

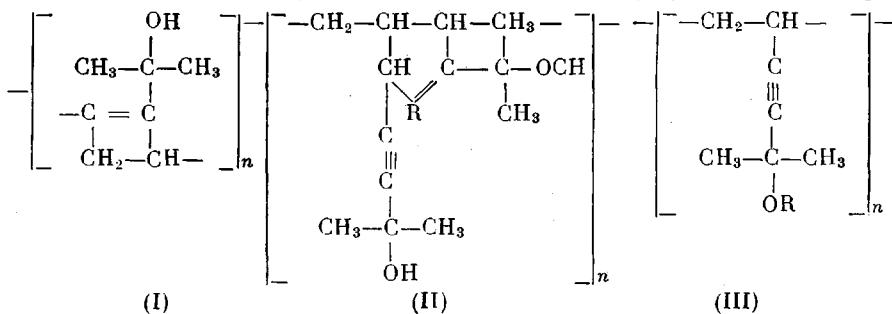
УДК 66.095.26:678.76

**О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА  
И НЕКОТОРЫХ ЕГО ЭФИРОВ**

**Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка,  
Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский**

Среди различных мономеров винилацетиленового ряда большой интерес представляют винилэтинилкарбинолы, легко вступающие в реакцию полимеризации и нашедшие применение в качестве клеев [1]. Наиболее подробно исследована свободнорадикальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола (ДВК), однако мнения различных исследователей о строении полимера ДВК расходятся.

Согласно Назарову [1], элементарное звено поли-ДВК содержит циклобутеновое кольцо (I). Мацояном и Морляном [2, 3] предлагается механизм полимеризации ДВК с образованием циклопентеновых групп (II), а в дальнейшем эти представления переносятся на ряд других винилацетиленовых соединений и, в частности, метиловый эфир ДВК (МЭД) [4, 5].



Ранее [6] нами сообщалось об инициированной свободнорадикальной полимеризации триметилсиллилового эфира ДВК (ГСЭД), протекающей селективно по винильной группе и, следовательно, приводящей к макромолекуле с максимальным содержанием ацетиленовых связей (III).

В связи с изложенным представляло интерес дополнительно провести углубленное сравнительное исследование строения продуктов свободнорадикальной полимеризации ДВК и его метилового и триметилсиллилового эфиров.

Как видно из сопоставления возможных структур элементарного звена (I, II, III), механизм полимеризации оказывает влияние, прежде всего, на содержание ацетиленовых связей в макромолекуле. В данном сообщении приводятся результаты некоторых химических превращений вышеуказанных полимеров, позволяющие судить о содержании ацетиленовых связей.

В табл. 1 приведены условия получения и характеристика исследованных полимеров. В отличие от полимеров ДВК и МЭД, которые представ-

Таблица 1

Характеристика продуктов блочной полимеризации ДВК и его эфиров  
(Температура полимеризации 80°, инициатор — перекись бензоила, 1 вес. %)

Полимер	Время полимеризации, часы	Выход полимера, вес. %	Температура стеклования, °С	Элементарный состав, %						Мол. вес	Растворимость **				
				найдено			вычислено				хлороформ	бензоль, гексан	акетон, этанол	диоксан	
				C	H	Si	C	H	i						
Поли-ДВК	3 *	60	80	73,37	8,92	—	76,36	9,09	—	6 · 10 <sup>4</sup>	H	H	P	P	
Поли-МЭД	5 *	20	52	76,8	9,37	—	77,4	9,7	—	17600	P	P	P	P	
Поли-ТСЭД	8	80	20	65,84	9,9	15,25	9,89	15,38	—	4700	P	P	H	P	
Продукт гидролиза ТСЭД	—	—	75	73,2	9,37	—	76,36	9,09	—	—	H	H	P	P	

\* При увеличении продолжительности полимеризации образуется частично нерастворимый «сшитый» продукт.

\*\* P — растворим, H — нерастворим.

ляют собой белые твердые, растирающиеся в порошок вещества, полимер ТСЭД представляет собой прозрачную, пластичную при комнатной температуре желтоватую массу. Эфиры ДВК полимеризуются с меньшей скоростью, и их полимеры имеют меньший молекулярный вес, чем поли-ДВК. Все полученные полимеры растворимы в органических растворителях.

