

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИАМИНОВ
С ДИФТОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*B. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова,
Н. В. Новожилова*

В связи с развитием работ по синтезу термостойких ароматических полимеров, в качестве исходных мономеров для них большое значение приобрели дихлорангидриды дикарбоновых кислот [1]. Однако в целом ряде случаев на основе дихлорангидридов не удается получить высокомолекулярные полимеры вследствие больших скоростей побочных реакций дихлорангидридов с растворителями, например диметилформамидом [2, 3], или водой [4], что обусловлено высокой реакционной способностью дихлорангидридов. Поэтому представляет интерес использование в качестве исходных мономеров для синтеза термостойких полимеров менее реакционноспособных галоидангидридов дикарбоновых кислот, например, дифторангидридов. Кроме того, изменение реакционной способности исходных мономеров может существенно сказаться на целом ряде особенностей процессов поликонденсации.

Нами исследованы закономерности полиамидирования с участием дифторангидрида изофталевой кислоты (ФАИК) в растворе и в системе жидкость — жидкость. В качестве растворителей применяли диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА), N-метил- α -пирролидон и диметилсульфоксид (ДМСО); при осуществлении процесса в системе жидкость — жидкость применяли хлороформ и воду.

Результаты опытов и их обсуждение

Оценка реакционной способности дифторангидрида. Оценку реакционной способности ФАИК с N,N'-диметиламидаами карбоновых кислот (ДМФА, ДМАА) и с ДМСО проводили термохимическим путем по методике, описанной в [5].

На примере дихлорангидридов было показано [5], что процесс растворения галоидангидридов в инертных растворителях сопровождается поглощением тепла. Химическое же взаимодействие галоидангидридов с рядом растворителей сопровождается выделением тепла, величина которого может полукачественно характеризовать реакционную способность участвующих компонентов. Найденные теплоты растворения и теплоты взаимодействия ФАИК приведены в таблице, где для сравнения представлены те же показатели для дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК).

Из таблицы видно, что теплоты взаимодействия ФАИК с N,N-диалкиламидаами и ДМСО гораздо меньше, чем в случае ХАИК: это свидетельствует о значительно меньшей активности дифторангидридов (по сравнению с дихлорангидридами) в реакции с N,N-диалкиламидаами и ДМСО.

Взаимодействие ХАИК с такими растворителями, как ДМФА, ДМСО протекает быстро (менее чем за 20 сек.) с выделением теплоты, соизмеримой с теплотой реакции ХАИК и диаминов (61,4 ккал/моль [5]). Это

позволяет сделать вывод о том, что в выбранных нами условиях степень превращения ХАИК в реакциях с указанными растворителями составляет не менее 80—90% и объясняет невозможность получения высокомолекулярного полимера на основе ХАИК в ДМСО и ДМФА.

Следует отметить, что теплоты растворения дифторангидридов и дихлорангидридов в растворителях амидного типа близки, что связано с

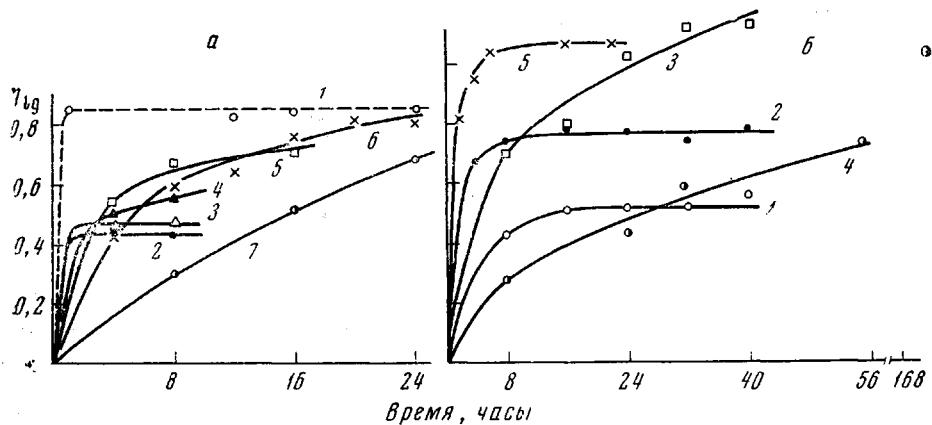


Рис. 1. Зависимость логарифмической вязкости (η_{sp}) поли-3,3'-диметил-4,4'-дифенилизофталамида от продолжительности синтеза:

