

7. Gulbins K., Hamann K. Angew. Chemie, 1961, B. 73, № 12, S. 434.
8. Iwakura J., Isawa S.-I., Hayano F. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 4, p. 451.
9. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтилис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 16, вып. 9, с. 1672.
10. Постникова В. А., Благонравова А. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1971, № 5, с. 74.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
30.VII.1981

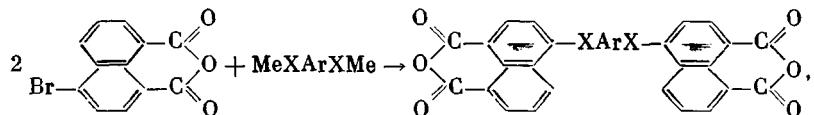
УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ бис-НАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ

*Кравченко Т. В., Двалишвили Т. И., Романова Т. А.,  
Ткачева Г. Д.*

Уменьшение жесткости макромолекул полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) способствует их перерабатываемости и улучшает свойства изделий из этих полимеров [1]. Обычно для этой цели применяют ароматические бис-(*o*-аминоарилены), содержащие шарнирные атомы или группы атомов между ароматическими ядрами. Сведения об использовании гибкоцепных аналогов диангидрида 1, 4, 5, 8-нафталин-тетракарбоновой кислоты (ДНТК) — ангидридов бис-нафталевых кислот (БН) — ограничены одношарнирными мономерами этого вида, и ПНБИ на их основе нерасторвимы [2].

В настоящей работе для синтеза ПНБИ использовали бис-нафталевые диангидриды с различным числом шарнирных группировок. Такие диангидриды получали по схеме



где X=O или S и Me=K или Na.

Конденсацию 4-бромонафталевого ангидрида с бисфенолами или бистиолами проводили при 150° в течение 6–10 ч в среде сухого ДМАА в присутствии метилата натрия или безводного поташа. Из реакционной смеси продукт выделяли водой, пересаживали из щелочного раствора минеральной кислотой, перекристаллизовывали из водного ДМАА и циклизовали при 100–120° (таблица).

Поликонденсацию БН проводили в 116%-ной полифосфорной кислоте с 3,3', 4,4'-тетраминодифениловым эфирем (ТДЭ), предварительно высушенным до отсутствия влаги. Температуру поликонденсации определяли растворимостью БН в полифосфорной кислоте. Она находилась в интервале 150–200°, длительность реакции 20 ч, концентрация образующегося полимера 5 вес.%. Полученные полимеры — темные порошки, растворимые лишь в концентрированной серной кислоте, с логарифмической вязкостью 0,36–0,45 (концентрация раствора 0,5 г полимера в 100 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 20°).

ИК-спектры полученных ПНБИ содержат полосы поглощения при 1700 см<sup>-1</sup> и в интервале 1580–1620 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$  фенантролиновых циклов полимеров.

Кроме того, спектры полимеров содержат также полосы поглощения в области 1740–1780 см<sup>-1</sup>, характерные для карбонильных групп исходных диангидридов. Присутствие в спектрах ПНБИ полос поглощения не вступивших в реакцию ангидридных групп и невысокие значения вязкостей полученных полимеров обусловлены пониженней реакционной спо-