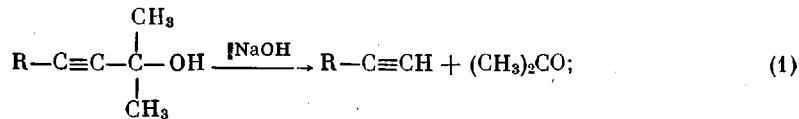
Низкая устойчивость —C—O—Si—связи к гидролизу позволила путем кислотного и щелочного гидролиза получить из поли-ТСЭД полимер ДВК и сопоставить последний с продуктом полимеризации ДВК.

Элементарный анализ всех исследованных полимеров указывает на несколько повышенное содержание в них кислорода, что выражается в понижении содержания С и Н.

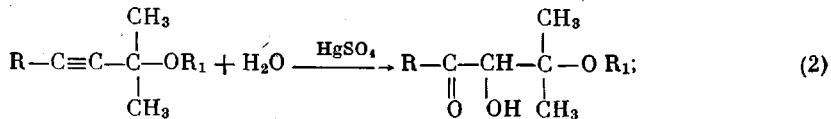
Аналогичное явление было отмечено Назаровым [7] при исследовании ряда ацетиленовых соединений. Учитывая характерную для ацетиленовой связи электроотрицательность, поглощение кислорода может быть объяснено его донорно-акцепторным взаимодействием с полимером.

Для определения содержания ацетиленовых связей в полимерах были использованы следующие реакции, которые, согласно литературным данным, могут применяться для количественных определений:

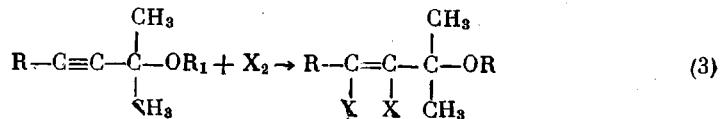
1) отщепление карбонильного соединения (в данном случае ацетона) от ацетиленового спирта [2]



2) гидратация [8]:



3) галоидирование [2]:



**Отщепление ацетона от полимеров ДВК.** Ранее [2] для определения этинилкарбинольных групп в полимерах было применено нагревание полимера со щелочью и улавливание отгоняющегося ацетона под кисленным спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Однако, как показали проведенные нами контрольные опыты, гидразон ацетона растворим в спирте, что искаивает результаты анализа. В связи с этим использовались подкисленные водные растворы 2,4-динитрофенилгидразина [9]. Это позволило довести количество гидразона, выделяемого при отщеплении ацетона от поли-ДВК, до 75% от теоретически возможного для структуры III. При осаждении в спиртовой среде удается выделить не более 50% гидразона, что служило подтверждением структуры II [2].

Кроме того, было установлено, что при непосредственном добавлении ацетона в применяемый водный раствор 2,4-динитрофенилгидразина осаждается 95% гидразона, а при улавливании ацетона из перегонного аппарата — 93%. При щелочном расщеплении ДВК количество выделяемого ацетона снижалось до 85% от теоретического; при этом в отгонной колбе наблюдалось образование коричневого твердого продукта, не растворимого в воде и органических растворителях. Это, по-видимому, объясняется частичной полимеризацией ДВК по винильной и ацетиленовой связям в условиях расщепления с образованием трехмерного полимера с пониженным содержанием этинилкарбинольных групп, что и обусловливает уменьшение количества отщепляемого ацетона.

Побочная реакция раскрытия ацетиленовой связи и «спивки» макромолекул, очевидно, должна еще в большей степени проявляться при расщеплении поли-ДВК, так как условия процесса требуют нагревания твердого полимера со щелочью при 120—140° [2]. Действительно, в результате отщепления ацетона от поли-ДВК образуется темно-коричневый нерастворимый и даже ненабухающий продукт, тогда как исходный полимер растворим и не окрашен.

Таким образом, количество отщепляемого ацетона, по-видимому, дает лишь приблизительное, явно заниженное значение содержания ацетиленовых связей в полимере ДВК. Тем не менее, полученная нами величина (75% от теоретического) свидетельствует о предпочтительном образовании при полимеризации ДВК звеньев структуры III.

Такое же количество отщепляемого ацетона (75% от теоретического) было получено и при исследовании продукта гидролиза поли-ТСЭД, что согласуется с высказанным ранее [6] предположением о том, что полимеризация ТСЭД протекает преимущественно по двойной связи.