a — в растворе в DMAA, концентрация исходных мономеров 0,5 моль/л: 1 — полимер получен из ХАИК; 2—7 — из ФАИК; температура: 1, 6 — 75; 2 — 135; 3 — 120; 4 — 105; 5 — 90; 7 — 45; б — в растворе в N-метил- α -пирролидоне из ФАИК при концентрации исходных мономеров (моль/л): 1 — 0,4 (90°); 2 — 1,0 (90°); 3 — 1,0 (45°); 4 — 0,9 (22°); 5 — поли- m -фениленизофталамид в присутствии CH_3COOH (22°) в растворе в ДМФА

однотипностью химического строения как дигалоидоангидридов, так и растворителей. Теплоты растворения ФАИК в растворителях амидного типа равны теплотам растворения ХАИК в растворителях иной химической природы [5] (для дихлорангидрида изофталевой кислоты теплоты растворения имеют следующие значения: в тетрагидрофуране — 4, в хлороформе — 4,15, в толуоле — 4,96 ккал/моль).

Некатализическое полiamидирование в растворе. Вследствие относительно малой химической активности дифторангидридов

Теплоты растворения и теплоты взаимодействия галоидангидридов изофталевой кислоты с DMAA, DMFA, DMSO при 25°

Тепловой эффект, ккал/моль				Тепловой эффект, ккал/моль			
Процесс	Растворитель	ФАИК	ХАИК	Процесс	Растворитель	ФАИК	ХАИК
Растворение	DMAA	-3,0	-4,0	Химическое взаимодействие	DMAA	0,7	13,4
	DMFA	-3,0	*		DMFA	<0,2	46,7
	DMSO	-3,9	*		DMSO	~0,5	50,3

* Из-за большой скорости взаимодействия измерить не удалось.

представляет интерес прежде всего выяснение возможности применения их в реакциях поликонденсации в растворе для получения высокомолекулярных полимеров. С этой целью нами был проведен ряд синтезов по получению поли-3,3'-диметил-4,4'-дифенилизофталамида из о-толидина и ФАИК в растворах в DMAA и N-метил- α -пирролидоне.

Полученные данные приведены на рис. 1. Там же для сравнения приведены результаты, полученные при синтезе того же полимера из ХАИК.

Из рис. 1 следует, что ФАИК может быть успешно применен для синтеза высокомолекулярных полимеров в растворе, однако поликонденсация в этом случае протекает медленно, особенно в области температур ниже 90°.

Таким образом, дифторангидриды наряду с меньшей активностью в реакциях с растворителями (*N,N*-диалкиламида) имеют значительно меньшую реакционную способность в реакции ацилирования аминов, что и приводит к необходимости длительного ведения синтеза.

Было замечено, что при использовании для поликонденсации ФАИК при определенных условиях происходит выпадение полимера из раствора в DMAA, в то время как применение ХАИК в этих же условиях не приводит к выпадению полимера.

Полимеры, выпавшие из раствора во время синтеза, по данным рентгеноструктурного анализа, имели значительно более упорядоченную структуру по сравнению с полимерами, находившимися в растворе до завершения синтеза.

Это находится в полном согласии с наблюдавшимися ранее [6] закономерностями при синтезе аналогичных полимеров из дихлорангидридов в растворе в DMAA.

Было отмечено, что чем выше температура реакции и большее концентрация мономеров (полимера), тем раньше происходит выпадение полимера из раствора при синтезе в DMAA.

