

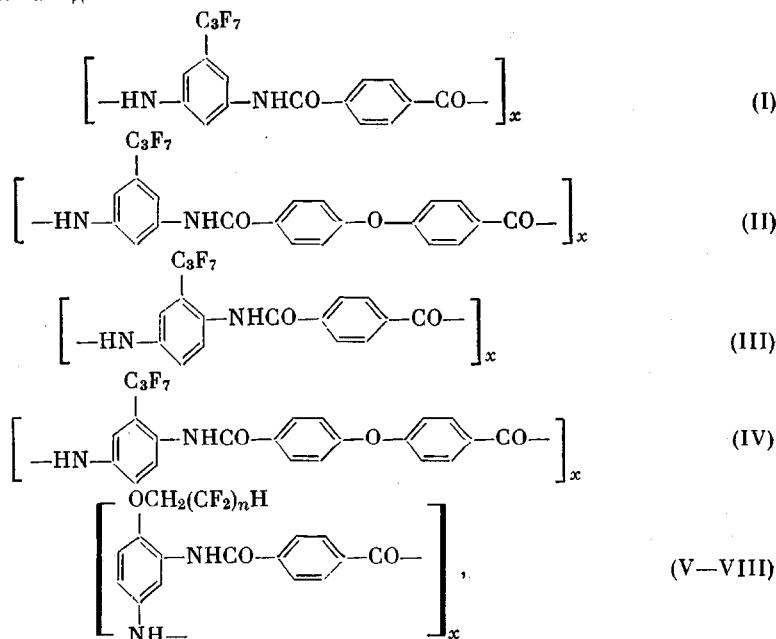
УДК 678.675:541.64

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

*Б. Ф. Маличенко, О. Н. Щипина, Н. П. Гущина,  
В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий*

Ароматические фторсодержащие полиамиды изучены мало. Введение атомов фтора в молекулу ароматического диамина (*m*-фенилендиамин, бензидин [1, 2]) приводит к получению полиамидов с малой термической и гидролитической устойчивостью по сравнению с их нефторированными аналогами. Применение ароматических перфтордикарбоновых кислот для получения полиамидов, по-видимому, не перспективно, так как такие кислоты легко теряют двуокись углерода при сравнительно низких температурах (~190–200° [3]). Вероятно, более целесообразно вводить атомы фтора в ароматические или алифатические группировки, с которыми не связаны непосредственно функциональные группы мономеров. Например, использование ди-(*n*-карбоксифенилового) эфира тетрафторгидрохинона, у которого фторированное фенильное ядро и карбоксильные группы разделены нефторированными фенильными ядрами, позволяет получить полиамиды с повышенной термической и гидролитической устойчивостью по сравнению с их нефторированными аналогами [4]. Полиамиды с повышенной растворимостью и устойчивостью к термоокислительной деструкции образуются из ароматических мономеров, фенильные ядра которых разделены двумя дифторметиленовыми группами [1, 5, 6]. Ранее на примерах полиуретанов, содержащих фторалкоксильные заместители [7, 8], было показано, что фторалкильный заместитель, связанный с молекулой мономера через атом кислорода, сообщает полимерам повышенную термическую и гидролитическую устойчивость, улучшает пленкообразующие свойства и морозоустойчивость по сравнению с нефторированными аналогами.

Представляло интерес синтезировать ароматические полиамиды, макроцели которых содержали бы фторалкильные заместители, связанные с молекулами мономеров непосредственно или через атом кислорода. Ниже приведены структурные звенья синтезированных полиамидов



где  $n = 2(V)$ ;  $4(VI)$ ;  $6(VII)$  и  $8(VIII)$ . Для сравнения в аналогичных условиях из терефталевой кислоты и *n*-амил-(2,4-диаминофенилового) эфира синтезирован полиамид IX — нефтотирированный аналог полиамида VI.

