

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПОЛИНИТРОЗАМЕЩЕНИЯ

Р.М. Кумыков, А.А. Кяров

Руслан Машевич Кумыков *

Лаборатория «Биополимеры и синтетические материалы», Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, пр. Ленина, 1в, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация, 360030

E-mail: kumukov.pga@mail.ru*

Аслан Асланбиевич Кяров

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация, 360004

Не описанные ранее растворимые полиэфирнафтоиленбензимидазолы получены взаимодействием бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов с бис-фенолами с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Осуществлен синтез и исследованы влияния вводимых «мостиковых» гибких простых эфирных, дихлорэтиленовых и карбонильных групп между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров. Улучшение плавкости и растворимости полинафтоиленбензимидазолов без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них нафтилимидных циклов в сочетании с гибкими «мостиковыми» фрагментами в макромолекулы целевых полимеров. Исходные бис(нитронафтоиленбензимидазол)арилены были получены на основе (3 или 4-нитронафталяевого ангидрида) и бис(о-фенилендиаминов), являющихся производными хлораля. В этом аспекте синтезированные нами бис(о-фенилендиамины) и бис(нитронафтоиленбензимидазол) арилены являются уникальными как по доступности сырья, так и по цене. Бис(нитронафтоиленбензимидазол)арилены были получены взаимодействием двух молей (3 или 4-нитронафталяевого ангидрида) с одним моле бис(о-фенилендиамина) в условиях высокотемпературной каталитической циклоконденсации в среде органических растворителей. Все реакции синтеза бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов протекали гомогенно и приводили к получению хорошо зациклизированных динитросоединений. В качестве сомономера бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленам при синтезе полиэфирнафтоиленбензимидазолов использовали бис-фенолы, содержащие также гибкие «мостиковые» группы между фенильными ядрами. Синтез полиэфирнафтоиленбензимидазолов осуществляли взаимодействием бис(3 или 4-нитронафтоиленбензимидазол)ариленов с бис-фенолами в мягких условиях в среде диметилсульфоксида или его смеси с толуолом при температуре 70 °С в течение 2 ч в абсолютно сухой среде. Полученные композиционные полимеры хорошо растворялись в диполярных апротонных растворителях и имели достаточно широкий интервал между температурами активной деструкции и температурами размягчения (~250-260 °С). Анализ первичных термических характеристик полученных полимеров показал, что они характеризуются сравнительно высокими температурами деструкции (510-550 °С). Полиэфирнафтоиленбензимидазолы аморфны: это обстоятельство в сочетании с содержанием в макромолекулах большого количества гибких и «шарнирных» группировок определяют их повышенную растворимость в хлорированных и фенольных растворителях. Значительная разница между температурой размягчения и температурой активной деструкции определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением. Анализ огнестойкости полимеров показал, что наибольший кислородный индекс у полимеров, где в макромолекулах содержится больше дихлорэтиленовых групп (КИ= 62), а наименьший - у полимеров с большим содержанием кислорода (КИ= 38,3).

Ключевые слова: бис(нитронафтоиленбензимидазол)арилен, полиэфирнафтоиленбензимидазол, термостойкость, огнестойкость, деструкция, плавкость, растворимость, циклизация

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES
OF POLYETHERNAFLUYLENEBENZIMIDAZOLES USING REACTION
OF NUCLEOPHILIC POLYNITRO-SUBSTITUTION**

R.M. Kumykov, A.A. Kyarov

Ruslan M. Kumykov *

Laboratory Biopolymers and Synthetic Materials, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Lenin ave., 1-v, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360030, Russia
E-mail: kumykov.pga@mail.ru*