Ускорение выпадения полимера из раствора с повышением температуры является несколько неожиданным. Однако в случае DMAA это связано со спецификой среды полимер — растворитель; так, растворимость поли-*m*-фениленизофталамида в DMAA также уменьшается с повышением температуры. Нагревание, например, 18%-ного гомогенного раствора поли-*m*-фениленизофталамида в DMAA от 40 до 80° в течение 30 мин. приводит к выпадению полимера из раствора.

Ускорение выпадения полимера с увеличением концентрации мономеров (полимера) наблюдалось для аналогичных систем ранее [6] и находится в полном согласии с выводом Флори [7] об увеличении упорядоченности в растворах полимеров с увеличением концентрации.

Для поликонденсации в DMAA нами было установлено, что каждой температуре соответствует определенная «предельная» концентрация исходных мономеров, при которой полимер еще находится в растворе и к моменту завершения синтеза имеет максимальный в этих условиях молекулярный вес. Эта зависимость графически представлена на рис. 2. От концентрации исходных компонентов, применяемых для синтеза, и от температуры синтеза зависит также структура полимера, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, приведенные на рис. 3.

Сравнивая данные рис. 2 и 3, можно видеть, что выпадению полимера предшествует упорядочение его структуры, причем упорядоченность возрастает с ростом концентрации и температуры.

Таким образом, при синтезе плохо растворимых полимеров в растворе упорядочение с последующей кристаллизацией может приводить к выпадению полимера; рост макромолекулы при этом прекращается. В данном случае упорядочение (кристаллизацию) можно рассматривать как один из видов процессов прекращения роста (обрыв) цепи. Это видно также из ки-

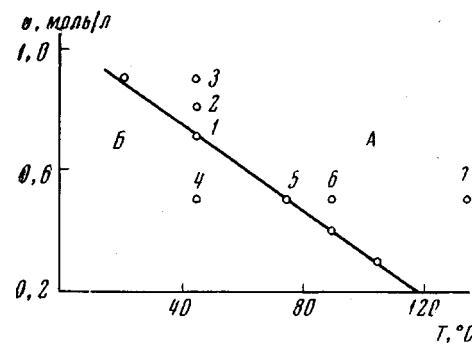


Рис. 2. Зависимость «предельной» концентрации мономеров от температуры синтеза. Цифрами обозначены точки, для которых сняты рентгенограммы, приведенные на рис. 3

A — область выпадения полимера, B — область гомогенных растворов

нетических кривых рис. 1: в тех случаях, когда происходит выпадение полимера, кинетические кривые имеют резкие перегибы (торможение).

Как показано в таблице, взаимодействие ДМФА с ФАИК происходит значительно медленнее, чем с ХАИК. По-видимому, принципиально возможен синтез высокомолекулярного полимера в растворе в ДМФА и в других активных по отношению к дихлорангидридам растворителях (ДМСО, пирролидон), если в качестве исходного мономера использовать дифторангид-

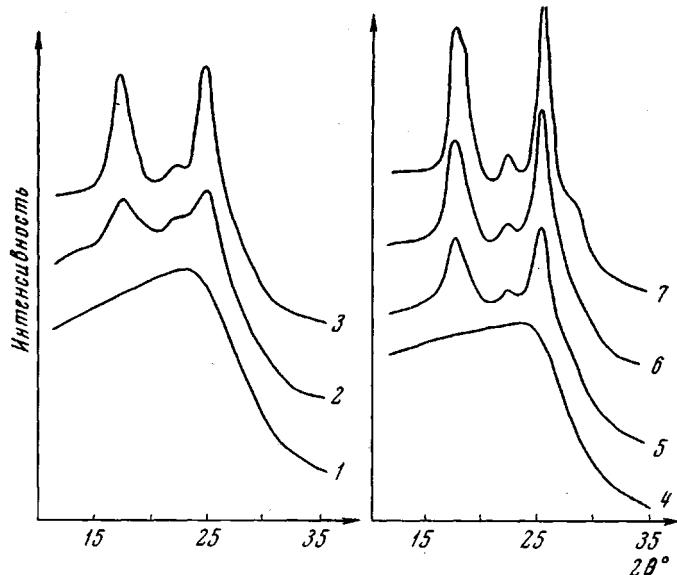


Рис. 3. Рентгенограммы поли-3,3'-диметил-4,4'-дифенилизофталамида (см. рис. 2). Концентрация исходных мономеров (моль/л):