Как видно из уравнения (1), в результате отщепления ацетона в полимере образуется соответствующее количество групп монозамещенного ацетилена. Однако количественное определение этих групп в нерастворимом «шитом» полимере не представляется возможным. В связи с этим методика отщепления ацетона от поли-ДВК была нами несколько изменена с целью получения растворимого полимера, содержащего группы  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ .

Отщепление ацетона проводили от полимера, растворенного в диметилформамиде. Полученный продукт был растворим в диметилформамиде, но быстро терял растворимости при хранении на воздухе. Как показал анализ методом Ханна и Сиджия [10], в свежеприготовленном растворимом продукте содержится 80 мол.% монозамещенных ацетиленовых групп. ИК-спектр этого полимера подтверждает наличие групп  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  (полосы при 635, 2110, 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) и не содержит полос, характерных для диметилетинилкарбинольной группировки.

Таким образом, при щелочном расщеплении поли-ДВК образуется поливинилацетилен, что является дополнительным подтверждением преимущественного образования звеньев структуры III при полимеризации ДВК и, кроме того, имеет самостоятельный интерес как способ получения полимера с высоким содержанием монозамещенных ацетиленовых групп.

**Гидратация полимера ДВК.** Согласно [8], гидратация соединений ацетиленового ряда с последующим оксимированием образующихся карбонильных групп может быть использована для количественного определения ацетиленовых связей.

Гидратация поли-ДВК была ранее осуществлена Мацояном и Морляном [2], однако количественное определение кетогрупп в полученном продукте не производилось. При взаимодействии солянокислого гидроксилаамина с продуктом гидратации поли-ДВК нами был получен полимерный оксим, растворимый в пиридине и диоксане. Содержание N в оксими гидратированного поли-ДВК составило 10,6% (рассчитано для структуры III  $C_7H_{11}ON$  11% N, а для структуры II  $C_{14}H_{21}ON$  5,85% N). Контрольными опытами было показано, что не подвергнутый гидратации, но выдержаный в условиях оксимирования, поли-ДВК азота не содержит.

В ИК-спектре гидратированного поли-ДВК отсутствуют полосы группировки  $—C\equiv C—C(CH_3)_2OH$  и появляется частота, характерная для  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ).

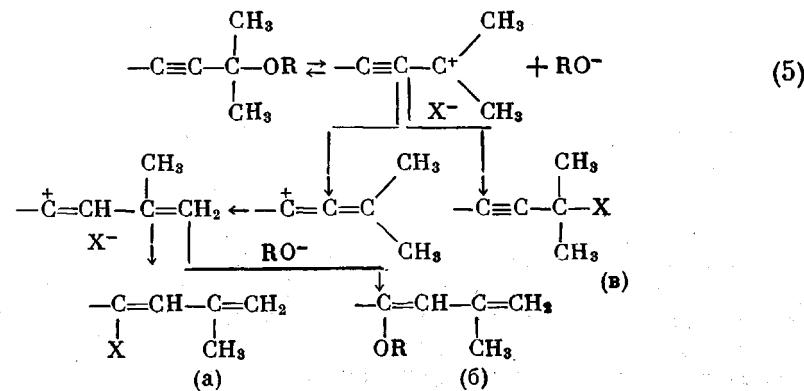
**Галоидирование полимеров.** При исследовании строения полимеров винилэтилкарбинолов и их эфиров большое значение придавалось определению ненасыщенности бромид-броматным методом [2]. При этом предполагалось, что тройная связь поли-ДВК присоединяет лишь одну молекулу  $Br_2$ , а ацетат поли-ДВК насыщается полностью (до тетрабромида). Было установлено, что при бромировании поли-ДВК и его ацетата расходуется соответственно 1 и 1,5 моля брома на мономерное звено, что привело к выводу о циклическом механизме полимеризации, так как связывание 3 молекул  $Br_2$  на 2 мономерных звена при полном бромировании ненасыщенных связей соответствует структуре элементарного звена II.

Однако тезис об образовании тетрабромидов при бромировании ацетатов ацетиленовых спиртов не находит подтверждения в литературе.