Aslan A. Kyarov

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360004, Russia

Soluble polyethernaftoylenbenzimidazoles (PENBI) not previously described are obtained by reacting bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylenes with bisphenols using nucleophilic polynitrosubstitution reaction. The synthesis conditions and the influence of the introduced "bridge" flexible ether, dichloroethylene and carbonyl groups between the phenyl cores of the central fragments of macromolecules on the solubility, thermal and strength properties of the synthesized polymers were studied. Improving melting and solubility (PENBI) without a significant effect on the thermal and strength characteristics is achieved by introducing naphthylamide cycles into them, in combination with flexible bridging fragments into macromolecules of target polymers. The initial bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylens were obtained on the basis of (3 or 4-nitronaphthalic anhydride) and bis (o-phenylene diamines), which are derivatives of chloral. In this aspect, the bis (o-phenylenediamine) and bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylens synthesized by us are unique, both in terms of availability of raw materials and price. Bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylens were obtained by the interaction of two moles (3 or 4-nitronaphthalic anhydride) with one mole of bis (o-phenylenediamine) under conditions of high-temperature catalytic cyclocondensation in organic solvents. All reactions of the synthesis of bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylenes proceeded homogeneously and resulted in well-cyclized dinitro compounds. As a comonomer of bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylens, bis-phenols containing also flexible "bridge" groups between phenyl nuclei were used in the synthesis of polyethernaphthoylenbenzimidazoles. The synthesis of polyethernaphthoylenebenzimidazoles was carried out by the interaction of bis (3 or 4-nitronaphthylenebenzimidazole) arylens with bis-phenols under mild conditions in dimethyl sulfoxide or its mixture with toluene at a temperature of 70 °C for 2 h in an absolutely dry environment. The obtained composite polymers were well soluble in dipolar aprotic solvents and had a rather wide interval between the temperatures of active destruction and softening temperatures (~ 250-260 °C). Analysis of the primary thermal characteristics of the obtained polymers showed that they are characterized by relatively high temperatures of destruction (510-550 °C). Polyethernaphthoylenebenzimidazoles are amorphous: this fact, combined with the presence in the macromolecules of a large number of flexible and "hinged" groups, determine their increased solubility in chlorinated and phenolic solvents. The significant difference between the softening temperature and the temperature of active destruction determines the possibility of their processing into products by injection molding. An analysis of the fire resistance of polymers showed that the highest oxygen index is for polymers, where macromolecules contain more dichloroethylene groups (KI = 62), and the lowest - for polymers with a high oxygen content (OI = 38.3).

Key words: bis (nitronaphthoylenbenzimidazole) arylenes, polyethernaphthoylenbenzimidazole, heat resistance, fire resistance, destruction, melting, solubility, cyclization

Для цитирования:

Кумыков Р.М., Кяров А.А. Синтез и исследование свойств полиэфирнафтоиленбензимидазолов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 61–69

For citation:

Kumykov R.M., Kyarov A.A. Synthesis and investigation of properties of polyethernafluylenebenzimidazoles using reaction of nucleophilic polynitro-substitution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 61–69

ВВЕДЕНИЕ

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1-7], интенсивно исследуемых в связи с развитием высоких технологий, основное место занимают полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [4-6]. Выбор ПНБИ сделан из следующих соображений:

а) нафтоиленбензимидазольный цикл – один из самых устойчивых (как термически, так и гидролитически гетероциклов) [5];

б) полинафтоиленбензимидазолы на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты были успешно использованы для получения волокон с уникальным комплексом свойств [4-6].

Однако следует отметить, что ПНБИ, базирующиеся на наиболее доступных тетраминах и диангидридах ароматических дикарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, и их получают в достаточно жестких условиях, а температуры их размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия. К этим аргументам следует добавить и тот факт, что синтез этих полимеров связан и с экспериментальными трудностями – сравнительно низкой основностью большинства используемых тетрааминов и, следовательно, некоторой проблематичностью получения на их основе высокомолекулярных полимеров. Осуществление реакции с применением бис(нафталевых ангидридов) затруднено вследствие их пониженной электрофильной способности.

Логическим развитием явилось исследование возможности получения растворимых полиэфирнафтоиленбензимидазолов (ПЭНБИ) с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Для этого был синтезирован ряд бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов, содержащих различные гибкие «мостиковые» группы в центральных фрагментах этих соединений.

Синтез бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов был осуществлен взаимодействием двух молей (3 или 4-нитронафталевого ангидрида) с одним молем бис(*o*-фенилендиамина), являющегося производным хлораля, в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора [8, 9].

Использование в качестве исходных соединений при синтезе бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов тетрафункциональных соединений открывает возможность существования этих димеров в виде многочисленных структурных изомеров, определяющих высокую степень «изомерной разновидности» [5] подобных систем.

Предпочтительность образования того или иного изомера определяется соотношением R_N соседних аминогрупп в бис(*o*-фенилендиаминах) и R_E соседних карбонильных групп в диангидриде ароматической тетракарбоновой кислоты: последнее, в свою очередь, зависит от донорно-акцепторного характера «мостиковой» группы [5-9]. Изомерная разнородность этих димеров оказывает определенное влияние на некоторые свойства полимеров.

Синтез ПЭНБИ осуществлен по способу, разработанному ранее для синтеза полиэфирфталимидов и полиэфирнафтилимидов с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения [10]. Этот способ заключается во взаимодействии бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов с бис-фенолами, в условиях полного отсутствия влаги [10].

В целом, реакции полинитрозамещения быстро протекают в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных апротонных растворителей или их смеси с толуолом образуются полимеры с достаточно высокими вязкостными, термическими и прочностными характеристиками.