1 — 0,7; 2 — 0,8; 3 — 0,9; 4—7 — 0,5. Температура синтеза: 1—4 — 45;
5 — 75; 6 — 90; 7 — 135°

рид. Нами был осуществлен синтез поли-3,3'-диметил-4,4'-дифенилизофталамида из ФАИК, а также для сравнения из ХАИК в ДМФА. Логарифмическая вязкость полимера, полученного из ФАИК, составляла 0,36, а из ХАИК — 0,12.

Из этих данных следует, что для синтезов в ДМФА вследствие меньшей скорости побочных процессов дифторангидриды имеют преимущество в сравнении с дихлорангидридами. Однако несмотря на это, полученный на основе ФАИК полимер имеет относительно низкий молекулярный вес (вязкость). Это может быть объяснено тем, что вследствие очень низкой скорости основной реакции скорость побочных процессов (взаимодействие с ДМФА) становится соизмеримой с ней, что приводит к понижению молекулярного веса. По-видимому, катализ основной реакции (без ускорения побочных процессов) привел бы к значительному увеличению молекулярного веса полимеров.

К а т а л и ч е с к о е п о л и а м и д и р о в а н и е в р а с т в о р о . Для проверки предположения о возможности получения высокомолекулярного полимера при катализе основной реакции нами был поставлен ряд синтезов с участием катализаторов. Известно [8], что активными катализаторами реакции ацилирования аминов галоидангидридами в растворе в бензоле являются карбоновые кислоты. Однако данных по катализу указанной реакции (особенно реакции полиамидирования) карбоновыми кислотами в растворителях амидного типа (ДМАА, ДМФА) и ДМСО, резко отличающихся по химической природе и строению от бензола, в литературе нет.

Проведенные опыты показали, что карбоновые кислоты сильно уско-

ряют основную реакцию и позволяют получить при использовании ФАИК высокомолекулярный полимер даже в среде ДМФА и ДМСО. Реакция в этом случае протекает значительно быстрее некатализитической и заканчивается практически через 6 час., о чем свидетельствуют результаты по получению поли-*m*-фенилизофтalamида, приведенные на рис. 1, б (кривая 5). В качестве катализатора была использована ледяная уксусная кислота (концентрация кислоты 1,0 моль/л, мономеров 0,5 моль/л).

Представляло интерес выяснить зависимость молекулярного веса получаемых полимеров от концентрации катализатора в реакционной смеси. С этой целью нами была исследована зависимость логарифмической вязкости поли-3,3'-диметил-4,4'-difенилизофтalamида и поли-*m*-фенилизофтalamида от концентрации уксусной кислоты в среде ДМФА и ДМСО (концентрация мономеров составляла 0,5 моль/л). Результаты исследований приведены на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что увеличение концентрации катализатора в реакционной смеси до определенного предела (в случае применения ФАИК) приводит к повышению молекулярного веса полимера, что связано с увеличением скорости реакции полiamидирования.

Оптимальной является концентрация катализатора примерно 1,0 моль/л (~ 5 об. % по отношению к объему растворителя). При дальнейшем увеличении концентрации катализатора в реакционной смеси начинается постепенное понижение молекулярного веса полимера, которое может быть связано с двумя причинами.

