

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

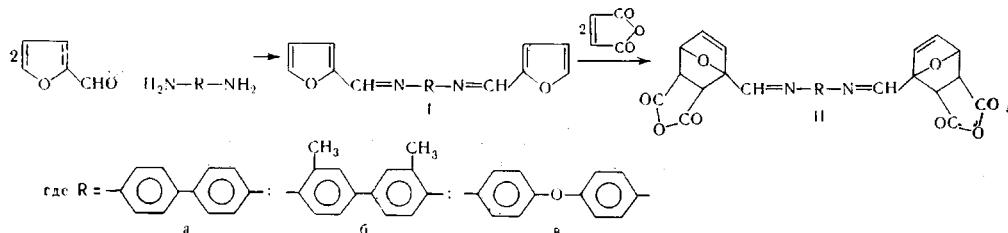
№ 5

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64

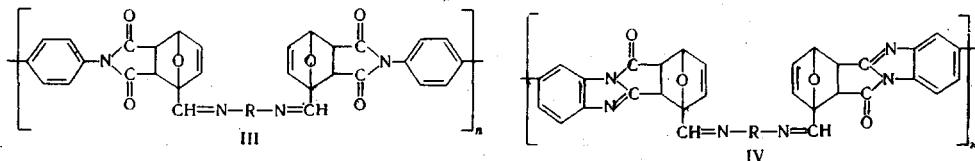
ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ бис-АДДУКТОВ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

В качестве одного из компонентов при синтезе полиимидов и полиаро-илепбензимидазолов используются диангидриды ароматических тетракарбоноевых кислот [1], выбор которых крайне ограничен. Нами разработан метод синтеза термоустойчивых полимеров на основе не описанных ранее бис-аддуктов диенового синтеза производных фурана и малеинового ангидрида. Синтез осуществляется по схеме:



Этот метод позволяет широко варьировать структуру диангидрида. Ia, b и не описанный ранее Ib получали по [2] и перекристаллизовывали из горячих растворов в бензоле (Ia, b) или циклогексане (Ib), профильтрованных через слой Al_2O_3 в атмосфере аргона. Выход 80%, анализ соответствует расчетному, т. пл. Ia 234–235° (литературные данные 231–232°), Ib – 190–191° (литературные данные 188–189°), Ib – 124–125°. Взаимодействие I с малеиновым ангидридом проводили в кипящем бензоле (Ia, b) или циклогексане (Ib); в аргоне (36 час.) (Ia, b), экстрагировали бензолом (Ib – циклогексаном) и дважды переосаждали из диметилформамида в ацетилацетон (Ib – из бензола в эфир); выход 30–35%. Структура II подтверждена ИК-спектрами (исчезновение полос 768, 884, 936 и 962 cm^{-1} , характерных для фуранового ядра в I, появление полос $\nu C=O$: 1700 и 1872 cm^{-1} , сохранение полосы $\nu C=N$: 1635 cm^{-1}) и УФ-спектрами (исчезновение максимума 365 $m\mu$, характерного для I). Кислотные числа составляют 91–100% от теоретич.

Полиимиды (III) и полиимидазолы (IV) получали при реакции II соответственно с бензидином и 3,3'-диаминонитробензидином в две стадии; первая в ДМФА (20°), вторая – в блоке (200°, $10^{-5} mm$) и без выделения



форполимера в полифосфорной кислоте (200° , 8 час.). Форполимеры растворимы в ДМФА (образуют пленки), щелочных растворах и др., полимеры — в ПФК и конц. H_2SO_4 . Приведенная вязкость 1%-ных растворов III и IV в конц. H_2SO_4 равна 0,11—0,25. Структура полимеров подтверждена ИК-спектрами (наличие в полимерах III и IV одной полосы $\nu C=1700-1710\text{ см}^{-1}$, отсутствие полос поглощения NH, NH_2 и OH-групп; спектры близки по характеру спектрам известных ароматических полиimidов и полибензимидазолов [3]) и элементарным анализом (найдено для IIIa C 72,6; H 4,32; N 8,70; для IVa C 73,1; H 4,20; N 11,2; рассчитано на звено для IIIa C 71,0; H 3,95; N 9,20; для IVa C 74,3; H 3,83; N 12,5). Полученные полимеры стабильны на воздухе до $350-450^{\circ}$.

Поступило в редакцию
10 VIII 1967

А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький,
Б. И. Западинский

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, The Report on the International Symposium on Makromolecular Chemistry, Brussels, Belgium, June, 1967.
2. R. Erhardt, Ber., 30, 2012, 1897.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., A9, 1930, 1967.

УДК 678.01:54

О ПРИРОДЕ ЦВЕТНЫХ ОКРАСОК ИОДА С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Глубокоуважаемый редактор!

Иод образует со многими высокомолекулярными соединениями, например, с крахмалом, амилозой, глюкозой, поливиниловым спиртом красные и синие окраски. Красные окраски обычно связывают с наличием иона I_3^- [1, 2], а синие — с существованием цепей иода в каналах спиралей высокомолекулярной матрицы (соединения включения [2, 3]). Однако не установлен характер взаимодействия иода с высокомолекулярными соединениями и механизм перехода одной цветной окраски в другую.

Методом ИК-спектроскопии были исследованы пленки поливинилового спирта (ПВС) толщиной $\sim 5\text{ мк}$, которые окрашивались как в парах, так и в водноспиртовых растворах иода. Красные пленки ПВС характеризуются смещением полос валентного (3330 см^{-1}) и деформационного (1435 см^{-1}) колебаний OH в коротковолновую область. Смещение достигает 90 см^{-1} для валентного колебания и 10 см^{-1} для деформационного. Одновременно частота валентного колебания CO у 1096 см^{-1} смещается на $10-14\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область (рисунок). «Кристаллическая» полоса 1144 см^{-1} при иодировании только незначительно увеличивается по интенсивности. Несколько меньшее смещение полос валентных колебаний OH наблюдается также и в чистых пленках ПВС при введении в них KI. Обработка красных пленок в спирте или парах воды вызывает переход окраски в синюю и закономерное возвращение всех частот колебаний в исходное положение.

Изменения в спектре красных пленок ПВС указывают на то, что в них иод взаимодействует (по-видимому, по дипольному механизму) с гидроксильными группами ПВС. Наоборот, при синей окраске иод не вступает в химическое соединение с высокомолекулярной матрицей ПВС, что подтверждает существование в этом случае соединений включения.