

УДК 541.64:678.746:678.01:(53+54)

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛИДЕНФТАЛИДА

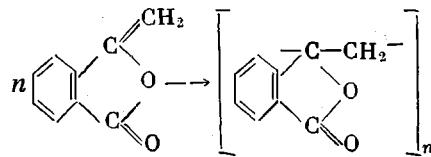
*C. B. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак,  
Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский,  
А. И. Мжельский*

Ранее на ряде гетероцепных полимеров (полиэфиров, полiamидов и полиимидов) [1—3] было показано характерное влияние на свойства этих полимеров боковой фталидной группировки. В частности, наличие в этих полимерах такой группировки обеспечивает повышение их теплостойкости и хорошую растворимость в различных растворителях.

В литературе имеются лишь немногочисленные и неполные патентные данные о карбоцепных полимерах, содержащих фталидную группировку [4]. Учитывая положительное влияние фталидной группировки на свойства гетероцепных полимеров, можно также ожидать ряда ценных качеств от аналогичных карбоцепных полимеров.

Настоящая работа ставила своей целью синтез и исследование полимеров и сополимеров на основе метилиденфталида.

Полимеризацию метилиденфталида (МФ) проводили в блоке, в эмульсии и в растворе. В качестве инициаторов использовали перекиси и комплекс фтористого бора с N,N-диметилформамидом (ДМФА); кроме того, полимеризацию осуществляли и при термическом инициировании:



В табл. 1 приведены результаты полимеризации МФ в растворе в ДМФА в незамкнутой системе. Из приведенных результатов видно, что МФ легко полимеризуется термически. Проведение полимеризации на воздухе приводит к образованию полимеров со значительно более низкой вязкостью \*, чем в случае полимеризации МФ в токе аргона. Повышение температуры реакции от 60 до 80° не оказывает существенного влияния на выход и вязкость растворов полимеров. При проведении термической полимеризации в ампулах (в инертной атмосфере) получены плохо воспроизведимые результаты. Выход полимера колебался в пределах 50—67%,  $\eta_{sp}^{25} = 0,3\text{--}0,6 \text{ дL/g}$ .

Проведение полимеризации в растворе в присутствии в качестве инициаторов перекисей (перекись бензоила, персульфат аммония) позволяет получить полимеры с приведенной вязкостью до 0,5—0,7 дL/g. При этом повышение концентрации растворов приводит к образованию полимеров с более высокими вязкостями. Полимерам, полученным при использовании в качестве инициатора перекиси бензоила, свойственна большая вязкость,

\* Сравнивая получаемые при полимеризации результаты, мы говорим не об изменении молекулярного веса полимера, а об изменении вязкости его раствора, поскольку мы не имеем пока данных о том, как влияют методы и условия проведения полимеризации на зависимость вязкости раствора полимера от молекулярного веса.

Таблица 1  
Полимеризация МФ в растворе в ДМФА

Опыт, №	Условия полимеризации			Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА, $\text{дл}/\text{г}$
	количество инициатора, вес.% от мономера	температура реакции, °C	концен- трация раствора, г/100 мл		
<b>Перекись бензоила</b>					
1	0,1	60	10	75	0,2
2	0,1		25	95	0,27
3	0,1		40	78	0,44
4	0,05		40	83	0,44
5	0,1		60	100	0,49
6	0,1	70	10	84	0,16
7	0,1		25	88	0,21
8	0,1		40	90	0,35
9	0,1		60	97	0,51
10	0,1		40	97	0,92
11	0,1		40	97	1,03
12	0,1	80	10	82	0,12
13	0,1		25	70	0,45
14	0,1		40	76	0,30
15	0,1		60	94	0,68
<b>Персульфат аммония</b>					
16	0,1	60	40	88	0,31
17	0,6		40	80	0,20
18	0,1	70	10	83	0,16
19	0,1		40	89	0,31
20	0,1	80	40	75	0,30
21	0,3		40	79	0,31
<b><math>\text{BF}_3 \cdot \text{ДМФА}</math></b>					
22 *	5,0	50	10	15	0,25
22	0,2	60	40	35	0,46
23	1,0		40	50	0,18
24	0,2	70	10	80	0,16
25	0,2		25	45	0,60
26	0,2		40	80	0,82
27	0,2		60	70	0,85
28	1,0		40	85	0,37
29	0,2	80	40	94	0,36
<b>Термическая</b>					
30		60	40	84	0,14
31		70	40	100	0,26
32		80	40	84	0,16
33		60	40	92	0,41
34		70	40	80	0,44
35		80	40	80	0,41