Во-первых, помимо молекулярного соединения амина с кислотой, которое реагирует примерно с такой же скоростью, как и свободное основание [9], по мере увеличения концентрации уксусной кислоты в растворителе в заметной мере начинает образовываться неактивная ионная соль [10] строения $[\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_3^+] \text{OOCCH}_3$, что приводит к нарушению эквимольного соотношения функциональных групп мономеров и понижению молекулярного веса полимера. Это может быть подтверждено тем фактом, что применение в качестве катализаторов сильных карбоновых кислот (например, трихлоруксусной в тех же концентрациях), которые образуют с ароматическими аминами соль ионного типа [11], не приводит к получению высокомолекулярных продуктов. (Логарифмическая вязкость поли-3,3'-диметил-4,4'-difенилизофтalamида, полученного с трихлоруксусной кислотой, равна 0,23.) Во-вторых, при достижении определенной концентрации катализатора в растворе, вследствие ухудшения растворяющей способности смешанного растворителя, начинается постепенное выпадение полимера из раствора при синтезе, что также приводит к понижению молекулярного веса.

Следует отметить, что в качестве катализаторов реакции полiamидирования можно применять различные карбоновые кислоты, как одноосновные, так и двухосновные. Так, логарифмическая вязкость полимера, полученного из *o*-толидина и ФАИК с добавками различных кислот в среде ДМФА, составляла: сmonoхлоруксусной кислотой — 1,20, с бензойной — 1,40, с себациновой — 1,46, с изофталевой — 1,22 (без добавки кислоты в тех же условиях $\eta_{lg} = 0,36$).

Из рис. 4 следует (кривая 4), что в среде ДМФА даже катализ реакции

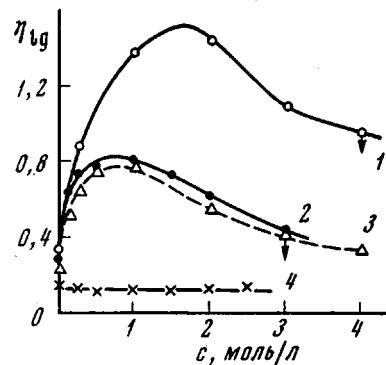


Рис. 4. Зависимость логарифмической вязкости полимеров от концентрации катализатора (CH_3COOH):
1 — поли-3,3'-диметил-4,4'-difенилизофтalamид из ФАИК; 2 — из ФАИК; 3 — из ФАИК в ДМСО; 4 — из ХАИК. Стрелками отмечены точки, начиная с которых при увеличении концентрации катализатора происходит выпадение полимера из раствора

полиамидирования не приводит в случае использования ХАИК к получению высокомолекулярного продукта.

Все сказанное выше о катализитическом процессе в среде ДМФА в равной мере относится к другому не менее важному растворителю — ДМСО.

Известно [12], что хлорангидриды кислот энергично реагируют с ДМСО, о чем свидетельствуют также данные по теплостам взаимодействия, приведенные в таблице. Это взаимодействие нарушает эквимольное соотношение ХАИК и диамина в растворе, в результате чего в ДМСО образуются полимеры с очень низким молекулярным весом (логарифмическая вязкость поли-*m*-фениленизофталамида — 0,14). Замена ХАИК на ФАИК, у которого взаимодействие с ДМСО выражено значительно слабее (см. таблицу), и применение катализаторов позволяют получать высокомолекулярные

