

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 1

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ бис-(НАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА), СОДЕРЖАЩЕГО ПРОСТЫЕ ЭФИРНЫЕ СВЯЗИ

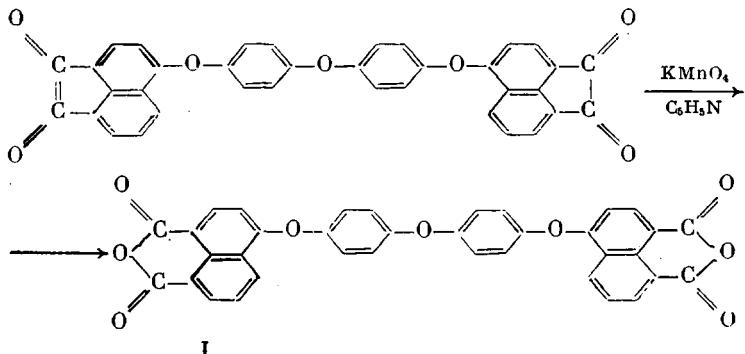
[Коршак В. В.], Рusanов А. Л., Берлин А. М.,

Едлинский З., Миронов Г. С., Плахтинский В. В.,
Булычева Е. Г.

С целью улучшения перерабатываемости полинафтоиленбензимидазолов предпринята попытка увеличения количества простых эфирных связей в элементарных звеньях этих полимеров. Для этого окислением соответствующего бис-аценафтенхиона синтезирован не описанный ранее диангидрид с тремя простыми эфирными связями — диангидрид 4,4(окси-бис-(*n*-фениленокси))динафталин-1,8,1',8'-тетракарбоновой кислоты — и его взаимодействием с бис-(*o*-фенилендиамины) в условиях высокотемпературной каталитической поликлинизации в фенольных растворителях получены полинафтоиленбензимидазолы, которые могут быть успешно переработаны в изделия методом прессования.

Ранее [1, 2] был осуществлен синтез бис-(нафталевых ангидридов), содержащих по две простые эфирные связи в молекулах, а также полинафтоиленбензимидазолов на основе этих диангидридов и ряда бис-(*o*-фенилендиаминов). Наличие в макромолекулах полинафтоиленбензимидазолов простых эфирных связей определило растворимость их не только в сильных кислотах, но и в фенольных растворителях и, следовательно, улучшенную перерабатываемость этих полимеров в изделия. С целью дальнейшего улучшения перерабатываемости полинафтоиленбензимидазолов в рамках настоящего исследования была предпринята попытка увеличения количества простых эфирных связей в элементарных звеньях этих полимеров.