**Свойства бис-нафталевых ангидридов и максимальные логарифмические вязкости полученных на их основе ПНБИ**

| Ar | X   | Выход, % | $T_{\text{пл}}^{\circ}$ | Элементный состав, % * |                     |                       | Характерные полосы поглощения ИК-спектров, см <sup>-1</sup> | $\eta_{\log}$ , дл/г |
|----|-----|----------|-------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|---|----------------------|
|    |     |          |                         | C                      | H                   | S                     |   |                      |
|    | -O- | 88,2 **  | 300–301                 | $\frac{71,21}{71,71}$  | $\frac{3,31}{2,79}$ | —                     | 1280 (C—O—C)  | 0,36                 |
|    | -O- | 71,6     | >320                    | $\frac{69,89}{71,71}$  | $\frac{2,64}{2,79}$ | —                     | 1280 (C—O—C)  | 0,34                 |
|    | -S- | 87,7     | 252–253                 | $\frac{67,1}{66,90}$   | $\frac{2,94}{2,80}$ | $\frac{14,90}{14,85}$ | 630 (C—S—C)   | 0,35                 |
|    | -O- | 92,6 **  | >304                    | $\frac{66,99}{67,29}$  | $\frac{3,12}{4,98}$ | $\frac{4,46}{4,98}$   | 1120–1160 и 1300–1350 ( $\text{>S=O}$ )                     | 0,45                 |
|    | -O- | 92,4     | >302                    | $\frac{73,24}{75,0}$   | $\frac{3,76}{3,38}$ | —                     | 2850–2920 (-CH <sub>2</sub> -)                              | 0,42                 |
|    | -O- | 39,0     | 293–294                 | $\frac{73,49}{75,4}$   | $\frac{3,67}{3,87}$ | —                     | 2950–2970 (-CH <sub>3</sub> )                               | 0,10                 |

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

\*\* Эти диангидриды синтезированы ранее и использованы для синтеза полиимидов [4].

собностью ангидридов нафталевых кислот в реакциях ацилирования [3]. В связи с этим для синтеза более высокомолекулярных полимеров БН частично заменяли на ДНТК. Синтез сополимеров проводили в две стадии. Сначала получали олигомер с концевыми аминогруппами конденсацией ТДЭ с БН при мольном соотношении от 1:0,10 до 1:0,50, следя по ИК-спектрам продуктов за исчезновением полос поглощения, характерных для БН. К полученным олигомерам, не содержащим ангидридных групп, прибавляли ДНТК до эквимольного соотношения ангидриды: тетрамин, и поликонденсацию продолжали при 170–180° в течение 20 ч. Полученные сополимеры имели логарифмическую вязкость 0,74–0,93. Наиболее высокомолекулярные из них обладали пленко- и волокнообразующими свойствами при сохранении высокой термостойкости. Начало температур разложения этих полимеров, по данным ТГА, на воздухе при скорости нагревания 9 град/мин находится в области 550–600°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, вып. 1, т. 48, с. 115.
2. Jedlinski Z., Gaik U., Mzyk Z., Fudal M., Kowalski B. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 559.
3. Коршак В. В., Могнолов Д. М., Танганов Б. Б., Батоцыренова А. И., Никитеев В. В., Батлаев К. Е., Изыннеев А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1209.
4. Longhan G. A., Arnold F. E. Pat. 3987003 (USA).—Опубл. в РЖХим, 1977, № 9, 9C250.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
2.VIII.1981

УДК 541.64:542.8

#### О НЕКОТОРЫХ ВАРИАНТАХ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПОЛИЭЛЕМЕНТОКСАНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОНОМЕРНЫХ ПАРОГАЗОВЫХ СИСТЕМ $\text{Э}_n\text{O}_m - \text{H}_2\text{O}$

*Сироткин О. С., Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В.*

Характерной особенностью строения полифосфатов и полиборатов, синтезируемых на различных оксидных субстратах путем термоинициируемой привитой полимеризации соответствующих мономерных оксидов (гидроксидов) из парогазовых систем  $\text{P}_4\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , является анизотропия их строения по толщине, выражаяющаяся в постепенном градиентном переходе от линейных гетероцепочных структур на поверхности [1, 2] ко все более сплошным (за счет диффузионных процессов) структурам по мере приближения к материалу субстратов вплоть до интегрального перехода в структуру этих материалов.

Такая особенность в ряде случаев с успехом может быть использована на практике в процессах соединения различных неорганических материалов, герметизации стыков между ними, получения композиционных материалов на основе приведенных в контакт дисперсных систем и т. п. [3, 4]. В то же время для линейных полифосфатов и полиборатов характерна недостаточно высокая устойчивость к гидролитическому воздействию, в связи с чем их присутствие в поверхностных слоях синтезируемых продуктов нежелательно при использовании последних в качестве покрытий различного назначения.

В подобных случаях получение бор- и фосфорсодержащих полиэлементоксанов с улучшенными характеристиками возможно путем реализации различных вариантов их газофазного синтеза.