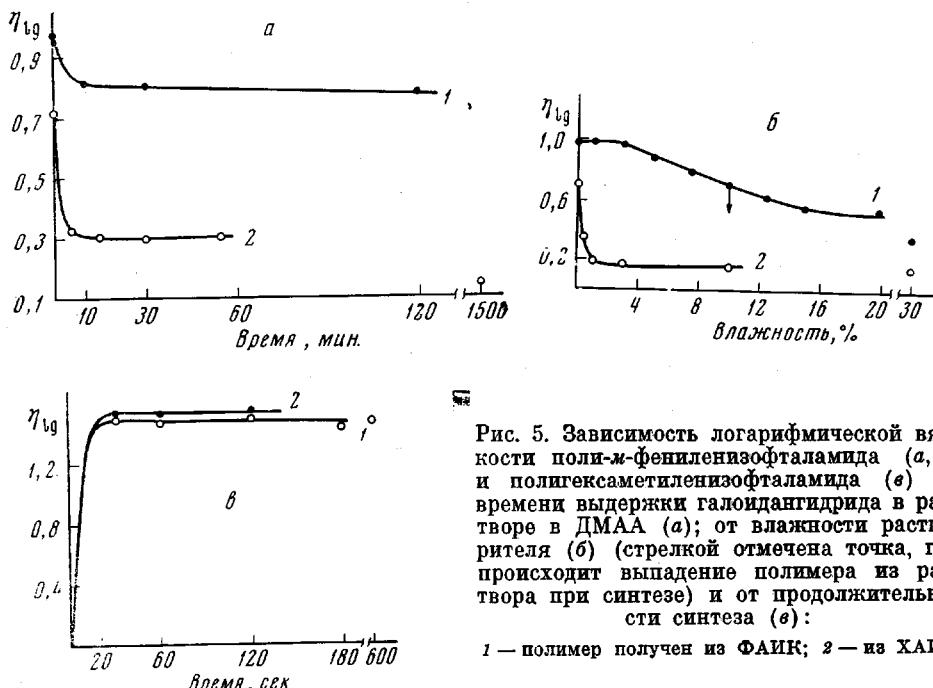


Рис. 5. Зависимость логарифмической вязкости поли-*m*-фениленизофталамида (а, б) и полигексаметиленизофталамида (в) от времени выдержки галоидангидрида в растворе в DMAA (а); от влажности растворителя (б) (стрелкой отмечена точка, где происходит выпадение полимера из раствора при синтезе) и от продолжительности синтеза (в):

1 — полимер получен из ФАИК; 2 — из ХАИК

полиамида в среде ДМСО. Характер закономерностей процессов поликонденсации в этом случае аналогичен приведенным выше для ДМФА.

Применение катализитического процесса с участием дифторангидридов позволяет также осуществить поликонденсацию с предварительным растворением в DMAA всех компонентов (жидкое дозирование). Известно [3], что на основе ХАИК высокомолекулярный полимер получается при проведении реакции полиамидирования в среде DMAA лишь в том случае, если введение ХАИК в реакционную смесь осуществляют в твердом виде. При введении раствора ХАИК в DMAA получается продукт с невысоким молекулярным весом, причем молекулярный вес тем ниже, чем больше промежуток времени от растворения ХАИК до его введения в реакцию. На рис. 5, а представлены результаты исследований по получению поли-*m*-фениленизофталамида в среде DMAA с катализатором (концентрация уксусной кислоты и мономеров — 1,0 моль/л) и предварительным растворением и выдержкой растворов галоидангидридов (ФАИК и ХАИК).

Даже при двухчасовой выдержке растворов при получении полимеров из ФАИК наблюдается относительно небольшое понижение молекулярного веса полимера (кривая 1а), в то время как в случае применения ХАИК это понижение очень резкое (кривая 2а построена по данным работы [3]). Таким образом, применение дифторангидридов дикарбоновых кислот для

полиамидирования в ДМАА позволяет осуществить поликонденсацию с предварительным растворением галоидангидрида и получить высокомолекулярный продукт.

Установлено, что одной из важных особенностей поликонденсации с участием дифторангидридов является возможность проведения процесса в среде очень влажного растворителя. На рис. 5, б представлены результаты исследований по получению поли-*m*-фениленизофталамида из ФАИК и ХАИК в среде ДМАА различной влажности (уксусная кислота — 1,0 моль/л, концентрация исходных мономеров — 0,5 моль/л).

При получении полимера из ХАИК (кривая 2) повышение влажности растворителя до 1% приводит к резкому уменьшению молекулярного веса полимера, в то время как при использовании ФАИК (кривая 1) заметное понижение молекулярного веса поли-*m*-фениленизофталамида начинается лишь при влажности растворителя около 5%. Следует отметить тот факт, что даже при содержании в ДМАА 30% воды логарифмическая вязкость полииамида, полученного из ФАИК (0,36) выше, чем для этого же полимера, полученного из ХАИК в ДМАА с содержанием воды 1% (0,18).