\* Полимеризацию проводили в течение 12 час. в токе аргона.  
Примечания. Полимер 10 синтезирован полимеризацией в растворе в N-метилпирролидоне; полимер 11 — в растворе в сульфолане; полимеры 30—32 получены при полимеризации на воздухе.

чем при использовании персульфата аммония (в рассматриваемых в данной работе условиях проведения реакции).

Данные табл. 1 позволяют также заключить, что полимеризация МФ в растворе не безразлична к природе реакционной среды. Проведение полимеризации в растворе в N-метилпирролидоне и сульфолане (циклотетраметиленсульфоне) позволяет получать полимеры со значительно более вы-

сокими приведенными вязкостями по сравнению с полимеризацией в растворе в ДМФА (табл. 1, опыты 10 и 11). Полимеризацию МФ проводили и в среде гексаметилфосфорамида (ГМФА). В этом случае также получается полимер с высокой вязкостью (выход 75%,  $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,93 \text{ дL/g}$ ). Однако в данном случае нельзя говорить о полимеризации в растворе, поскольку полимер в самом начале проведения реакции выпадает из раствора в виде суспензии.

Таблица 2

Полимеризация МФ в эмульсии

Опыт, №	Условия полимеризации			Выход полимера, %	$\eta_{\text{пп}}^{25}$ 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА, дL/g	Способ введения мономера
	температура, °C	концентрация мономера в водной фазе, %	эмulsигатор (некаль), вес.% от водной фазы			
1	40	15	4	65	0,32	В кристаллическом виде
2	40	40	4	60	0,64	То же
3	50	15	4	80	0,71	» »
4	50	40	4	60	0,46	» »
5	40	40	4	94	0,51	» »
6	40	40	4	98	0,46	В виде раствора в бензоле
7	40	40	4	94	0,48	В виде раствора в этилбензоле

Примечание. Инициирование осуществляли окислительно-восстановительной системой следующего состава: персульфата аммония 0,6 вес.% от мономера, бисульфита натрия 1,0 вес.% от мономера. Опыты 1—4 продолжались 12 час., опыты 5—7—36 час.

При использовании в качестве инициатора полимеризации комплекса  $\text{BF}_3$  с ДМФА увеличение концентрации комплекса приводит к некоторому повышению выхода полимера и к резкому снижению вязкости его раствора. Повышение же концентрации раствора способствует увеличению вязкости. В интервале температур 50—80° повышение температуры реакции приводит к увеличению выхода полимера. Полимер с максимальной приведенной вязкостью получается при 70°. По аналогии с имеющимися литературными данными [5] можно полагать, что полимеризация МФ под действием комплекса  $\text{BF}_3 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  протекает по радикальному механизму.

В табл. 2 приведены результаты эмульсионной полимеризации МФ, инициированной окислительно-восстановительной системой. Из приведенных данных видно, что увеличение продолжительности полимеризации резко увеличивает выход полимера. Способ введения мономера в сферу реакции не приводит к изменению результатов. Проведение реакции при 70—80°\*, т. е. при температуре выше плавления мономера, приводит к резкому увеличению вязкости раствора образующегося полимера ( $\eta_{\text{пп}}^{25} = 1,7—2,5 \text{ дL/g}$ , выход 90—95%). Однако при этом полимер выпадает в виде частиц, неоднородных по размеру, которые неоднородны по вязкости и растворимости (разные по размеру выпавших частиц фракции полимера имеют вязкость  $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,4—2,5 \text{ дL/g}$ , а некоторые вообще не растворяются в ДМФА).