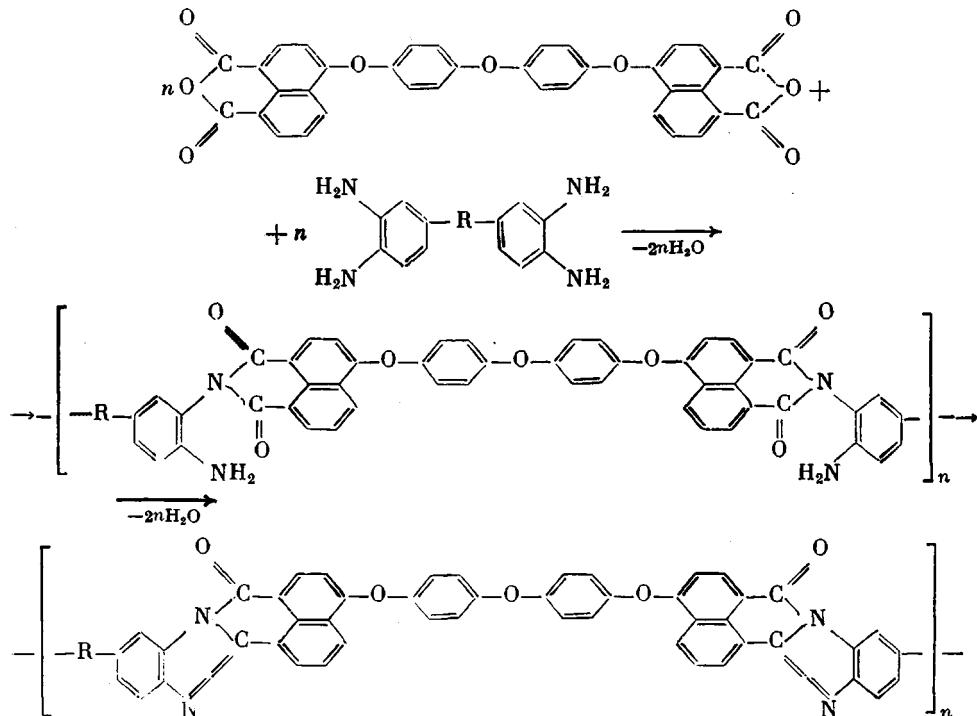
Поставленную задачу решали путем синтеза не описанного ранее бис-(нафталевого ангидрида), содержащего три простые эфирные связи, а именно диангидрида 4,4-[окси-бис-(*n*-фениленокси)]динафталин-1,8,1',8'-тетракарбоновой кислоты (I), и взаимодействие его с ранее [2] использованными бис-(*o*-фенилендиамины). Для получения указанного ангидрида был использован не встречающийся применительно к синтезу бис-(нафталевых ангидридов) путь, а именно окисление соответствующего бис-аценафтенхиона, протекающее в соответствии со схемой



Строение синтезированного диангидрида I было подтверждено данны-

ми элементного анализа и ИК-спектроскопии. В частности, в ИК-спектре диангидрида отсутствуют максимумы поглощения в области 1670 см^{-1} , характерные для C=O аценафтеновой группировки, и содержатся максимумы поглощения в областях 1730 и 1770 см^{-1} , характерные для C=O нафталевого ангидрида [2].

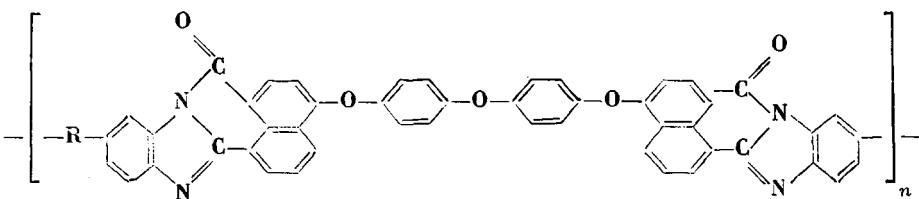
Взаимодействие синтезированного *bis*-(нафталевого ангидрида) I с *bis*-(*o*-фенилендиаминами)- $3,3',4,4'$ -тетрааминодифенилоксидом, $3,3',4,4'$ -тетрааминодифенилметаном и $3,3'$ -диаминобензидином протекало в соответствии со схемой



($\text{R}=-, -\text{O}-, -\text{CH}_2-$) в условиях разработанного ранее [3] метода высокотемпературной катализитической полициклизации в фенольных растворителях. Все реакции синтеза полинафтоиленбензимидазолов протекали от начала до конца в гомогенных условиях и приводили к образованию полимеров с умеренными вязкостными характеристиками (таблица).