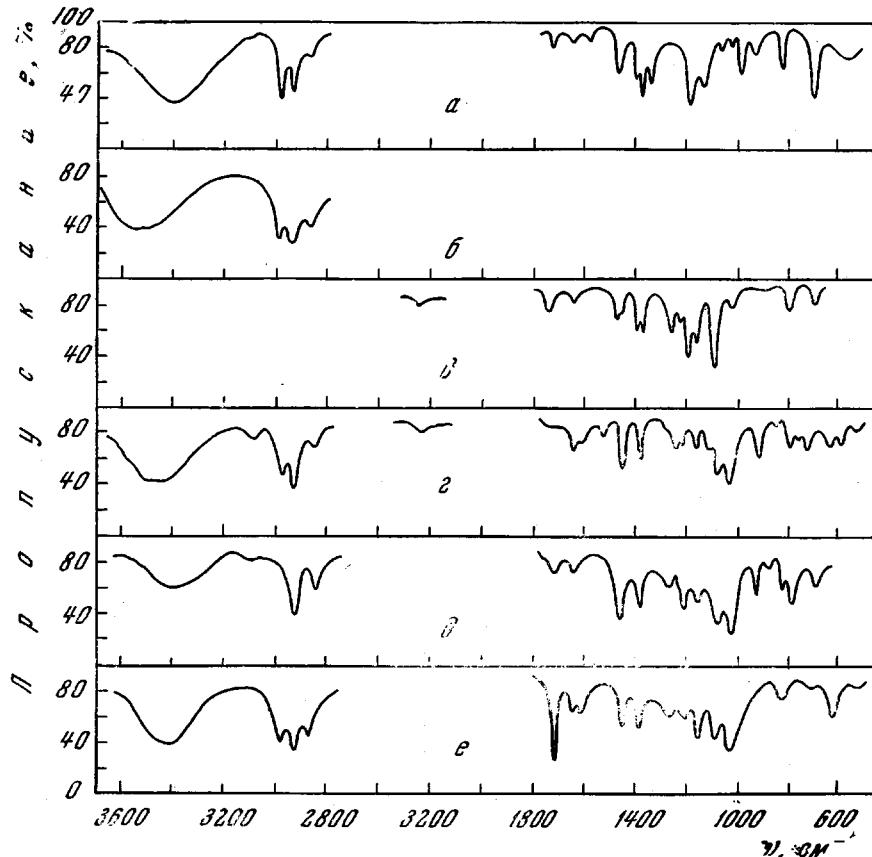
Напротив, Назаров и Бергельсон [11], подробно исследовавшие бромирование ацетиленовых спиртов и их ацетатов, нашли, что при бромировании в среде уксусной кислоты ацетаты, так же как и спирты, присоединяют лишь 1 молекулу галоида, но, в отличие от спиртов, наряду с дигалоидом дают смесь карбонилсодержащих продуктов, что указывает на протекание побочных процессов.

Действительно, как видно из рисунка 6, ИК-спектр продукта галоидирования ацетата поли-ДВК в бромид-броматном растворе содержит сильную полосу поглощения кетонных групп в области  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

По нашему мнению, при исследовании галоидирования третичных ацетиленовых спиртов и их эфиров следует учитывать их характерную особенность — высокую подвижность спиртовой или эфирной группы [1] и, как следствие, исключительную легкость протекания у таких соединений изомерных превращений и реакций замещения ( $X^-$ -ион галоида):



Изомеризация по уравнению (5а) наблюдалась в работе [12] при исследовании гидробромирования ДВК. Образование кетогрупп при бромировании ацетата поли-ДВК можно объяснить ацетилен-аллендиеновой изомеризацией [1], приводящей к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенному ацетату (см. уравнение (5б)), который легко гидролизуется до соответствующего кетона. Образующийся в результате изомеризации диеновый ацетат или бромид, очевидно, способен присоединить 2 моля  $\text{Br}_2$ , что и приводит к повышенному расходу брома.



ИК-спектры продуктов галоидирования полимеров ДВК и его эфиров:  
а — поли-ДВК, бромированный 2 часа; б — ацетат поли-ДВК, бромированный 2 часа; в — поли-МЭД, бромированный 90 час.; г — поли-МЭД, бромиодибромированный 0,5 часа; д — поли-МЭД, бромиодибромированный 3 часа; е — ацетат поли-ДВК, бромиодибромированный 3 часа

Протекание изомерных превращений в ходе бромирования поли-ДВК и его ацетата подтверждается заметным уменьшением, а в некоторых случаях исчезновением полосы поглощения в области  $800-820 \text{ см}^{-1}$ , характерной для групп  $-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}\text{O}-$  (рисунок а, б). Соответственно в спектре

$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ -\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}\text{O}- \end{array}$

поли-ДВК уменьшается интенсивность коротковолновой полосы гемдиметильного дублета при  $1380 \text{ см}^{-1}$  (в ацетате поли-ДВК аналогичное изменение не может быть замечено вследствие наличия в этой области сильной полосы метильного радикала ацетатной группы). Кроме того, в спектрах бромированных полимеров наблюдаются полосы при  $905$  и  $3100 \text{ см}^{-1}$ , характерные для изопропенильной группы. В указанных спектрах не наблюдается полосы поглощения ацетиленовой связи.