Полимеризацией МФ в блоке с помощью различных методов инициирования (термически, перекисью бензоила и комплексом  $\text{BF}_3 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ) при 60—80° получены полимеры в виде прозрачных бесцветных блоков. Однако следует отметить, что при полимеризации в блоке во многих случаях не удается достичь хорошей воспроизводимости результатов: наблю-

\* Инициирование осуществлялось одним персульфатом аммония, взятым в количестве 0,6% от веса мономера.

Таблица 3  
Полимеризация МФ в блоке

Условия полимеризации			Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ , 0,5%-ного раствора в ДМФА, дL/g	Примечание
способ инициирования	температура, °С	продолжительность, часы			
Перекись бензоила	60	10	—	0,47	Полимеризация проведена на воздухе
	70	12	—	0,55	То же
	70	10	—	0,50	» »
	80	20	80	0,80	» »
	60	10	—	Не растворяется	Полимеризация проведена в атмосфере аргона в запаянной ампуле
	70	10	82	1,06	То же
	80	10	82	0,87	» »
	70	12	—	0,64	Полимеризация проведена на воздухе
	60	10	—	Не растворяется	Полимеризация проведена в атмосфере аргона в запаянной ампуле
	60	9	80	1,02	То же
Термическая	70	10	—	Не растворяется	» »
	70	10	56	2,36	» »
	70	12	87	1,49	» »
	70	24	—	Не растворяется	» »
	80	9	80	1,06	» »
	80	10	—	Не растворяется	» »
	60—95	102	—	То же	» »
	70—100	22	—	1,49	» »
	80	12	—	Не растворяется	» »
BF <sub>3</sub> ДМФА					

Примечание. Перекиси бензоила во всех случаях брали 0,1 вес.% от мономера. Комплекс BF<sub>3</sub>·ДМФА использовали в количестве 0,2 вес.% от мономера.

дается большой разброс приведенных вязкостей полученных полимеров (0,4—2,0 дL/g) и в ряде случаев получаются полимеры, нерастворимые в горячем ДМФА. Поэтому на основании данных, приведенных в табл. 3, нельзя четко судить о влиянии различных факторов на результат полимеризации (например на вязкость). Однако имеющиеся данные позволяют все же сделать некоторые общие выводы: при проведении блочной полимеризации на воздухе получаются полимеры с более низкой вязкостью по сравнению с полимеризацией в инертной среде. При термическом инициировании образуются полимеры с более высокими вязкостями, чем при инициировании перекисью бензоила, однако при термической полимеризации блоки имеют несколько меньшую прозрачность.

Иногда при термической полимеризации в блоке полимеры получались относительно мягкие и с запахом мономера. Такие полимеры, будучи охлажденными после реакции до комнатной температуры, несколько мутнеют, снова становясь прозрачными, при повторном нагревании до температуры реакции. Очевидно, что при термической полимеризации в этих случаях скорость реакции уменьшается настолько, что 10—12-часовой продолжительности полимеризации уже недостаточно для достижения высокой конверсии мономера. Этого помутнения блоков можно избежать, увеличив продолжительность полимеризации.

Изложенное выше позволяет заключить, что полимеризацию МФ можно успешно осуществить различными способами.

МФ вступает также в сополимеризацию с различными мономерами. В частности, нами получены сополимеры со стиролом, акрилонитрилом и

метилметакрилатом. Сополимеризацию МФ с этими мономерами проводили в основном в блоке при использовании в качестве инициатора перекиси бензоила. Сополимеры получаются с хорошими выходами и довольно высокой приведенной вязкостью растворов (см. экспериментальную часть).