### Экспериментальная часть

**Исходные мономеры.** Дихлорангидрид терефталевой кислоты получали по известному методу, очищали перегонкой в вакууме, применяли продукт с т. пл.  $79-80^\circ$ , что соответствует литературным данным [9]. Дихлорангидрид дифенилоксид-*n*, *n'*-дикарбоновой кислоты кристаллизовали из гексана, т. пл.  $89^\circ$ , что соответствует литературным данным [10]. 1-Перфтор-*n*-пропил-3,5-фенилендиамин и 1-перфтор-*n*-пропил-2,5-фенилендиамин получали по известному способу, очищали перегонкой в вакууме и применяли продукты с т. пл.  $93-94^\circ$  и  $66-67^\circ$  соответственно, что отвечает литературным данным [11]. *a,a,o*-Тригидроперфтор-*n*-алкил-(2,4-диаминофениловые) эфиры очищали перегонкой в вакууме в токе азота и применяли вещества со следующими константами: 1,1,3-тригидроперфтор-*n*-пропил(2,4-диаминофениловый) эфир, т. кип.  $169-171^\circ / 1 \text{ мм}$ ; *n*-амил(2,4-диаминофениловый) эфир, т. кип.  $147-148^\circ / 1 \text{ мм}$ ; *n*-амил(2,4-диаминофениловый) эфир, т. пл.  $30-32^\circ$ ; 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-пентил(2,4-диаминофениловый) эфир, т. пл.  $65-67^\circ$ ; 1,1,9-тригидроперфтор-*n*- nonил(2,4-диаминофениловый) эфир, т. пл.  $94-96^\circ$ , что соответствует литературным данным [12, 13]. Хлористый литий и N-метилпирролидон очищали и обезвоживали обычными методами.

### Свойства фторсодержащих полиамидов

Полиамид	Выход, %	$[\eta]$ , дЛ/г	Потеря веса (%) после воздействия		
			нагревания	10%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4$	10%-ного $\text{NaOH}$
I	94	0,70	6,7	1,3	4,6
II	97	0,80	8,8	0,9	1,4
III	98	0,83*	16,3	1,7	1,6
IV	92	0,60	21,7	1,5	2,7
V	96	0,41	2,5	0,6	0,4
VI	92	0,20	2,4	0,7	0,3
VII	95	0,20	2,8	0,6	0,4
VIII	92	0,22	3,0	0,5	0,5
IX	92	0,58	2,4	0,7	0,5

\* В конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ$ .

**Синтез полiamидов.** В 30 мл N-метилпирролидона растворяли 0,01 моля хлористого лития и 0,01 моля соответствующего диамина, охлаждали до  $0^\circ$  и при перемешивании в один прием прибавляли 0,01 моля дихлорангидрида соответствующей кислоты. Перемешивали при  $0^\circ$  10 мин., затем при  $20^\circ$  1,5 часа. Полиамид высаждали водой, отфильтровывали, промывали до отсутствия ионов хлора в фильтрате, переносили из диметилформамида и сушили в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли в диметилформамиде при  $25^\circ$  (полимеры V—IX) или при  $20^\circ$  (полимеры I—IV). Термоустойчивость (потерю веса после нагревания образцов полимеров в течение 4 час. при 1 мм) для полимеров V—IX определяли при  $250^\circ$ , а для полимеров I—IV при  $350^\circ$ . Гидролитическую устойчивость оценивали по потере веса после кипячения навесок полiamидов в течение 6 час. с избытком 10%-ного водного едкого натра или 10%-ной водной серной кислоты. Пленки полiamидов получали испарением 15%-ных растворов полимеров в N-метилпирролидоне, пленки сушили в вакууме до постоянного веса. Строение всех полiamидов подтверждено данными элементного анализа на азот или фтор. Свойства полiamидов приведены в таблице.