Так синтезированные ПЭНБИ, представляющие собой линейные жесткоцепные макромолекулы с высокой степенью циклизации, должны были бы обладать упорядоченной кристаллической структурой. Однако полученные нами рентгеноструктурные данные показывают, что все ПЭНБИ аморфны. Это, по-видимому, является следствием изомерной разновидности конечных высокомолекулярных систем «шарнирных» карбонильных и дихлорэтиленовых группировок (во всех полимерах).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

Бис(4-нитронафтоиленбензимидазол)арилены были получены согласно работам [9, 11-13]. Продукты были очищены перекристаллизацией из ДМФА. $T_{пл}$ 1,1-дихлор-2,2-бис[4(4-нитронафтоиленбензимидазолфенил)]этилена и 4,4'-бис(4-нитронафтоиленбензимидазол)бензофенона, соответственно равны: 241-242, 265-266 °С.

Синтез полимеров

Синтез полиэфирнафтоиленбензимидазолов осуществляли взаимодействием эквимольных количеств бис(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов с бис(фенолами) в среде ДМСО + толуол при температуре 70-80 °С при полном отсутствии влаги в течение 2 ч [9].

Исследование ПЭНБИ

Приведенные вязкости ПЭНБИ измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в *N*-метил-2-

пирролидоне (МП) при 25 °С с применением вискозиметра Оствальда.

ИК-спектры ПЭНБИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5-6 мк.

Термостойкость ПЭНБИ изучали методом ДТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 10% исходной массы ПЭНБИ.

Температуры размягчения ПЭНБИ определяли на приборе Цейтлина.

Кислородные индексы ПЭНБИ определяли на приборе Stanton-Rekraft.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез *бис*(нитронафтоиленбензимидазол)-ариленов осуществлен по способу, разработанному ранее для синтеза полинафтоиленбензимидазолов на основе ароилен-*бис*(нафталевых ангидридов) и *бис*(*o*-фенилендиаминов) [14, 15]. Этот способ заключается во взаимодействии двух молей (3 или 4-нитронафталевого)ангидрида с *бис*(*o*-фенилендиаминами), содержащими гибкие дихлорэтиленовые и кетонные «мостиковые» группы между фенильными ядрами в *m*-крезоле или МП при температуре 140-190 °С в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора в соответствии со следующей схемой (1):

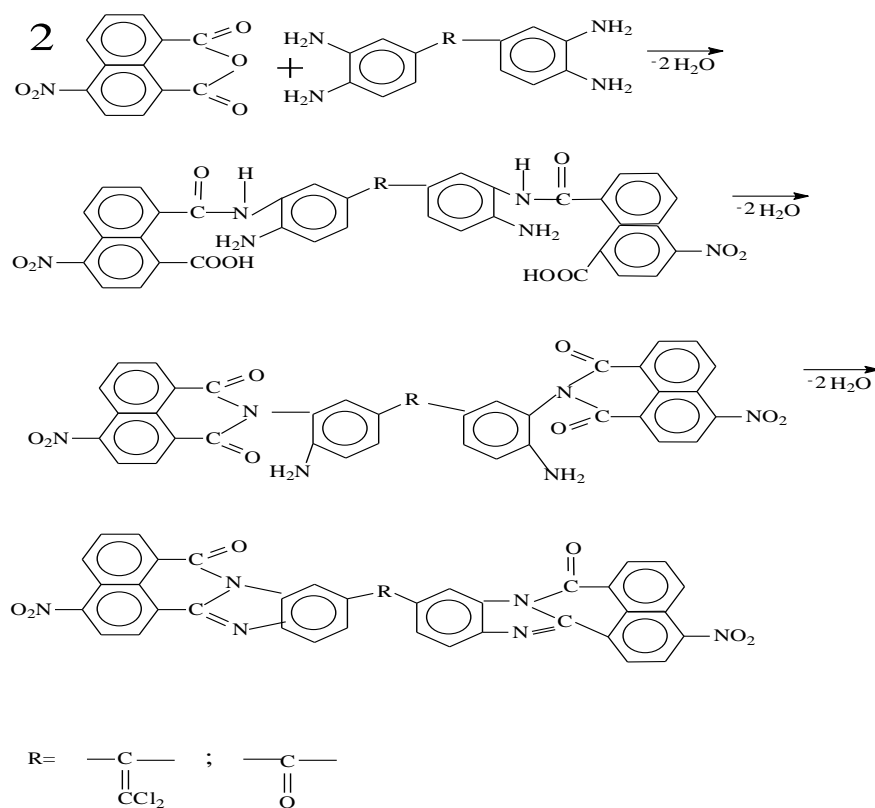


Схема 1
Scheme 1

Оптимальные условия синтеза динитросоединений были определены на основе наименее реакционноспособных мономеров и с целью распространить эти условия на получение всех остальных динитросоединений. Согласно данным работ [9, 15, 17] наименее основным, и, соответственно, обладающим наименьшей R_N амином является 3,3',4,4'-тетрааминобензофенон, который и был выбран в качестве нуклеофильного компонента в исследуемой реакции. Это позволило определить оп-