Переходя к рассмотрению свойств полученных полимеров, следует отметить, что гомополимеру МФ свойственна высокая теплостойкость и хорошая растворимость в ряде полярных растворителей. Так, он растворяется в трифторуксусной кислоте, муравьиной кислоте, диметилсульфоксида,

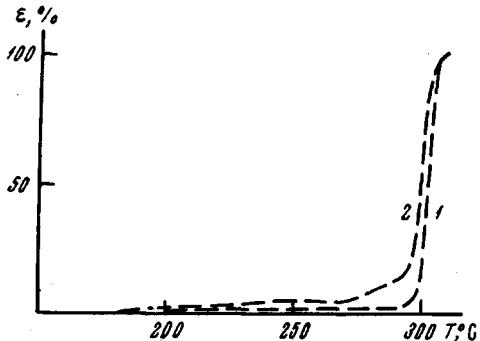


Рис. 1

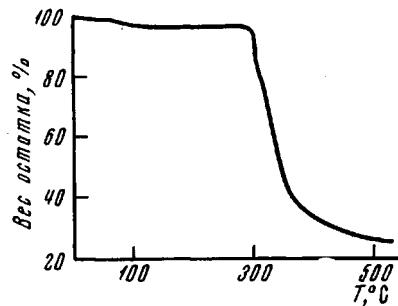


Рис. 2

1 — полимер в виде очищенного порошка (переосаждение и промывка); 2 — полимер в виде блока (получен полимеризацией в блоке)

Рис. 2. Термогравиметрическая кривая ПМФ

серной кислоте, сульфолане, N-метилпирролидоне, ДМФА, трикрезоле (растворители расположены в порядке убывания их растворяющей способности), хотя следует отметить, что количественная растворимость полиметиленфталида (ПМФ) в этих растворителях заметно зависит от его молекулярного веса.

Все сополимеры МФ со стиролом, акрилонитрилом и метилметакрилатом представляют собой твердые вещества, растворимые в тех же растворителях, что и ПМФ. Сополимеры МФ со стиролом, начиная с мольного содержания стирола 0,7 и выше, растворяются в тетрахлорэтане (не растворяются в бензole), а при содержании стирола 0,9 начинают растворяться и в бензоле.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые ПМФ, синтезированного полимеризацией МФ в растворе и в блоке.

Температура размягчения гомополимера довольно высока и лежит в области  $300^{\circ}$  (кривая 1, рис. 1), а возможно, и выше. Однако необходимо отметить, что нахождение истинной теплостойкости полимера по термомеханической кривой представляет определенные трудности. Дело в том, что ПМФ, как следует из его термограммы, приведенной на рис. 2, разлагается в той же области температур, в которой наступает размягчение (можно полагать, что разложение полимера происходит в результате его термической деполимеризации, хотя это требует уточнения). Кроме того, как видно из рис. 1, вид термомеханической кривой ПМФ зависит и от способа получения полимера. Полимерам, синтезированным полимеризацией в блоке, свойственна меньшая теплостойкость, чем полимерам, полученным полимеризацией в растворе. По-видимому, понижение теплостойкости обусловлено наличием в полимере не вступившего в реакцию мономера.

Для оценки влияния на теплостойкость карбоцепных полимеров фталидной группировки целесообразно рассмотреть ПМФ как замещенное производное полиэтилена. При этом обращает на себя внимание значительно более высокая теплостойкость ПМФ по сравнению с незамещенным поли-

этиленом и другими его производными, в частности полистиролом. Так, если температура стеклования полиэтилена — 130° [6], полистирола 100° [6], то у ПМФ для образца, полученного полимеризацией в растворе, судя по термомеханической кривой (см. кривую 1, рис. 1), она составляет 300°. Об этом свидетельствует также и сопоставление данных об областях работоспособности полистирола (рис. 3) и ПМФ (рис. 4, кривая 1), синтезированного полимеризацией в блоке и вследствие этого имеющего заведомо заниженную теплостойкость \*.