Недостатки определения ненасыщенности бромид-броматным методом наглядно проявились и при исследовании полимера МЭД. Как видно, полное бромирование не достигается даже в течение 90 час.; ИК-спектр продукта бромирования (рисунок, в) показывает наличие не вступивших в реакцию  $C \equiv C$  связей ( $2235 \text{ см}^{-1}$ ).

Проведенный по методу внутреннего эталона [13] расчет содержания ацетиленовых связей показал, что после 90-часового бромирования в полимере остается 20% от исходного количества  $C \equiv C$ -связей. Полученная

Таблица 2  
Результаты галоидирования поли-ДВК, его ацетата и поли-ТСЭД

Метод галоидирования	Полимер	Время галоидирования, часы	Расход галоида на мономерное звено, моли	Результаты ИК-спектроскопии галоидированного полимера	
				$C \equiv C$ ( $2230 \text{ см}^{-1}$ )	OR ( $1745 \text{ см}^{-1}$ для $\text{OCOCH}_3$ , $3400 \text{ см}^{-1}$ для OH)
Бромид-броматный	Поли-ДВК	2,0	0,76	—	+
		20,0	0,98	—	+
	Ацетат поли-ДВК	2,0	1,4	—	+
	Поли-МЭД	3,0	0,35	+	+
		90,0	0,63	+	+
	Гидролизованный поли-ТСЭД	20,0	0,92	—	+
Бромиодирование	Ацетат поли-ДВК	3,0	1,6	—	—
	Поли-МЭД	0,5 *	1,95	—	—
	Поли-ТСЭД	0,5 *	1,97	—	+

\* Дальнейшее бромиодирование не увеличивает расход иода на присоединение, а лишь повышает количество галоидоводородной кислоты, выделяющейся в результате реакций замещения или отщепления.

величина не согласуется с результатами титрования (0,63 моля израсходованного  $\text{Br}_2$ ), которые, в свою очередь, не соответствуют данным о содержании  $\text{Br}_2$  в продукте (34,3%, т. е. 0,4 моля на мономерное звено). Это говорит о протекании наряду с галоидированием тройной связи ряда побочных процессов, искажающих результаты анализа.

Из других методов определения ненасыщенности непредельных полимеров заслуживает внимания бромиодирование в четыреххлористом углероде [14]. Преимуществом этого метода является возможность учета побочно протекающих реакций замещения по выделению галоидоводородных кислот.

Как видно из табл. 2, исследованные полимеры в зависимости от характера заместителя в элементарном звене присоединяют от 1 до 2 молей  $\text{BrI}$ . В ИК-спектрах продуктов бромиодирования поли-МЭД и ацетата

поли-ДВК (рисунок 2, δ) отсутствуют полосы группировки  $\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{O}$

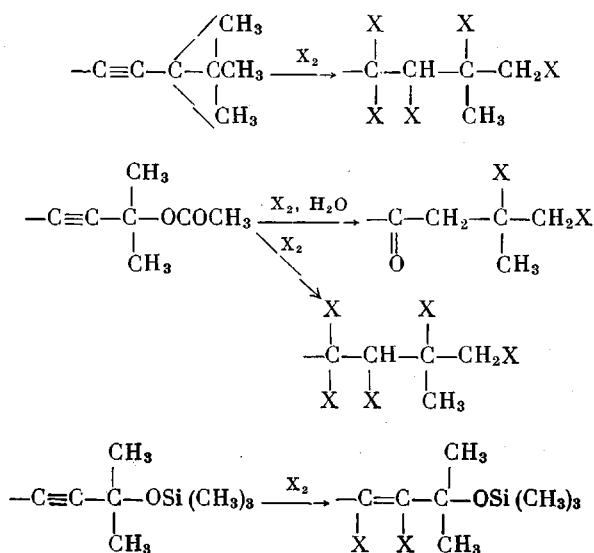
в области  $800-820 \text{ см}^{-1}$  и коротковолновая полоса гемдиметильной группировки в области  $1360-1380 \text{ см}^{-1}$ . Соответственно исчезают колебания метоксильных (при  $2823 \text{ см}^{-1}$ ) и ацетатных групп (при  $1740$ ,  $1020$ ,  $1240 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в спектре поли-МЭД, подвергнутого бромиодированию в течение 30 мин., отчетливо проявляются полосы изопропенильной группы (при  $908$ ,  $1600$  и  $3090 \text{ см}^{-1}$ ), которые ослабляются при дальнейшем галоидировании. В спектре галоидированного ацетата поли-ДВК наблюдается сильная полоса поглощения кетонных групп при  $1717 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, в ходе бромиодирования, по-видимому, имеет место изомеризация поли-МЭД и ацетата ДВК по уравнениям (5а) и (5б).