### Обсуждение результатов

Для синтеза полiamидов нами была использована амидно-солевая система (N-метилпирролидон — хлористый литий), позволяющая получать при низких температурах высокомолекулярные полiamиды [14]. В таблице приведены некоторые свойства фторсодержащих полiamидов. Выходы всех полимеров после очистки достаточно велики (92—98%). Полиамиды I—IV не удалось расплавить при нагревании их до  $500^\circ$ , однако изменение окраски полимеров при  $400^\circ$  свидетельствовало об их частичной деструкции.

Присутствие в полиамидах V—IX бокового алcoxильного или фторалcoxильного заместителя в значительной степени понижает температуры плавления полиамидов. Фторсодержащие полиамиды V—VIII имеют более высокие температуры плавления ( $220$ — $290^\circ$ ), чем их нефторированный аналог IX, который плавится на  $20^\circ$  ниже. Следует отметить, что несмотря на присутствие занимающего большой объем бокового фторированного заместителя, полиамиды I—IX по данным рентгеноструктурного анализа сохраняют способность к кристаллизации.

Характеристические вязкости полиамидов I—IV близки по величине и достаточно высоки, что позволяет проводить сравнение физико-химических свойств этих полимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что перфтор-*n*-пропильный заместитель в молекуле диамина оказывает существенное влияние на термоустойчивость полиамидов. Для полиамидов I и II, у которых фторсодержащий заместитель находится в *мета*-положении к амидным группам, потеря веса после нагревания в вакууме составляет 6,7 и 8,8% соответственно, тогда как для полиамидов III и IV, у которых этот заместитель находится в *ортого*-положении к одной из амидных групп, потеря веса существенно больше и составляет 16,3 и 21,7% соответственно. Повидимому, в полиамидах III и IV перфтор-*n*-пропильная группа создает большие пространственные препятствия, чем в полиамидах I и II.

Влияние пространственных препятствий рассмотрено ранее на примерах полиуретанов из 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов. Полиуретаны из последнего диизоцианата обладали меньшей термоустойчивостью, чем полиуретаны из 2,4-толуилендиизоцианата [15]. Присутствие в молекуле дикарбоновой кислоты эфирной группировки также понижает термоустойчивость полиамидов. Весьма вероятно, что помимо пространственных факторов на термоустойчивость этих полимеров оказывает влияние и различное распределение электронной плотности на амидных группах. В остатке терефталевой кислоты каждая из карбонильных групп находится под влиянием электроноакцепторной карбонильной группы, связанной с тем же ядром в *пара*-положении. Поэтому частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы будет большим, чем в случае дифенилоксид-*n*-*n'*-дикарбоновой кислоты. В последней карбонильные группы находятся под влиянием электронодонорного эфирного кислорода, что должно понижать частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Такое распределение электронной плотности влияет на прочность связи азот — углерод и может в некоторых пределах влиять на термоустойчивость амидных группировок. Для полиуретанов термоустойчивость зависит от числа дифторметиленовых групп во фторалcoxильном заместителе [8]. Чем этих групп больше, тем термоустойчивость полиуретанов выше. Термоустойчивость полиуретанов, содержащих атомы фтора в алcoxигруппе, выше, чем термоустойчивость их нефторированных аналогов. В случае полиамидов V—IX такой четкой зависимости не наблюдается. В выбранных условиях испытаний потеря веса для всех полиамидов V—IX практически одинакова и составляет 2,4—3%.