Это свидетельствует о значительно большей устойчивости ФАИК к гидролизу по сравнению с ХАИК и избирательном влиянии катализатора липь на реакцию полиамидирования.

На понижение молекулярного веса с увеличением влажности растворителя в случае поликонденсации с участием ФАИК оказывает влияние, вероятно, не только степень его гидролиза, но также и изменение свойств растворителя, постепенно приводящее при достижении влажности 10% к выпадению полимера из раствора во время синтеза.

Г е т е р о ф а з н о е п о л и а м и д и р о в а н и е . В литературе отсутствуют данные по применению дифторангидридов дикарбоновых кислот для синтеза полииамидов в гетерогенных системах жидкость — жидкость. С целью исследования некоторых закономерностей гетерофазного полиамидирования с участием дифторангидридов был проведен ряд синтезов по получению полигексаметилизенофталамида из ФАИК (и для сравнения из ХАИК) в системе хлороформ — вода. Концентрация мономеров составляла 0,05 моль/л; в качестве акцептора галоидводородов применяли раствор NaOH.

Результаты гетерофазного полиамидирования (рис. 5, в) оказались несколько неожиданными. В отличие от поликонденсации в растворе, где высокомолекулярный полимер из ФАИК получается лишь при определенных условиях синтеза (катализ реакции или увеличение температуры и продолжительности синтеза), которые отличаются от условий получения полимера из ХАИК, в случае гетерофазного полиамидирования условия получения высокомолекулярного полимера из ХАИК и ФАИК оказались примерно одинаковыми. Несмотря на резкое различие в реакционной способности галоидангидридов, реакция полиамидирования для обоих (рис. 5, в), протекает с очень высокой скоростью. Резкое увеличение скорости гетерофазного полиамидирования при участии ФАИК в сравнении с полиамидированием в растворе может быть объяснено, вероятно, специфическим влиянием водной фазы. Однако истинный механизм этого влияния пока не ясен.

Интересна зависимость молекулярного веса полимера от температуры гетерофазного синтеза при получении полимера из ФАИК. Так, логарифмическая вязкость полигексаметилизенофталамида, полученного в системе бензол — вода, составляет при 20° — 0,66, а при 79° — 1,25. Вместе с тем известно [13], что при применении дихлорангидридов молекулярный вес полимера, как правило, понижается при увеличении температуры.

Таким образом, дифторангидриды могут быть с успехом использованы для получения жирноароматических полииамидов методом гетерофазной поликонденсации. Логарифмическая вязкость получаемых полимеров составляет 1,2—1,6; выход — 70—80%.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. о-Толидин марки «специальный» применяли без дополнительной очистки; *m*-Фенилендиамин марки «чистый» перегоняли в вакууме, т. пл. 62,4°; гексаметилендиамин технический перегоняли в вакууме, т. пл. 40,1°; ХАИК перегоняли в вакууме, т. пл. 43,6°; ФАИК получали по методике [14], т. пл. 40,1°; NaOH марки «чистый» применяли без дополнительной очистки; ДМАА — импортный, очищали перегонкой; ДМФА технический сушили BaO и перегоняли в вакууме; ДМСО марки «чистый» перегоняли в вакууме; хлороформ технический сушили CaCl_2 и перегоняли; кислоты марки «чистая» — ледянную уксусную, трихлоруксусную, монохлоруксусную, изофтальевую и себациновую — применяли без дополнительной очистки.

Поликонденсацию в растворе проводили по описанной ранее методике [15], в необходимых случаях заменяя охлаждение обогревом и изменяя продолжительность синтеза. Обогрев осуществляли на глицериновой бане, заданную температуру синтеза поддерживали при помощи реле и контактного термометра с точностью до ($\pm 5^\circ$). За продолжительность синтеза принимали время, в течение которого реакционную смесь подвергали нагреванию, исключая перерывы, которые были примерно одинаковыми во всех синтезах.

