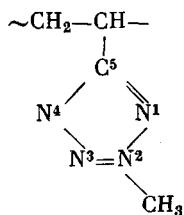


**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА**

Говорков А. Т., Долгополов Н. И., Фрончек Э. В.,
Кригер А. Г.

Политетразолы относятся к термостойким полимерам, обладающим рядом ценных свойств [1, 2]. К недостаткам этих полимеров относится то, что они растворяются только в концентрированных кислотах, а это в свою очередь ограничивает круг их возможного применения. Этого недостатка лишены поливинилтетразолы. В работе [3] исследовали кинетику радикальной полимеризации 2-метил-5-винилтетразола. В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа изучалась структура полученного этим методом поли-2-метил-5-винилтетразола (ПВТ)



Результаты рентгеноструктурного анализа ПВТ сравнивали с известными данными по аморфному ПС [4].

Образцы ПВТ и ПС для рентгеноструктурных исследований прессовали в виде цилиндрических таблеток размером $d=20$ и $h=1$ мм. Съемку проводили на дифрактометре HZG-4/B в молибденовом излучении с $\lambda=0,7107 \text{ \AA}$ со сбалансированным фильтром. Интервал по углу 2θ от 3 до 140° с шагом $0,2^\circ$. В каждой точке накапливали по 4000 импульсов, что соответствует относительной ошибке не более 2%. Правки на инструментальный фон и поляризационный фактор вводили стандартным образом [5]. Некогерентную и флуоресцентную составляющие экспериментальной интенсивности учитывали по методике, описанной в работе [6].

На рис. 1 приведены кривые $I_i(s)$, выражающие зависимость интенсивности немодифицированного рассеяния в электронных единицах (приведенной на формульную единицу вещества), от параметра $s=4\pi/\lambda(\sin \theta)$, где θ — угол рассеяния, λ — длина волны излучения.

На рис. 2 приведены радиальные функции распределения $G(R)$ для исследованных полимеров. Функцию $G(R)$ вычисляли по формуле

$$G(R) = (2R/\pi) \int_{s_1}^{s_2} si(s) e^{-Rs^2} \sin(Rs) ds,$$

где s_1, s_2 — соответственно минимальное и максимальное экспериментальные значения параметра s ; $i(s) = \alpha \frac{I_e(s)}{F^2(s)} - \frac{I_c(s)}{F^2(s)}$ — интерференционная функция; α — коэффициент нормировки; $I_e(s)$ — плавная кривая, описывающая все виды рассеяния не связанные с интерференцией; $I_c(s)$ — экспериментальная интенсивность рассеяния; $F^2(s)$ — квадрат амплитуды атомного рассеяния, рассчитанный для формульной единицы вещества.

Ниже приведены значения межатомных расстояний R для ПС/ПВТ.

Номер пика	1	2	3	4	5	6
$R, \text{ \AA}$	1,5/1,4	2,5/2,2	4,7/4,0	5,0/4,5	5,2/5,6	6,1/-

Принимая радиальную функцию распределения межатомных расстояний для полистирола за эталон [4], первый пик интенсивности интерпретировали как расстояние между первыми соседями в цепи и первыми соседями в цикле. Второй пик соответствует расстоянию между вторыми соседями в цепи и в цикле.

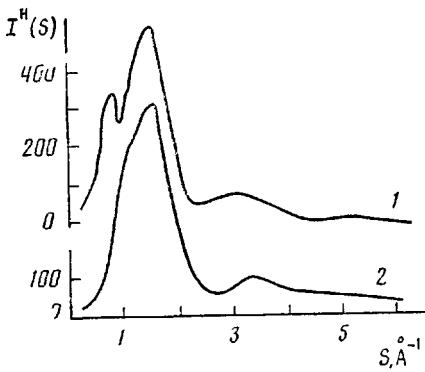


Рис. 1. Нормированная интенсивность для ПС (1) и ПВТ (2)

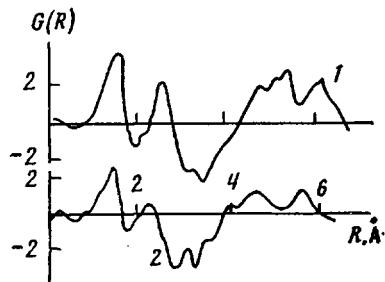
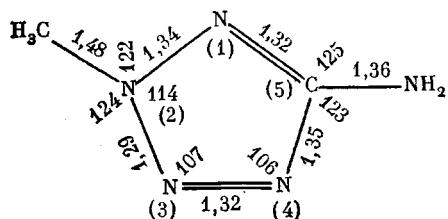


Рис. 2. Радиальная функция распределения для ПС (1) и ПВТ (2)

Сравнивая первый и второй максимумы для ПС и ПВТ, можно видеть, что межатомные расстояния в ПВТ смещены в сторону меньших значений R .