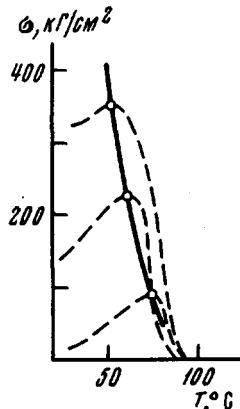


Рис. 3

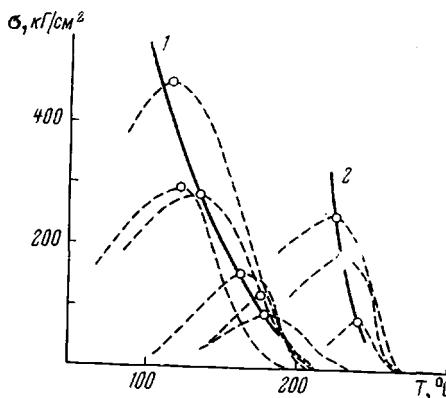


Рис. 4

Рис. 3. Область работоспособности полистирола

Рис. 4. Области работоспособности ПМФ (1) и сополимера МФ и стирола (мольное отношение 9 : 1, определено по ИК-спектрам) (2)

Таким образом, включение каждого второго углеродного атома основной полимерной цепи в состав боковой объемистой, полярной, циклической группировки приводит к существенному увеличению теплостойкости карбоцепного полимера. Любопытно отметить, что плотность такого полимера также необычно высока по сравнению с плотностями других карбоцепных полимеров и составляет 1,346 г/см<sup>3</sup>.

На рис. 4 (кривая 1) представлена область работоспособности \*\* монолитного образца ПМФ, полученного блочной полимеризацией. Кривая, ограничивающая область работоспособности этого полимера, лежит в интервале сравнительно (со многими другими карбоцепными полимерами) высоких температур, которые, тем не менее, еще не столь велики, как можно было бы ожидать на основании термомеханического исследования полимера. Действительно, из рис. 4 (кривая 1) видно, что температуры стеклования данного образца (при этой температуре напряжение релаксирует до нуля и ветви вспомогательных кривых, изображенных на рис. 4 пунктиром, сходятся на оси абсцисс) составляют всего лишь 215°. Это обусловлено, по-видимому, как содержанием в образце, полученном блочной полимеризацией, непрореагировавшего мономера, так, возможно, и протеканием в ходе испытания побочных деструктивных процессов.

Рассмотрим теперь теплостойкость одного из полученных нами сополимеров, а именно сополимера МФ со стиролом (см. экспериментальную часть). Из этого полимера были спрессованы монолитные прозрачные об-

\* Для определения области работоспособности использовали монолитные образцы ПМФ, не подвергнутые после полимеризации в блоке обычной очистке от мономера переосаждением, так как перевести порошкообразный ПМФ в прочное монолитное изделие, пригодное для испытаний, не представляется возможным вследствие его деструкции при размягчении.

\*\* Методика определения области работоспособности подробно описана в ранее опубликованных работах [7, 8].

разцы, которые подвергали испытаниям. Область работоспособности данного сополимера представлена на рис. 4 (кривая 2).

Особенно интересным представляется тот экспериментальный факт, что граница этой области резко сдвинута в сторону высоких температур по сравнению с границей работоспособности ПМФ, синтезированного в блоке. Это особенно наглядно видно на рис. 4, на котором даются кривые, ограничивающие области работоспособности для ПМФ (кривая 1) и сополимера со стиролом (кривая 2).

Казалось бы, если температура стеклования одного из гомополимеров (полистирола) приблизительно равна 90°, а другого гомополимера (ПМФ) 215°, то температура стеклования сополимера должна лежать где-то между ними. Однако, как показывают полученные данные (рис. 4), температура стеклования исследованного нами сополимера равна 270°, что намного превышает температуры стеклования обоих гомополимеров. Этот экспериментальный факт еще раз подтверждает высказанное выше предположение о том, что истинная температура стеклования ПМФ лежит значительно выше 215°, а понижение теплостойкости вызвано наличием в образце свободного мономера.

