

УДК 541.64:542.954

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

© 2007 г. В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Л. И. Верещагин

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 31.03.2006 г.
Принята в печать 06.09.2006 г.

Установлена способность 5-хлорметилтетразола вступать под действием основания в реакцию поликонденсации (полиалкилирования) с образованием гетероцепных олигомерных продуктов. Поликонденсация в присутствии N–H незамещенных поли-С-винилтетразолов приводит к получению высокомолекулярных привитых сополимеров с боковыми полиметилентетразольными цепочками. Изучены некоторые свойства разветвленных полимерных продуктов, которые характеризуются высокой плотностью и большим относительным содержанием азота.

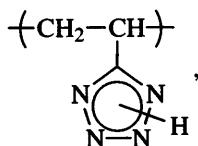
Тетразолсодержащие полимеры, благодаря присущему им комплексу физико-химических и эксплуатационных характеристик (таких, как высокие энталпии образования, низкая чувствительность к удару и трению, относительно высокая термостабильность, повышенная плотность, низкие температуры горения и образование большого количества нейтрального газа при термическом разложении), относятся к перспективным компонентам порохов, взрывчатых композиций, реактивных топлив и газогенерирующих систем [1–7]. С этих позиций наибольшее внимание исследователей привлекает карбоцепной полимер поли-5-винилтетразол (ПВТ), технология промышленного производства которого основана на реакции азидирования полиакрилонитрила [8]. ПВТ – аморфный полимер с температурой стеклования 100°C, высокой плотностью (1.3–1.45 г/см³ в зависимости от способа получения) и температурой начала разложения ~220°C [9]. Из-за повышенной самоассоциации макромолекулярных цепей ПВТ имеет ограниченный набор растворяющих его жидкостей: сильно донорные растворители ДМФА и ДМСО, водно-органические (ацетон, ацетонитрил, этанол) смеси, водные растворы сильных минеральных кислот (H₂SO₄, HClO₄) и ряда неорганических солей (роданидов, иодидов, перхлоратов) [10–12]. В неионизованном состоянии ПВТ ограниченно совместим с водой, несмотря на то, что

является типичной полимерной кислотой (pK_0 4.65); полимерные соли неограниченно смешиваются с водой [13]. Для улучшения совместимости ПВТ с компонентами композиционных материалов на его основе полимер подвергают модификации. Практическую реализацию нашла реакция алкилирования тетразольных циклов действием на полимер диметилсульфата в среде ДМФА в присутствии основания [14]. Модифицированный полимер, содержащий в структуре звенья изомерных 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов (МВТ), растворим в гораздо более широком ряду растворителей, нежели исходный ПВТ [10]. Однако введение в тетразольный цикл метильных групп приводит к некоторой потере полимером энергетических характеристик, снижению плотности (до 1.2–1.25 г/см³) и уменьшению относительного содержания азота. Последнее обстоятельство негативно сказывается на возможности использования тетразолсодержащих полимеров в качестве химических генераторов инертного газа – азота. В настоящей работе развит новый подход к макромолекулярному дизайну тетразолсодержащих полимеров с целью синтеза разветвленных полимеров с повышенным содержанием азота, исследованы некоторые свойства получаемых продуктов.

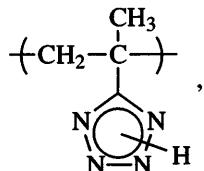
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-Хлорметилтетразол (ХМТ) ($T_{пл} = 88^{\circ}\text{C}$) и 5-(β-хлорэтил)тетразол (ХЭТ) ($T_{пл} = 104^{\circ}\text{C}$)

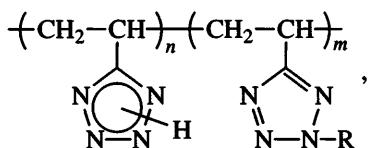
синтезировали по известным методикам [15, 16]. Использованные в качестве полимерных матриц для прививочной поликонденсации ПВТ с $M_w = 25 \times 10^4$



поли-5-изопропенилтетразол (ПИПТ) с $M_w = 15 \times 10^4$



сополимеры 5-винилтетразола с МВТ состава 0.75 : 0.25 (I) и с 2-амил-5-винилтетразолом состава 0.5 : 0.5 (II)



где R = CH₃ (I) и C₅H₁₁ (II), получали радикальной полимеризацией по методикам [17, 18].