В спектре бромиодированного поли-ТСЭД сохраняются полосы триметилсилилоксильной группы при 760, 848, 1035, 1249  $\text{см}^{-1}$  и появляется широкая размытая полоса OH-группы при 3400  $\text{см}^{-1}$ , что объясняется частичным гидролизом связей C—O—Si в ходе титрования. Наличие указанных групп и сравнительно низкий расход галоида (около 1 моля на мономерное звено) свидетельствуют о меньшей склонности поли-ТСЭД к изомерным превращениям в ходе бромиодирования. Это, очевидно, объясняется пониженной подвижностью триметилсилилоксильной группы, что следует из ее большей нуклеофильности по сравнению с ацетатной и метоксильной группами.

Во всех спектрах продуктов бромиодирования отсутствует полоса поглощения ацетиленовой связи (2235  $\text{см}^{-1}$ ) и, как и после бромирования, наблюдается ряд полос в области 500—700  $\text{см}^{-1}$ , характерных для связей углерод — галоид.

Результаты ИК-спектроскопии и определения расхода бромиода находятся в согласии со следующими направлениями реакции галоидирования для различных полимеров:



Наибольший интерес вызывает результат бромиодирования поли-МЭД. Расход 2 молей BrI на мономерное звено, объясняемый изомеризацией диена и его полным насыщением, соответствует наличию ацетиленовой связи в каждом мономерном звене и трудно объясним с позиций гипотезы о циклической полимеризации МЭД.

В случае ацетата поли-ДВК изомеризация имеет место, однако расход BrI понижается вследствие образования кетонов и поэтому не достигает 2 молей.

Более глубокое изучение закономерностей галоидирования поли-ДВК и его эфиров не входило в задачу настоящего исследования. Тем не менее полученные данные позволяют сделать вывод, что на результаты бромирования и бромиодирования указанных полимеров необычно большое влияние оказывают условия реакции и характер заместителя в мономерном звене.

Ввиду этого общепринятые методы определения ненасыщенности не могут дать строгого подтверждения предполагаемого строения макромолекулы без тщательного количественного исследования побочно протекающих реакций, обусловленных высокой подвижностью функциональной группы в третичных ацетиленовых спиртах и их эфирах.

## Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Технический ДВК очищали вакуумной перегонкой. Для полимеризации использовали ДВК с  $n_D^{15}$  1,4770 и чистотой 99,8% \*. МЭД получали по методике [15]; т. кип. 29—30° / 8 мл,  $n_D^{16}$  1,4545, чистота 98,0%. ТСЭД, описанный в [16], имел константы: т. кип. 36° / 6 мм,  $n_D^{20}$  1,4410 и содержал 96% ТСЭД и 4% ДВК \*.

**Полимеризация.** В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода азота, помещали 100 г мономера и 1 вес.% перекиси бензоила или динитрила азодизомасляной кислоты.

Содержимое колбы нагревали в течение указанного в табл. 1 времени при 80°. Полимер ДВК очищали четырехкратным переосаждением из метилового спирта водой, полимер МЭД переосаждали из метанола водно-спиртовой смесью (1:2) и затем водой.

Полимер ТСЭД очищали четырехкратным переосаждением из абсолютированного бензола абсолютированным ацетоном. Полимеры сушили в вакууме при 40—50° до постоянного веса.