Таким образом, синтез и исследование ПМФ показывают, что этим путем могут быть получены аморфные прозрачные пластмассы с высокой теплостойкостью. Одновременно становится очевидным, что включение одного из атомов основной цепи в состав боковой циклической полярной группировки, в полном соответствии с опубликованными ранее данными о гетероцепных полимерах [1—3], приводит к получению жесткоцепных полимеров, обладающих высокой теплостойкостью и хорошей растворимостью в органических растворителях. Следовательно, этот принцип оказывается справедливым не только для гетероцепных, но и для карбоцепных полимеров.

### Экспериментальная часть

Метилиденфталид (МФ) получают действием хлористого тионила на раствор ацетофенон-о-карбоновой кислоты в ДМФА с последующей сублимацией продукта реакции в высоком вакууме; т. пл. 56—58°. МФ гигроскопичен; перед полимеризацией он должен быть тщательно высущен от воды (в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ ).

Комплекс  $BF_3 \cdot HCON(CH_3)_2$  получают из  $BF_3$  и ДМФА по описанной методике [9]. Образовавшийся комплекс выпадает из реакционной среды в виде белых очень гигроскопичных кристаллов, которые сушат в вакууме 1  $\text{мм}$  при 40°. Сухой комплекс плавится при 52—55°.

Найдено, %: C 25,85; 25,61; H 5,24; 5,18; N 10,25; 10,42;  
F 40,63; 40,49; B 7,50; 7,45.

$C_8H_7BF_3NO$ . Вычислено, %: C 25,57; H 5,00, N 9,94; F 40,78; B 7,68

ДМФА и сульфолан очищают по описанным методикам [10, 11]. Все остальные растворители и мономеры очищены перегонкой (мономеры предварительно отмыты от ингибитора). Очищенные растворители и мономеры имеют константы, соответствующие литературным.

Перекись бензоила очищают, высаживая ее из раствора в хлороформе метанолом.

**Полимеризация.** Полимеризация в блоке. В стеклянную ампулу, хорошо высушеннную от влаги, после продувки аргоном помещают 2,0 г свежесублимированного МФ. После расплавления мономера при 60° к нему добавляют 0,002 г перекиси бензоила, перемешивают, ампулу продувают аргоном и запаивают. Ампулу помещают в блок, заранее нагретый до 80°, и ведут реакцию при этой температуре в течение 10 час. Получают совершенно бесцветный, прозрачный полимер. Для очистки полимер растворяют в 40 мл ДМФА, высаживают полимер выливанием полученного раствора в 120 мл воды и отфильтровывают. Полимер промывают водой, а потом ацетоном и сушат в вакууме при 100°. Выход 82% от теоретич.,  $\eta_{\text{пр}}^{25}$  0,5%-ного раствора полимера в ДМФА 0,87 д.л./г.

При проведении полимеризации в присутствии  $BF_3 \cdot HCON(CH_3)_2$  комплекс вводят аналогично перекиси бензоила. При термической полимеризации после расплавления мономера (как описано выше) ампулу продувают аргоном, запаивают и помещают в блок, нагретый до температуры реакции. Полимеризацию на воздухе проводят аналогично описанному выше с той разницей, что осуществляют ее не в запаянной ампуле, а в открытой пробирке.

Конкретные условия проведения отдельных опытов указаны в табл. 3. В тех случаях, когда полимер не растворяется, переосаждение не проводят и выход не определяют.

**Полимеризация в растворе в ДМФА.** В конденсационную пробирку, предварительно продутую аргоном, помещают 2,0 г МФ, который растворяют в 5,0 мл ДМФА, и к полученному раствору прибавляют 0,002 г перекиси бензоила.

Конденсационную пробирку помещают в блок, заранее нагретый до 60°, и ведут реакцию в токе аргона при этой температуре в течение 12 час. Через 2,5—3 часа реакционная масса сильно густеет, а после окончания реакции и охлаждения застывает в виде геля. Для выделения полимера реакционную смесь растворяют в 30 мл ДМФА и высаживают полимер выпариванием полученного раствора в 90 мл воды. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают водой, ацетоном и сушат в вакууме при 100°. Выход полимера 83% от теоретич.  $\eta_{\text{пр}}^{25}$  0,5%-ного раствора полимера в ДМФА 0,44 дл/г. Аналогичным образом проводят полимеризацию, используя другие инициаторы и растворители; конкретные условия синтеза (температура реакции, концентрация раствора и количество инициатора) указаны в табл. 1. Полимеризацию на воздухе проводят от открытых пробирок.