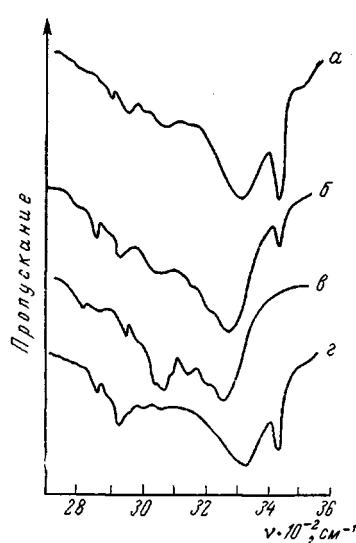
Присутствие боковых фторированных заместителей, связанных с основной цепью непосредственно или через атом кислорода, повышает устойчивость полиамидов к действию кипящих водных растворов минеральных кислот и оснований. По устойчивости к гидролизу полиамиды I—IX значительно превосходят полиамиды, синтезированные из тетрафтор-*m*-фенилендиамина или октафторбензидина [1, 2], для которых потеря веса в аналогичных условиях составляет 22—94%. Весьма вероятно, что перфтор-*n*-пропильный заместитель и фторированные или нефторированные алcoxильные радикалы экранируют амидные группировки и препятствуют течению гидролиза. Характер названных группировок различен: перфтор-*n*-пропильный заместитель представляет собой электроноакцепторную группу, тогда как фторированные или нефторированные алcoxильные группы обладают электронодонорными свойствами. Известно, что в кислой среде гидролиз амидных групп начинается атакой иона гидроксония на атом азота, и в щелочной среде — ионом гидроксила на атом углерода карбонильной группы [16]. В рассматриваемых полиамидах электронное влияние названных заместителей компенсируется пространственными препятствиями, создаваемыми ими, что и увеличивает гидролитическую устойчивость полиамидов.

Об этом свидетельствуют и близкие величины потери веса полимерами в различных средах.

Существование пространственных препятствий было подтверждено нами при исследовании ИК-спектров полиамидов V—IX и модельных соединений.

Известно, что у амидов наблюдается сильная самоассоциация [17]. В области валентных колебаний NH-групп в твердом состоянии присутствуют широкие полосы в интервале частот  $3200$ — $3350 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие ассоциированным формам. Полосы поглощения, соответствующие неассоциированным группам NH, лежат в области  $3460$ — $3420 \text{ см}^{-1}$  [18]. В спектрах твердой фазы при комнатной температуре эти полосы очень слабы, так как почти все NH-группы участвуют в образовании водородных связей. Опубликованы работы [19—21], в которых специально изучали проявление полос поглощения NH-группы, не связанной водородной связью, в полиамидах различного строения и различной степени кристалличности. Было установлено, что у кристаллических полиамидов количество «свободных» NH-групп не превышает 1%, а у аморфных оно повышается до нескольких процентов [21]. Полное отсутствие полос поглощения, соответствующих межмолекулярным водородным связям, наблюдали лишь в разбавленных растворах модельных амидов в неполярных растворителях.

В ИК-спектрах полиамидов V—IX наряду с поглощением, соответствующим валентным колебаниям ассоциированных групп NH, наблюдается также узкая и относительно интенсивная полоса в области поглощения свободных групп NH. В качестве примера на рисунке приведен спектр полиамида V (спектр *a*) в области валентных колебаний групп NH. ИК-спектр модельного амида — 1,1,3-тригидроперфтор-*n*-пропил (2,4-диацетиламинофенилового) эфира (спектр *b*) содержит широкую полосу  $\nu_{\text{NH}}$  со сложным контуром, главный максимум которой смещен в низкочастотную сторону по отношению к положению максимума этой полосы в спектре полиамида V. В тех случаях, когда образец модельного амида был закристаллизован из раствора или расплава, наряду с этой полосой поглощения наблюдается довольно интенсивная полоса с  $\nu = 3435 \text{ см}^{-1}$ , лежащая в области поглощения свободных групп NH. Однако после нагревания до  $100^\circ$  эта полоса исчезает. Она не появляется и при нагревании модельного амида до температуры плавления (спектр *c*). Она появляется только при плавлении образца. В спектре расплава (спектр *d*) относительная интенсивность этой полосы значительно выше, чем при комнатной температуре (спектр *b*).