тимальные условия синтеза *бис*(4-динитронафтоиленбензимидазол)бензофенона и распространить эти условия для получения всех остальных динитросоединений. Фактором, влияющим на скорость реакции, является и скорость растворения *бис*-фенолятов; это определяет возможность образования сравнительно высокомолекулярных полимеров даже при некотором отклонении от эквимольности мономеров. Низкая скорость растворения *бис*-фенолята можно приравнять к медленному дозированию его в зону реакции.

Бис(нитронафтоиленбензимидазол)арилены, синтезированные высоко-температурной каталитической гетероциклизацией в *m*-крезоле или МП, обладают очень высокими значениями степени циклизации – $98 \pm 2\%$, то есть содержат минимальное количество «дефектных» звеньев, например, промежуточного *o*-аминоимидного строения. Так, в ИК спектрах, полученных *бис*(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов, наблюдаются интенсивные максимумы поглощения в области $1440-1475 \text{ см}^{-1}$ (дуплет) и 1600 см^{-1} , характерные для C=N связи шестичленного нафтоиленбензимидазольного цикла. В спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения в области $3200-3400 \text{ см}^{-1}$, характерные для аминогрупп промежуточных (*o*-аминофенил)нафтоиленимидных структур.

Условия синтеза и некоторые характеристики *бис*(4-нитронафтоиленбензимидазол)ариленов представлены в табл. 1.

Строение полученных *бис*(нитронафтоиленбензимидазол)ариленов подтверждены данными элементного и ИК спектрального анализов.

Синтез полиэфирнафтоиленбензимидазолов осуществляли в мягких температурных условиях ($70-80 \text{ }^\circ\text{C}$) в среде ДМСО/толуол в течение 2 ч и при полном отсутствии воды. Полученные полимеры хорошо растворялись в органических растворителях (МП, ДМФА, ДМАА, ТХЭ, ДХЭ).

Синтез ПЭНБИ осуществляли в соответствии со схемой (2):

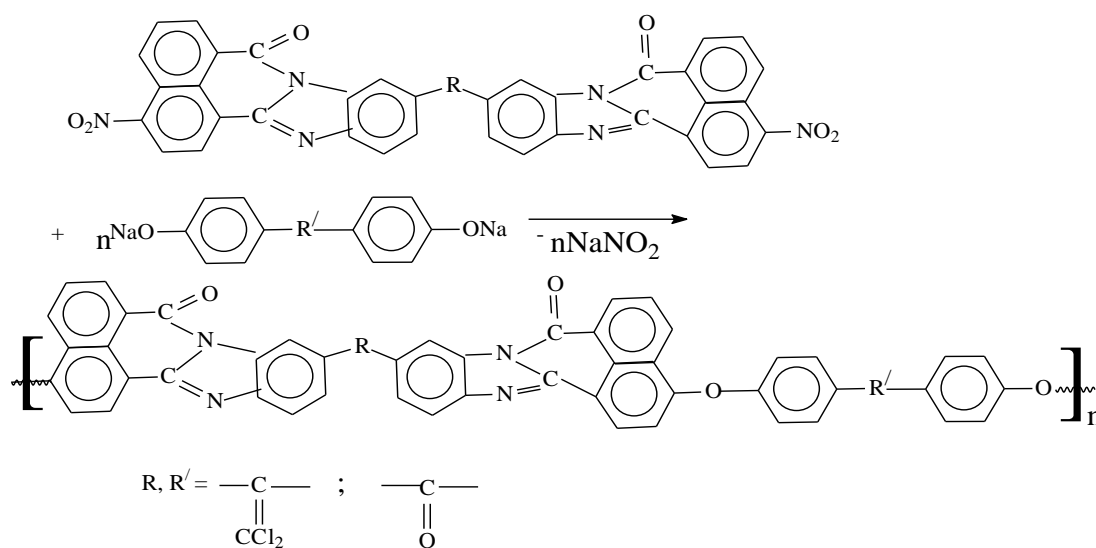


Схема 2
Scheme 2

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики *бис*(4-нитронафтоиленбензимидазол)ариленов общей формулы:

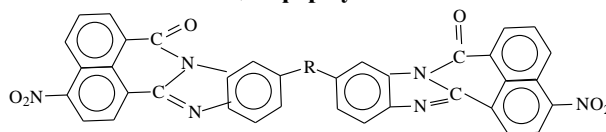
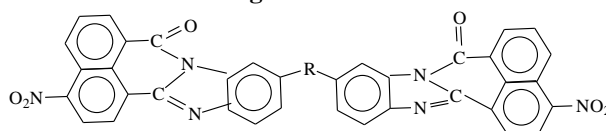


Table 1. The synthesis conditions and some characteristics of bis (4 nitronaphthoylebenzimidazole) arylenes of the general formula:

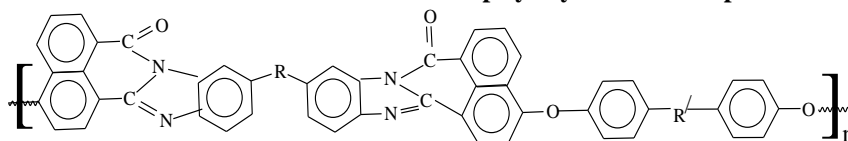


№ п/п	-R-	Условия синтеза			Выход, %	Тпл., $^\circ\text{C}$
		Растворитель	Т, $^\circ\text{C}$	Время, ч		
1	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	N-МП	175	2	90	241-242
2	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	N-МП	175	2	87	265-266

Оптимальные условия синтеза подобных полиэфиргетероариленов с применением реакций нуклеофильного полинитрозамещения нами были определены в ранее опубликованных работах [10, 15]. Оптимальной температурой было определено $70 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность реакций 2 ч при концентрации каждого из мономеров $0,25 \text{ моль/л}$ в абсолютно сухой среде.

Условия синтеза и некоторые характеристики полученных ПЭНБИ приведены в табл. 2.

Условия синтеза и некоторые характеристики полученных ПЭНБИ общей формулы (см. ниже)
 Table 2. Synthesis conditions and some characteristics obtained polyvinyl chloride compounds of the general formula:



-R-	-R'-	Растворитель	Т _{реак.} , °С	Время, ч	η _{прив.} , дл/г, N-МП, 25°С	Т _{разм.} , °С	Т _{дестр.} , °С	КИ, %
-C- CCl ₂	-C- CCl ₂	ДМСО/толуол	70	2	0,92	250	510	62
-C- CCl ₂	-C- O	ДМСО/толуол	70	2	0,78	263	520	45,3
-C- O	-C- CCl ₂	ДМСО/толуол	70	2	0,76	260	520	44,7
-C- O	-C- O	ДМСО/толуол	70	2	0,71	295	550	38,3

Строения синтезированных ПЭНБИ были подтверждены данными элементного и ИК спектрального анализом. Так в ИК-спектрах полимеров (рис. 1) наблюдаются интенсивные максимумы поглощения в области 1440-1475 см⁻¹ (дуплет) и 1600 см⁻¹, характерные для C=N связи шестичленного нафтоилбензимидазольного цикла. В полимерах содержащих дихлорэтиленовые и кетонные группировки наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 980 см⁻¹, относящихся к 1,1-дихлорэтиленовым группировкам и поглощения в области 1660 см⁻¹, соответствующего диарилкетонной группе. Во всех спектрах полимеров появляются максимумы поглощения в области 1250 см⁻¹, характерных для C-O-C в диарилэфирах.

Полученные полимеры хорошо растворялись в амидных диполярных апротонных растворителях и имели сравнительно высокие вязкостные характеристики (0,71-0,92 дл/г).

Температуры размягчения полимеров, согласно данным ТМА, составляют 250-295 °С, а температуры начала разложения (10% потери массы, согласно данным ДТГА) составляют 510-550 °С (рис. 2).

Пленки на основе полиэфирнафтоилбензимидазолов были получены поливом из растворов в смеси фенола с тетрачлорэтаном (1:3) на стеклянную подложку с последующим упариванием растворителя. Исходные прочностные характеристики полученных таким образом пленок при комнатной температуре приведены в табл. 3.