Ниже приведены значения межатомных расстояний и валентные углы для производного тетразола (2-метил-5-аминотетразол) по данным [7].



Из этих данных можно сделать заключение о том, что смещение максимумов для первого и второго пика обусловлено меньшими значениями межатомных расстояний тетразольного цикла по сравнению с межатомными расстояниями бензольного. Интерпретация третьего, четвертого и последующих пиков затруднена. Однако в работе [8] отмечено, что широкий пик в области 5–8 Å у ПС включает ~700 межатомных расстояний, из которых одна треть относится к отдельной цепи, а остальные к межцепным расстояниям.

Из приведенных выше данных и рис. 2 видно, что начало третьего и четвертого широкого пика для ПВТ смещено по сравнению с ПС в сторону меньших значений. В работах [9, 10] приведены результаты квантово-химических расчетов производных тетразолов, из которых следует, что в отличие от бензольного в тетразольном цикле наблюдается неравномерное распределение электронной плотности на атомах азота и углерода, что приводит к появлению дипольного момента и увеличению межцепного взаимодействия. Следовательно, смещение широких пиков у ПВТ в сторону меньших размеров можно объяснить уменьшением как внутримолекулярных, так и межцепных межатомных расстояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dyer E. // J. Polymer Sci. A. 1968. V. 16. № 4. P. 729.
2. Бюллэр К. У. // Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 556.
3. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Г. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
4. Weeker S. M. // J. Mater Sci. 1972. V. 7. P. 1249.
5. Скрышевский А. Ф. // Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1980. С. 100.
6. Васин И. О., Гладышева Г. И. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 446.
7. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. // Строение органического вещества. М., 1980. С. 422.
8. Марихин В. А., Масникова Л. П. // Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 22.
9. Островский В. А. // Журн. орг. хим. 1979. Т. 15. № 4. С. 844.
10. Харатян В. Г., Гавамян В. Б. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 12. С. 751.

Кемеровский государственный
университет

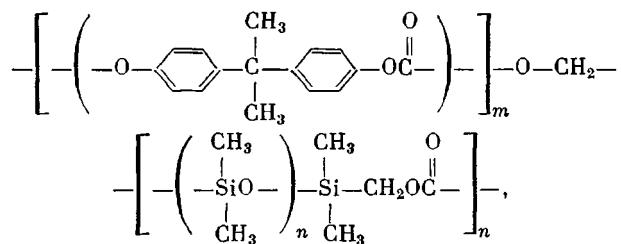
Поступила в редакцию
9.VIII.1987

УДК 541.64 : 533.7

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИКАРБОНАТСИЛОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

Ежов В. К., Ерганов С. А., Костин А. И.

К полимерным мембранам, применяемым для разделения газовых смесей [1], предъявляется требование высокой удельной производительности, селективности и механической прочности. Полые волокна, изготовленные из поли(4-метилпентен-1), обладают невысокой удельной производительностью. Плоская асимметричная мембрана из поливинилtrimетилсилана (ПВТМС) обладает большой удельной производительностью, однако ее использование затруднено из-за повышенной хрупкости и горючести. Поликарбонатсилоксановый (ПКС) блок-сополимер [2] удовлетворяет требованиям прочности и производительности и может быть переработан как в полое волокно, так и в плоскую мембрану. Был синтезирован блок-сополимер ПКС для медицинских целей [3], гидролитически устойчивый в нейтральной среде. Дальнейшее развитие этих работ — создание блок-сополимера типа А—В на основе поликарбонат-полисилоксана [4]



где m и n — количество звеньев мономера в блоках.

В отличие от полимера «Карбосил» [3] в новом полимере в силоксановом блоке заменены группы $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ и $-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ на $-\text{CH}_2\text{O}-$, что значительно упрощает получение гидролитически более устойчивого полимера и расширяет сырьевую базу.

В данной работе изучена зависимость газопроницаемости ПКС от соотношения блоков и их величин. Коэффициенты проницаемости Q газов O_2 , N_2 , CO_2 , CO , Ar , He , CH_4 , C_3H_8 определяли хроматографическим методом [5] с точностью до 5%. Содер-