При проведении синтезов, катализируемых кислотой, необходимое количество катализатора добавляли к раствору диамина перед введением дигалоидангидрида. Продолжительность каталитических синтезов составляла 6 час. Синтезы с предварительной выдержкой раствора галоидангидрида проводили следующим образом. Требуемую навеску ФАИК растворяли в ДМАА и выдерживали в течение нужного времени в экскаторе с CaCl_2 , после чего приливали к охлажденному до $\sim 0^\circ$ раствору диамина. Синтезы в растворе в ДМСО проводили без предварительного охлаждения 20—22°.

Гетерофазную поликонденсацию проводили с перемешиванием по известной методике [13]. Реакцию останавливали раствором HCl в количестве, необходимом для нейтрализации диамина и акцептора галоидводорода.

Выпадение полимера из раствора отмечали визуально, по помутнению реакционного сиропа. Проведение параллельных опытов показало, что в принятых нами условиях отмеченные таким образом времена выпадения удовлетворительно совпадают.

Вязкость определяли по истечении 0,5%-ных растворов полимера в серной кислоте. Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50 ИМ (фильтрованное никелем $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Выводы

1. Калориметрически оценена реакционная способность дифторангидрида изофтальевой кислоты в реакциях с N,N-диметиламидаами и диметилсульфоксидом.

2. Показана принципиальная возможность применения дифторангидридов для получения высокомолекулярных полимеров методом поликонденсации в растворе. Применение дифторангидридов и катализ основной реакции карбоновыми кислотами приводит к получению высокомолекулярных полимеров в растворителях, активных по отношению к хлорангидридам, — в диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

3. Замена дихлорангидридов на дифторангидриды позволяет значительно ослабить относительное влияние побочных процессов и проводить реакцию в условиях, не приемлемых для проведения ее с дихлорангидридами (влажный растворитель, жидкое дозирование).

4. Дифторангидриды дикарбоновых кислот могут быть успешно применены для получения высокомолекулярных жирноароматических полiamидов методом гетерофазной поликонденсации.

Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, Condensation Polymers, Interfacial and Low Temperature Methods, New-York Interscience, 1965.
2. И. Л. Куняинц, Ю. А. Чебурков, Ю. Б. Аронов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1038.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Куршаков, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.

5. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **Б10**, 407, 1968.
 6. В. М. Савинов, Г. А. Кузнецова, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **Б9**, 590, 1967.
 7. Р. Flory, Proc. Roy. Soc., **A324**, 60, 1956.
 8. Л. М. Литвиненко, Г. В. Семенюк, Н. М. Олейник, Докл. АН СССР, **176**, 1107, 1967.
 9. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. химич. ж., **26**, 621, 1960.
 10. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. химич. ж., **27**, 336, 1961.
 11. G. M. Wagstaff, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5802, 1956.
 12. А. Паркер, Успехи органической химии, изд-во «Мир», **5**, 10, 1968.
 13. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полiamиды, изд-во АН СССР, 1962, стр. 134, 145.
 14. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, А. Г. Ушакова, Ж. общ. химии, **38**, 2484, 1968.
 15. Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
-

POLYCONDENSATION OF DIAMINES WITH DIFLUORIDES OF CARBOXYLIC ACIDS

*V. S. Naumov, L. B. Sokolov, D. F. Sokolova,
N. V. Novozhilova*

Summary

Possibility to utilize difluorides of aromatic diacids as monomers for polyamidation in solution and liquid-liquid system has been explored. Replacement of dichlorides on difluorides and catalysis of the reaction enable to obtain high molecular polyamides in the solvents active to the dichlorides e.g. dimethylformamide and dimethylsulphoxide. By means of X-ray method effects of different factors of the structure of poly-3,3'-dimethyl-4,4'-diphenylisophthalamide have been studied.