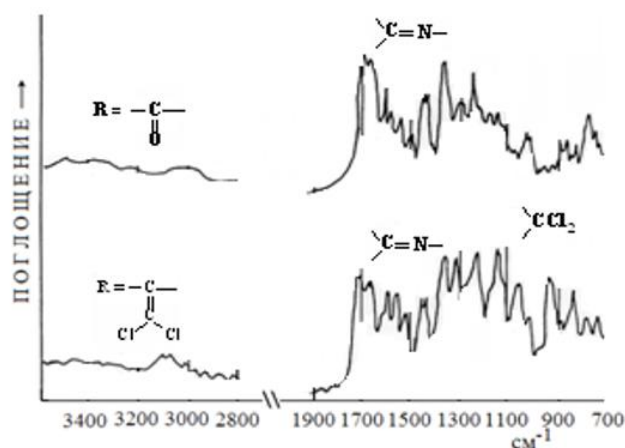
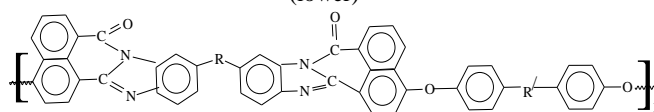


Рис. 1. ИК-спектры ПЭНБИ общей формулы (см. ниже), где R и R' = >C=O (верхний); R = >C=O, R' = >C=CCl₂ (нижний)

Fig. 1. IR spectra of PENBA of the general formula: where R and R' => C = O (upper); R => C = O, R' => C = CCl₂ (lower)



Как видно, полученные пленки характеризуются высокими значениями прочности на разрыв ($\sigma_p = 177-195$ МПа) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 21 - 27\%$). Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч при температуре 250 °С, граничащей с областью размягчения этих полимеров (~ 280 °С), не привело к существенной потере прочностных характеристик пленок (табл. 3); более того, термостарение пленок, содержащих дихлорэтиленовые группы в макромолекулах, привело к некоторому возрастанию ее разрывной прочности.

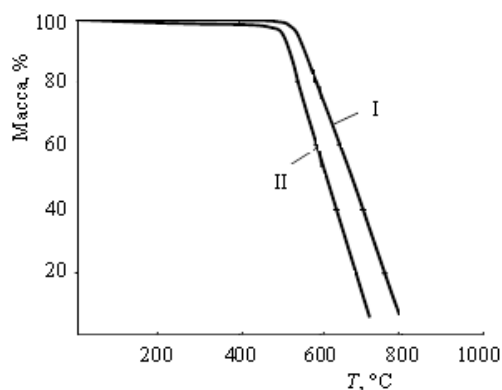
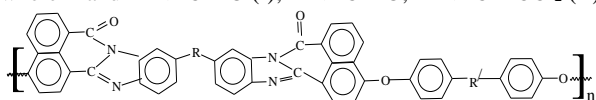


Рис. 2. Кривые динамического ТГА некоторых ПЭНБИ общей формулы (воздух, $\Delta T = 5^\circ/\text{мин}$), где R и $R' = >C=O$ (I); $R = >C=O$, $R' = >C=CCl_2$ (II)

Fig. 2 Dynamic TGA curves of PENBA (air, $DT = 5^\circ/\text{min.}$) where R and $R' = >C=O$ (I); $R = >C=O$, $R' = >C=CCl_2$ (II)



Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения (табл. 3), что может быть связано с процессами «сшивания» полимера – в частности, за счет 1,1-ди-

хлорэтиленовых группировок, а также отверждаться по двойной связи: $>C=CCl_2$. В пользу образования «сшитой» структуры свидетельствуют и рост вязкости за время выдержки под давлением, установленный методом ротационной вискозиметрии на приборе МВР-4. Таким образом, рассматриваемый полимер занимает промежуточное положение между термо- и реактопластами.

Методом ДСК было изучено термическое поведение полимеров, содержащих дихлорэтиленовые группы при температурах 25–450 °С в течение 2–5 ч. Образцы, содержащие дихлорэтиленовые фрагменты, давали интенсивный экзотермический пик с максимумом в области 250 °С, вызванный протеканием реакции «сшивки». Следует отметить, что в результате такой термообработки пленки, содержащие 1,1-дихлорэтиленовые группы, при изотермическом термостарении при температурах более 300 °С претерпевают заметные потери массы, причем выделяется при этом хлороводород, но при этом они не теряют растворимость и плавкость.

Таблица 3

Некоторые прочностные характеристики пленок ПЭНБИ

Table 3. Some strength characteristics of PENBY films

Строение полимера	Исходные прочностные характеристики при 25 °С		Прочностные характеристики после термостарения в течение 1000 ч при 250 °С	
	δ_p , МПа	ϵ_p , %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
	191	21	195	23
	177	25	179	27

Интересно отметить, что все полиэфирнафтоленбензимидазолы остаются гибкими и сохраняют высокую молекулярную массу после 120–200 ч кипячения в воде, в то время как пленки известных полиэфиргетероариленов становятся хрупкими даже при кипячении их в воде в течение 4–50 ч из-за гидролитической деструкции.

Уникальные свойства синтезированных ПЭНБИ позволяют отнести их к перспективным материалам для аэрокосмической техники и использованию этих полимеров в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, [18–21], покрытий и пленок для электронной промышленности [20–22] и вибродемпфирующего назначения [22].