Строение синтезированных полимеров было подтверждено данными ИК-спектрального анализа; в спектрах всех полимеров содержатся мак-

Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов



Си- стема	$-\text{R}-$	$\eta_{\text{пр}}$ (H_2SO_4 , 25°)	$T_{\text{размягч}}$	Температура 10%-ной потери веса, $^\circ\text{C}$ (воздух, $\Delta T=4,5$ град/мин)	Растворимость				
					H_2SO_4	м-кре- зол	фе- нол/ /ТХЭ (1 : 3)	ДМСО	N-МП
II	$-\text{O}-$	0,5	320	500	p	p	p	н. р	н. р
III	$-\text{CH}_2-$	0,7	320	480	p	p	p	н. р	н. р
IV	-	0,4	340	520	p	p	p	н. р	н. р

суммы поглощения в областях 1715, 1610 и 1550 см⁻¹, характерные для группировок C=O и C=N нафтоиленбензимидазольных циклов. Отсутствие в спектрах полимеров максимумов 1720 и 1680 см⁻¹, характерных для нафтилимида C=O, свидетельствует об отсутствии в них по крайней мере в рамках чувствительности ИК-спектроскопии недоциклизованных фрагментов.

Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов, полученных на основе I, приведены в таблице. Как видно, введение дополнительного атома кислорода не приводит к улучшению растворимости полимеров, системы II–IV растворимы в кислотных и фенольных растворителях, но нерастворимы в ДМСО и N-метил-2-пирролидоне (N=МП).

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

Синтез и очистку бис-(аценафтенхинона) осуществляли в соответствии с методикой [4].

Синтез диангидрида I проводили следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, помещали 3,84 г бис-аценафтенхинона, 75 мл пиридина, 0,1 мл бромбензола, подогревали до 60° и в образовавшийся раствор прибавляли 7,85 мл 10%-ного раствора NaOH и одновременно присыпали 5,4 г KMnO₄ при перемешивании в течение 30 мин. Далее смесь выдерживали при этой температуре в течение 20 мин, добавляли 150 мл воды и отгоняли азеотроп до температуры 98°. Отфильтровывали MnO₂, тщательно промывали, подкисляли фильтраты разбавленной соляной кислотой, вышавший осадок отфильтровывали, промывали и сушили на фильтре, а затем в пистолете над P₂O₅. Выход 3,2 г (79%). Дважды церекристаллизовывали из уксусного ангидрида; т. пл. 314–315°. Найдено, %: С 72,21; 72,35; Н 3,15; 3,05. C₃₆H₁₈O₆. Вычислено, %: С 72,72; Н 3,05.

Синтез и очистку бис-(o-фенилендиаминов) проводили в соответствии с работой [5]. Синтез, выделение и очистку полинафтоиленбензимидазолов проводили в соответствии с работой [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Jedlinski Z., Gaik U., Mzyk Z., Fudal M., Kowalski B. // Polymer Preprints. 1979. V. 20 (2). P. 559.
2. Jedlinski Z., Kowalski B., Gaik U. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 552.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырханова Ф. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 68.
4. Устинов В. А., Перепечкина Е. П., Плахтинский В. В., Богданова М. Н., Болышева М. С., Миронов Г. С., Кудрявцев Г. И. А. с. 653249 СССР // Б. И. 1979. № 11.
5. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. К., Кэмбелла Т. В. М., 1976. С. 632.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
28.X.1987

NEW POLYNAPHTHOYLENEBENZIMIDAZOLES ON THE BASIS OF *bis*-(NAPHTHALIC ANHYDRIDE) CONTAINING ETHER BONDS

Korshak V. V., Rusanov A. L., Berlin A. M., Yedlinski Z..
Mironov G. S., Plakhtinskii V. V., Bulycheva Ye. G.

Summary

To improve the processing capacity of polynaphthoylene benzimidazoles an attempt to increase the number of ether bonds in the repeating units of these polymers was made. By oxidation of corresponding *bis*-acenaphthene quinone the new dianhydride containing three ether bonds – dianhydride of 4,4(*oxy-bis-(p-phenyleneoxy)*)dinaphthalene-1,8,1',8'-tetracarboxylic acid – was synthesized. Its interaction with *bis*-(o-phenylene diamines) in conditions of high-temperature catalytic polycyclization in phenol solvents resulted in formation of polynaphthoylene benzimidazoles being capable to processing into devices by moulding method.