссину за исследование электрических свойств и снятие ИК-спектров полимеров.

### Выводы

1. Двухстадийным методом синтезированы поли-(нафтилен-бис-бензимидазолы) и поли-(нафтилен-бис-бензимиды); проведено сравнение свойств полученных двух типов полимеров.

2. Наиболее высокомолекулярные поли-(нафтилен-бис-бензимидазолы) получены при проведении обеих стадий синтеза в полифосфорной кислоте.

3. Парамагнетизм формполимеров и поли-(нафтилен-бис-бензимида) в сочетании с их окраской указывают на возможность образования изоамидной структуры макромолекул с системой сопряженных связей.

4. Синтезированные полимеры обладают полупроводниковыми свойствами при относительно низких значениях энергии активации и сопротивления; при переходе от формполимера к поли-(нафтилен-бис-бензимидазолу) происходит уменьшение сопротивления.

5. Поли-(нафтилен-бис-бензимидазолы) обладают более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции по сравнению с поли-(нафтилен-бис-бензимидами). При длительной выдержке в вакууме полимеры не теряют в весе при 560°.

Институт химической  
физики АН СССР

Потупила в редакцию  
16 VIII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 12, 23.
2. J. J. Jones, F. W. Oehlinske, F. A. Rocheley, Chem. and Chem. Industry, 1962, 1686; Химия и технология полимеров, 1963, № 8, 30.
3. Е. Ф. Разводовский, Химия и технология полимеров, 1964, № 12, 62.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
5. Й. Ариент, Успехи химии, 34, 1909, 1965.
6. S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1756, 1965.
7. T. Davans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

### POLY-(NAPHTHOYLENE-*bis*-BENZIMIDOZOLES)

*A. A. Berlin, B. I. Ligon'kii, G. M. Shamraev, G. V. Belova*

### Summary

Thermostable polymers have been prepared by two-stage synthesis from 1,4,5,8-naphtylenetetracarboxylic acid 3,3'-diaminobenzidine and their structure, heat resistance, magnetic and electrical behaviour have been studied. The behaviour of poly-(naphthylene-*bis*-benzimidazole) and poly-(naphthylene-*bis*-benzimide) has been compared.