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Полина Т.В., Соломатин Г.Г. Полинафтоленбензимидазолы на основе 1,1'-бис-нафтил-4,4',5,5',8,8' – гексакарбоновой кислоты. *Высокомолекулярное соед.* 1982. Т. 23. № 1. С. 42–44.

1. Korshak V.V., Rusanov A.L., Berlin A.M., Polina, T.V., Solomatin G.G. Polynaphthoylenbenzimidazoles based on 1,1'-bis-naphthyl-4,4', 5,5', 8,8' - hexacarboxylic acid. *Vysokomol. Soed.* 1982. V. 23. N 1. P. 42–44 (in Russian).

- Jedlinski Z.J. Synthesis of polynaphthylenebenzimidazoles containing ether linkages. *Macromol. Chem. Suppl.* 1984. V. 7. P. 17.
- Koumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. The novel polynaphthylimides of improved on the basis of derivatives from chloral and dichlordiphenyltrichlorethane. In: *Success in Chemistry and Biochemistry*. Ed. by: G.E. Zaikov. NY: J. Nova Science Publishers. Inc. 2009. P. 521-528.
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала. *Материаловедение*. 2008. № 2. С. 34-37.
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. 224 с.
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые ароилен-бис-(нафталевые ангидриды) и полинафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе. *Пластмассы*. 2008. № 6. С. 21-23.
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полиэфиримиды на основе диамнодихлорариленов с улучшенной перерабатываемостью в изделия. *Материаловедение*. 2008. № 6. С. 20-23.
- Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Полинафтоиленбензимидазолы на основе ароматических тетрааминов производных хлорала. *Современ. наукоемк. технол. РАЕ*. 2005. № 3. С. 35-39.
- Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Ароматические динитропроизводные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 4-14.
- Иттиев А.Б., Кумыков Р.М. Получение новых полиэфирфталимидов с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 78-84.
- Damaceanu M-D., Bruma M., Ronova A. Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthylimides). *Iran. Polymer J.* 2011. V. 20. N 1. P. 29-40.
- Taduri Rajiah, Komambur V.R. Chary, Kamaraju Sita Rama Rao, Ramiseti Negesvara Rao. Synthesis of 3-nitrophthalic acid oxidation of 1-nitronaphtholene using γ -alumina supported ceria (IV) as a catalust. *Royal Soc. Chem.* 2002. N 4. P. 210-212.
- Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Простые ароматические полиэфиримиды и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлорала. *Пластмассы*. 2008. № 3. С. 22-24.
- Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л. Ароилен-бис(нафталевые ангидриды), содержащие структурные элементы, определяющие растворимость полигетероариленов на их основе. *Соврем. наукоемк. технологии. Хим. науки. РАЕ*. 2004. № 1. С. 88-89.
- Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Растворимые, термо- и огнестойкие полиэфиргетероарилены. Изд-во Lap Lambert Academic Publishing. 2018. С. 152.
- Jouanneau J., Gonon L., Gebel G., Martin V., Mercier R. Synthesis and characterization of ionic conducting sulfonated polybenzimidazoles. *J. Polymer Sci. A.* 2010. V. 48. N 8. P. 1732-1742.
- Gulledge A.L., Bin Gu, Benicewicz B.C. A new sequence isomer of AB-polybenzimidazole for high-temperature PEM fuel cells. *J. Polymer Sci. A.* 2012. V. 50. N 2. P. 306-313.
- Jedlinski Z.J. Synthesis of polynaphthylenebenzimidazoles containing ether linkages. *Macromol. Chem. Suppl.* 1984. V. 7. P. 17.
- Koumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. The novel polynaphthylimides of improved on the basis of derivatives from chloral and dichlordiphenyltrichlorethane. In: *Success in Chemistry and Biochemistry*. Ed. by: G.E. Zaikov. NY: J. Nova Science Publishers. Inc. 2009. P. 521-528.
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. New polinaftilimidy with improved processability into products based on chloral derivatives. *Materialovedenie*. 2008. N 2. P. 34-37 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. New soluble thermo- and fire-resistant polyheteroarylenes. М.: Izd-vo RKhTU. 2007. 224 p. (in Russian).
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. New arylenes bis- (naphthalic anhydrides) and polynaphthylenebenzimidazoles with improved processability into products based on them. *Plastmassy*. 2008. N 6. P. 21-23 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. New polyetherimides based on diamino dichlor arylenes with improved processability into products. *Materialovedenie*. 2008. N 6. P. 20-23 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Polynaphthylene benzimidazoles based on aromatic tetraamines derived from chloral. *Sovremen. naukoemk. Tekhnol. RAE*. 2005. N 3. P. 35-39 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Aromatic dinitro derivatives of chloral as monomers for the synthesis of polyesters and polyheteroarylenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 4-14 (in Russian).
- Иттиев А.Б., Кумыков Р.М. Production of new polyetherphthalimides using nucleophilic polynitrosobstitution reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 78-84 (in Russian).
- Damaceanu M-D., Bruma M., Ronova A. Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthylimides). *Iran. Polymer J.* 2011. V. 20. N 1. P. 29-40.
- Taduri Rajiah, Komambur V.R. Chary, Kamaraju Sita Rama Rao, Ramiseti Negesvara Rao. Synthesis of 3-nitrophthalic acid oxidation of 1-nitronaphtholene using γ -alumina supported ceria (IV) as a catalust. *Royal Soc. Chem.* 2002. N 4. P. 210-212.
- Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Simple aromatic polyethers and polyether ketones based on dinitro derivatives of chloral. *Plastmassy*. 2008. N 3. P. 22-24 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л. Aroilene-bis (naphthalic anhydrides) containing structural elements that determine the solubility of polyheteroarylenes based on them. *Sovrem. Naukoemk. Tekhnol. Khim. nauki. RAE*. 2004. N 1. P. 88-89 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Soluble, thermo - and agnostica polyetheretherketone. Lambert Academic Publishing. 2018. 152 p. (in Russian).
- Jouanneau J., Gonon L., Gebel G., Martin V., Mercier R. Synthesis and characterization of ionic conducting sulfonated polybenzimidazoles. *J. Polymer Sci. A.* 2010. V. 48. N 8. P. 1732-1742.
- Gulledge A.L., Bin Gu, Benicewicz B.C. A new sequence isomer of AB-polybenzimidazole for high-temperature PEM fuel cells. *J. Polymer Sci. A.* 2012. V. 50. N 2. P. 306-313.