ИК-спектры полииамида V (*a*); модельного 1,1,3-тригидроперфтор-*n*-пропил (2,4-диацетиламинофенилового) эфира, закристаллизованного из расплава (*b*); модельного амида, нагретого до  $100^\circ$  и охлажденного до  $20^\circ$  (*c*), и расплава модельного амида (*d*)

В работе [21] из спектральных данных проведена оценка доли свободных NH-групп при разных температурах для частично кристаллизующихся и аморфных полииамидов.

При  $230^\circ$  (т. е. при температурах, превышающих температуры плавления полииамидов) количество свободных NH-групп составляет

10—20 %. Для расчетов авторы работы [21] использовали величины поглощения в максимуме полос  $E_{\text{макс(своб)}}$  и  $E_{\text{макс(асс)}}$ , не производя графического разделения полос. Величину отношения коэффициентов экстинкции принимали равной 1,6 (средняя величина, полученная для ряда модельных амидов). Такие расчеты следует рассматривать как приближенные и пригодные лишь для качественных выводов. Аналогичные расчеты, выполненные с использованием спектра расплава (спектр *d*), показывают, что коли-

чество свободных NH-групп выше 50 %, т. е. в несколько раз больше, чем в соединениях, исследованных в [21].

Повышенная концентрация свободных групп NH в расплаве модельного амида связана, вероятно, со стерическими препятствиями, создаваемыми фторалкоксильными заместителями, находящимися в орто-положении к одной из амидных групп. Отсутствие полосы поглощения в области  $\nu_{\text{NH}_{\text{своб}}}$  в спектре кристалла (спектр *б*) свидетельствует о полной реализации водородных связей в кристаллической решетке и соответствует мнению об определяющей роли водородных связей в образовании кристаллической решетки [22]. Структурообразующая роль водородных связей проявляется здесь, несмотря на стерические факторы, затрудняющие их образование.

Подобное явление наблюдали и для замещенных амидов [23]. Вследствие пространственных затруднений, создаваемых заместителями, в спектрах концентрированных ( $0,5 M$ ) растворов амидов в  $\text{CCl}_4$  наблюдали интенсивные полосы неассоциированных групп NH. Полосы поглощения ассоциированных групп NH ослаблялись по мере увеличения пространственных затруднений [23]. Однако в твердом состоянии амиды, исследованные в работе [23], не имеют полос поглощения свободных NH-групп.

Вследствие плохой растворимости мы не смогли получить спектры концентрированных растворов в  $\text{CCl}_4$  исследуемых нами соединений. При малых концентрациях ( $\sim 0,001$  моль/л) в области  $\nu_{\text{NH}}$  наблюдалась полоса с  $\nu = 3445 \text{ см}^{-1}$ . Полосы в области  $3200\text{--}3320 \text{ см}^{-1}$  отсутствовали, что подтверждает правильность их отнесения к группам NH, участвующим в образовании межмолекулярных водородных связей.

Присутствие в спектре кристаллического модельного амида (спектр *б*) полосы  $\nu_{\text{NH}_{\text{своб}}}$  может быть связано либо с неполной кристаллизацией (в этом случае нагревание до  $100^\circ$  может способствовать докристаллизации), либо с образованием другой кристаллической структуры, в которой присутствуют неассоциированные группы NH.

Ранее нами был описан редкий случай разрыва межмолекулярных водородных связей при кристаллизации и их возникновение при плавлении образца 1,1,5-тригидроперфтор-*n*-пентил(4-трифторметил-2,6-диметилуретанофенилового) эфира [24]. Следовательно, водородные связи не всегда играют доминирующую роль при образовании кристаллической решетки. Впоследствии аналогичное явление наблюдали в спектрах 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил(4-трифторметил-2,6-диметилуретанофенилового) эфира, способного образовывать, по-видимому, две кристаллические структуры. В одной из них существуют межмолекулярные водородные связи, а в другой они разрушаются.

Возможно, такие случаи могут иметь место и в соединениях с амидными группами. Вполне вероятно, что наличие сильной полосы поглощения в области  $\nu_{\text{NH}_{\text{своб}}}$  (спектр *а*) также обусловлено не только аморфными областями, сколько наличием свободных NH-групп в самом кристалле (наблюдения под поляризационным микроскопом и спектральные исследования показали, что полиамид V кристаллизуется).