**Полимеризация в эмульсии.** В трехгорлую яйцевидную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода аргона, при 40° помещают 2,5 мл воды, 3,0 мл водного раствора, содержащего 0,3 г эмульгатора (некалия), и при перемешивании прибавляют небольшими порциями 3,0 г свежесублимированного МФ. К полученной эмульсии мономера прибавляют водный раствор 0,018 г персульфата аммония в 1,0 мл воды, а затем водный раствор 0,03 г бисульфита натрия в 1,0 мл воды. Реакцию ведут в токе аргона в течение 12 час. По окончании реакции для полного разрушения эмульсии к реакционной массе прибавляют 1,0 мл уксусной кислоты, отфильтровывают выпавший порошок, промывают водой, затем ацетоном и сушат при 80° в вакууме. Выход полимера 60% от теоретич.  $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0,64$  дл/г.

Если полимеризацию проводят при температуре выше 40°, то после эмульгирования мономера при 40° добавляют инициатор и нагревают реакционную массу до требуемой температуры. Полимеризацию при 70—80° инициируют одним персульфатом аммония.

**Сополимеризация.** Сополимеризацию МФ с различными мономерами осуществляли аналогично получению ПМФ.  $\eta_{\text{пр}}$  растворов полученных сополимеров в ДМФА при 25° была в пределах 0,5—1,2 дл/г (со стиролом), 1,3—11 дл/г (с акрилонитрилом) и 0,3—1,1 дл/г (с метилметакрилатом). Все сополимеры были получены полимеризацией в блоке, за исключением сополимера, область работоспособности которого приведена на рис. 4 (кривая 2), полученного полимеризацией в растворе в ДМФА.

## Выводы

1. Получены гомополимеры и сополимеры метилиденфталида его полимеризацией и сополимеризацией, осуществляемыми в блоке, в растворе и в эмульсии и инициированными термически, перекисями или комплексом трехфтористого бора с диметилформамидом.

2. Показано, что полимеры на основе метилиденфталида хорошо растворимы и, обладая прозрачностью, сохраняют работоспособность при температурах, значительно превышающих температурные области работоспособности органических стекол.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 I 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Салазкин. Диссертация, 1965.
2. Я. С. Выгодский. Диссертация, 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, Высокомолек. соед., A10, 1058, 1968.
4. H. W. Cooweger, N. H. Sheareger, J. B. Dickey, Пат. США 2618627, 1952; Chem. Abstrs, 47, 3035, 1953.
5. T. D. Campbell, J. Polymer Sci., 28, 87, 1958.
6. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
8. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
9. J. C. Richards, Пат. США 2528710, 1950, Chem. Abstrs, 45, 1811, 1951.
10. Общий практикум по органической химии, изд-во «Мир», 1965, стр. 613.
11. R. Jr. Wigwall, C. Langford, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3799, 1959.

## SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF POLYMETHYLDENEPHTALIDE

*S. V. Vinogradova, S. N. Salazkin, V. V. Korshak, G. Sh. Chelidze,  
G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, A. I. Mzhel'skii*

### Summary

On the basis of methylidenephtalide, carbochain polymer made up of the monomer units with one carbon atom included into the chain has been synthesised. The copolymers of methylidenephtalide with styrene, acrylonitrile and methymethacrylate have been also prepared. Polymerization has been carried out in bulk, emulsion and in solution and has been initiated with peroxides, thermally and with complex of  $\text{BF}_3$  with dimethylformamide. The polymer on the basis of methylidenephtalide is soluble in organic solvents, transparent and its glass temperature is  $300^\circ\text{C}$ .

---