18. **Abadie M.J.M., Rusanov A.L.** Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials. *Practical Guide to Polyimides Shwbury: Rapra. England. 2007. P. 1-12.*
19. **Бужин М.И., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычѳва Е.Г., Папков В.С.** Сульфированный полинафтоиленбензимидазол и его модификация катионом щелочного металла. *ДАН.* 2014. Т. 458. № 4. С. 426-429.
20. **Бужин М.И., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычѳва Е.Г., Яблоков М.Ю., Красовский В.Г., Папков В.С.** Покрѳтия на основе сульфированного полинафтоиленбензимидазола, содержащего ионы калия, кальция и цинка. *ДАН.* 2016. Т. 471. № 4. С. 446-449.
21. **Лейкин А.Ю., Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Сазанов Ю.Н., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.** Новые бензимидазол-2-ил замещенные полибензимидазолы: синтез, свойства и гидродинамические характеристики. *Высокомол. соед.* 2009. Т. 51. № 3. С. 537-542.
22. **Лейкин А.Ю., Русанов А.Л., Бегунов Р.С., Фоменков А.И.** Синтез и свойства поли-2-(4'-оксифенил)-5-бензимидазола и протонпроводящей мембраны на его основе. *Высокомолек. соед.* 2009. Т. 51. № 7. С. 1264-1268.
18. **Abadie M.J.M., Rusanov A.L.** Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials. *Practical Guide to Polyimides Shwbury: Rapra. England. 2007. P. 1-12.*
19. **Buzin M.I., Vasilyev V.G., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Papkov V.S.** Sulfonated polynaphthoylebenzimidazole and its modification with an alkali metal cation. *DAN.* 2014. V. 458. N 4. P. 426-429 (in Russian).
20. **Buzin M.I., Vasilyev V.G., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Yablokov M.Yu., Krasovsky V.G., Papkov V.S.** Coatings based on sulfonated polynaphthoylebenzimidazole containing potassium, calcium and zinc ions. *DAN.* 2016. V. 471. N 4 P. 446-449 (in Russian).
21. **Leikin A.Yu., Okatova O.V., Ulyanova N.N., Sazanov Yu.N., Rusanov A.L., Likhachev D.Yu.** New benzimidazol-2-yl substituted polybenzimidazoles: synthesis, properties and hydrodynamic characteristics. *Vysokomol. soed.* 2009. V. 51. N 3. P. 537-542 (in Russian).
22. **Leikin A.Yu., Rusanov A.L., Begunov P.S., Fomenkov A.I.** Synthesis and properties of poly-2- (4'-oxyphenylene) - 5-benzimidazole and proton-conducting membranes based on it. *Vysokomol. soed.* 2009. V. 51. N 7. P. 1264-1268 (in Russian).

*Поступила в редакцию 07.03.2019
Принята к опубликованию 02.08.2019*

*Received 07.03.2019
Accepted 02.08.2019*