Сравнение исследованных нами до настоящего времени амидов и уретанов, содержащих фторалкоксигруппы, приводит к выводу, что структурообразующая роль водородных связей значительно сильнее проявляется при кристаллизации соединений с амидными группами, чем с уретановыми.

Характеристическая вязкость фторсодержащих полиамидов V—VIII меньше этой величины для нефторированного полиамида IX. Этот факт еще не является признаком того, что молекулярные веса фторсодержащих полиамидов меньше, чем у нефторированного полиамида. На примерах полиуретанов из трифторметилфенилендиизоцианатов [25] или  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфтор-*n*-алкил(2,4-диизоцианатофениловых) эфиров [8] было показано, что при одинаковой величине характеристической вязкости молекулярные веса фторсодержащих полиуретанов значительно превосходили молекулярные веса их нефторированных аналогов.

Несмотря на относительно малую величину характеристической вязкости, молекулярные веса фторсодержащих полиамидов V—VIII оказались достаточными для получения из этих полимеров пленок. Пленки из полиамидов I—IX толщиной 10—20 мкм были получены испарением растворов полиамидов в N-метилпирролидоне. Следует отметить, что растворимость фторсодержащих полиамидов зависит от того, каким образом связан фторированный заместитель с молекулой мономера. В тех случаях, когда он связан с мономером непосредственно, ароматические полиамиды приобретают растворимость в амидных растворителях. Но если он связан с мономером через атом кислорода, растворимость полиамида резко возрастает. При комнатной температуре полиамиды V—VIII нерастворимы в спирте, эфире, но набухают в бензole и ацетоне и хорошо растворимы в диметилформамиде и N-метилпирролидоне. При нагревании они растворяются в кетонах (ацетон, метилэтилкетон). Нефторированный полиамид IX растворяется только в диметилформамиде и N-метилпирролидоне и не набухает в тех растворителях, в которых набухают фторсодержащие полиамиды.

Способность к пленкообразованию для полиамидов I—IV зависит от взаимного расположения амидных групп и фторированного заместителя. Полиамиды I и II, у которых эти группы находятся в *мета*-положениях, легко образуют относительно прочные пленки ( $\sigma = 900—1100 \text{ кГ/см}^2$ ,  $\epsilon = 12—15\%$ ). Полиамид III пленок не образует, а из полимера IV была получена очень хрупкая пленка. В полиамидах III и IV амидные группы и фторированный заместитель находятся в *ортого*-положениях. Полиамиды V—VIII, у которых фторированный заместитель находится в *ортого*-положении к амидной группе, но связан с молекулой мономера через атом кислорода, легко образуют пленки. Прочность последних зависит от числа дифторметиленовых групп во фторалкоксильном заместителе. С увеличением длины этого заместителя прочность пленок уменьшается. Например, для полиамида V, у которого фторированный заместитель содержит всего две дифторметиленовые группы,  $\sigma = 600 \text{ кГ/см}^2$ , а для полимера VIII, содержащего восемь таких групп, она понижается до  $300 \text{ кГ/см}^2$ . Для нефторированного полиамида IX эта величина равна  $550 \text{ кГ/см}^2$ . Подобную зависимость прочности пленок от числа дифторметиленовых групп во фторалкоксильном заместителе наблюдали и для полиуретанов. Следовательно, фторалкоксильная группа в этих примерах играет роль внутреннего пластификатора.

Интересным свойством пленок из полиамидов I—IX является их высокая морозоустойчивость. Оказалось, что пленки из названных полиамидов не становятся хрупкими при многократных изгибах при температуре жидкого азота. Однако в данном случае для полиамидов V—VIII число дифторметиленовых групп во фторалкоксильном заместителе играет заметную роль. С увеличением длины фторалкоксильного заместителя морозоустойчивость пленок понижается. Например, пленки из полиамида VIII в среде жидкого азота разрушаются после 2—3 перегибов, тогда как пленки из полиамидов V или IX в этих условиях не становятся хрупкими.