Отщепление ацетона от поли-ДВК осуществляли согласно [2] с тем отличием, что для улавливания ацетона использовали водный раствор, 2,4-динитрофенилгидразина (2,6 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяли в 50 мл конц.  $H_2SO_4$  и разбавляли 700 мл дистиллированной воды). В ходе реакции раствор 2,4-динитрофенилгидразина постоянно перемешивали магнитной мешалкой. Кроме того, во избежание потерь ацетона при перегонке к приемнику присоединили обратный холодильник. После прекращения реакции содержимое приемника выдерживали в течение суток для более полного осаждения гидразона, затем осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, тщательно промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 70—80° до постоянного веса.

Гидратацию поли-ДВК проводили согласно [2], но в более кислой среде (добавляли 8 капель конц.  $H_2SO_4$  вместо 2).

Оксимирование осуществляли по методике [17] в течение 40 час.

Гидролиз поли-ТСЭД. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 5 г полимера в 70 мл диоксана и нагревали с 30 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  при 60° в течение 8 час. Затем полимер осаждали водой, отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса.

Ацетат поли-ДВК получали согласно [2].

Бромирование полимеров проводили по методике, примененной в [2].

Бромидирование полимеров осуществляли согласно [14].

ИК-спектры записаны на ИК-спектрофотометре UR-10 в области 400—3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Молекулярный вес полимеров определяли термисторным микрометодом (метод обратной эбулиоскопии).

Температуру стеклования определяли по термомеханическим кривым, полученным на приборе Цетлина при удельной нагрузке 0,8  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и скорости нагревания 100° / час.

Выражаем глубокую благодарность Ю. В. Марошину и Н. В. Комарову за синтез ТСЭД и участие в обсуждении результатов, В. В. Кейко за определение чистоты мономеров, О. Г. Сельской за определение температуры стеклования полимеров.

## Выходы

1. Исследовались продукты свободнорадикальной инициированной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (ДВК) и его метилового (МЭД) и trimetilsililового (ТСЭД) эфиров. Для определения содержания тройных связей в полимерах были использованы реакции щелочного отщепления ацетона от диметилэтинилкарбинольных групп, гидратации и галоидирования ацетиленовых связей.

2. Согласно результатам отщепления ацетона от поли-ДВК и продукта гидролиза поли-ТСЭД, а также гидратации поли-ДВК, содержание ацетиленовых связей в этих полимерах близко к 100% от теоретически возможного. Это свидетельствует о преимущественном участии в полимеризации винильных групп мономеров с сохранением тройных связей и противоре-

\* Определено методом газожидкостной хроматографии при помощи прибора ЛХМ-5 с детектором по теплопроводности. Стационарная фаза — дигептиловый эфир себациновой кислоты, носитель — хлористый натрий, температура 100°.

чит гипотезе о циклической полимеризации мономеров винилацетиленового ряда.

3. Поли-МЭД присоединяет 2 моля ВгІ на мономерное звено, что согласуется с предположением о наличии ацетиленовой связи в каждом мономерном звене.

4. При бромировании и бромидировании поли-ДВК и его эфиров насыщение ацетиленовой связи сопровождается процессами замещения кислородсодержащих групп и, по-видимому, изомеризации.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
13 XI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Успехи химии, 14, 3, 1945.
2. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, химич. науки, 16, 347, 1963.
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Высокомолек. соед., 6, 945, 1964.
4. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, химич. науки, 17, 329, 1964.
5. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, А. А. Сакян, Изв. АН АрмССР, химич. науки, 18, 68, 1965.
6. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., 7, 2171, 1965.
7. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1938, 687.
8. S. Siggla, Analyt. Chem., 28, 1481, 1956.
9. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 452.
10. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 303.
11. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 887.
12. И. Н. Назаров, Я. М. Янибиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1943, 43.
13. И. А. Алексеева, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 1645, 1960.
14. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
15. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1938, 709.
16. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Ю. В. Марошин, А. Д. Лебедева, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 565.
17. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 441.

---

#### STRUCTURE OF PRODUCTS OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL AND SOME ITS ETHERS

*Yu. G. Kryazhev, Z. A. Okladnikova, A. V. Rzhepka,  
E. I. Brodskaya, M. F. Shostakovskii*

#### Summary

Results of some chemical reactions of polymers of dimethylvinylethynylcarbinol and its methyl and trimethylsilyl ethers indicate high (about 100% from the theoretical) content of acetylene bonds in the polymers. It is in variance with hypothesis about cyclic polymerization of vinylacetylenic monomers.

---