Интересно отметить, что полиуретаны из  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфтор-*n*-алкил(2,4-диизоцианатофениловых) эфиров и бутандиола-1,4 обладают меньшей морозоустойчивостью, чем близкие по строению полиамиды V и VI. Пленки из названных полиуретанов становятся хрупкими при температурах  $-90—110^\circ$  [7]. Для нефторированных полиамидов и полиуретанов алифатического ряда температуры хрупкости практически совпадают и равны  $-25—-30^\circ$  [26].

## Выводы

1. Синтезированы ароматические фторсодержащие полиамиды, у которых фторированный заместитель связан с главной полимерной цепью непосредственно или через атом кислорода, и исследованы их свойства.

2. Показано, что фторалкильный заместитель (особенно когда он связан с молекулой мономера через атом кислорода) повышает растворимость ароматических полиамидов и улучшает их пленкообразующие свойства. Пленки из таких полиамидов обладают удовлетворительными прочностными характеристиками и высокой морозоустойчивостью.

3. Установлено, что термоустойчивость полиамидов зависит от взаимного расположения амидных и фторалкильных групп. Она выше в тех случаях, когда названные группы находятся в *мета*-положениях.

4. Присутствие фторалкильного или фторалкоксильного заместителя в заметной степени экранирует амидные группы и препятствует течению гидролиза фторсодержащих полиамидов.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., А13, 966, 1971.
2. Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишвили, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров, Высокомолек. соед., А13, 809, 1971.
3. А. К. Петров, Б. В. Макаров, Г. Г. Якобсон, Докл. АН СССР, 179, 356, 1968.
4. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А14, 2079, 1972.
5. Б. Ф. Маличенко, В. В. Серикова, Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Мотрюк, Высокомолек. соед., Б14, 423, 1972.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Е. В. Гудалюк, Высокомолек. соед., А12, 528, 1970.
7. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Высокомолек. соед., Б11, 246, 1969.
8. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., А12, 1700, 1970.
9. Б. Ф. Маличенко, Ж. прикл. химии, 40, 1385, 1967.
10. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanov, Докл. АН СССР, 166, 356, 1966.
11. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, Ж. общ. химии, 39, 2515, 1969.
12. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Ж. общ. химии, 39, 299, 1969.
13. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, В. Ф. Кулик, Сб. Синтез и Физико-химия полимеров (Полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1974, стр. 26.
14. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
15. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А9, 2630, 1967.
16. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 14, 172, 1952.
17. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, изд-во «Мир», 1971.
18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
19. D. J. Trifan, J. E. Terenzi, J. Polymer Sci., 28, 443, 1958.
20. A. Miyake, J. Polymer Sci., 44, 223, 1960.
21. E. Bessler, G. Biegel, Makromolek. Chem., 122, 30, 1969.
22. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
23. R. Z. Jones, Spectrochim. acta, 20, 1879, 1964.
24. В. Н. Ватулев, С. А. Самойленко, С. В. Лаптий, Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Укр. физ. ж., 16, 1366, 1971.
25. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.
26. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.

#### AROMATIC POLYAMIDES CONTAINING FLUOROALKYL SUBSTITUENTS

B. F. Malichenko, O. N. Tsypina, N. P. Gushchina,  
V. N. Vatulev, S. V. Laptev

Summary

Fluoroalkyl substituents increase the solubility of aromatic polyamides, improve their film-forming properties and the freeze resistance of the films. For higher thermal stability of polyamides it is advantageous to place amide and fluoroalkyl groups in *meta*-positions. Fluoroalkyl substituents create steric hindrances for the participation of amide groups in the formation of intermolecular hydrogen bonds.