Поликонденсацию хлоралкильных производных тетразола в среде ДМФА с добавлением эквимольного количества триэтиламина (ТЭА) проводили в термостатируемой ячейке в атмосфере аргона при постоянном перемешивании при 60°C в случае ХМТ и 120°C в случае ХЭТ. Продолжительность процесса варьировали от 0.25 до 24 ч. Образующиеся полимерные продукты выделяли из реакционной массы высаждением в 0.1 M водный раствор HCl, промывали дистilledированной водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Синтез привитых сополимеров осуществляли аналогичным способом с добавлением в реакционную среду высокомолекулярной

матрицы, в качестве которой использовали ПВТ, ПИПТ, а также сополимеры I и II. Мольное соотношение участвующего в поликонденсации мономера (ХМТ или ХЭТ) и полимера (поли-С-винилтетразола) составляло 10 : 1. Соотношение алкилентетразольных (боковая цепь) и винилтетразольных (основная цепь) звеньев в привитом сополимере рассчитывали из весовых количеств взятого в реакцию исходного карбопенового полимера и выделенного продукта прививочной поликонденсации.

Плотность полимеров определяли пикнометрическим методом [19]. Для турbidиметрического титрования использовали 0.1%-ные растворы полимеров в ДМФА, в качестве осадителя – 0.1 M водный раствор HCl. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектрическом колориметре КФК-2. Потенциометрические измерения проводили с использованием иономера ЭВ-74. ММ образцов олигомеров рассчитывали из данных элементного анализа по остаточному содержанию хлора. Термограммы полимеров снимали на дериватографе фирмы МОМ в динамическом режиме; скорость нагревания 5 град/мин. Вязкость растворов полимеров в ДМФА определяли с использованием вискозиметра Уббелоде при 20°C. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре "Varian VXR-500" в растворах дейтерированного ДМСО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Склонность тетразольного цикла к реакции алкилирования галоидными алкилами в основной среде используется не только для модификации N–H незамещенных поли-С-винилтетразолов, но и для синтеза гетероцепных полиалкилентетразолов взаимодействием бис-тетразолов с дигалогеналканами [20]. В данной работе аналогичные политетразолы получены гомополиконденсацией ХМТ и ХЭТ в среде ДМФА в присутствии ТЭА.

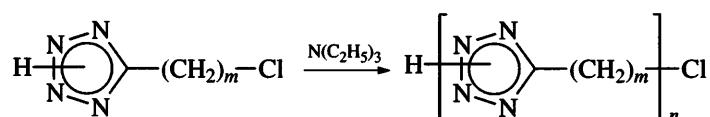


Таблица 1. Свойства полиалкилентетразолов

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание азота, %	[η] в ДМФА при 20°C	Температура размягчения, °C	Температура начала	Плотность, г/см³	Растворители*
Полиметилентетразол	1.6	66.9	0.08	75–80	230	1.22	ДМФА, ДМСО, водные растворы H_2SO_4 (38.7%), NH_4SCN (4.5 M), $LiClO_4$ (3.5 M)
Полиэтилентетразол	1.7	57.0	0.09	78–82	225	1.19	ДМФА, ДМСО, водные растворы H_2SO_4 (30.0%), NH_4SCN (2.9 M), $LiClO_4$ (2.7 M)

* В скобках указана минимальная растворяющая концентрация низкомолекулярного электролита при 20°C.

($m = 1, 2$). Эту реакцию можно классифицировать как полиалкилирование, где роль алкилирующего агента и субстрата выполняет замещенный тетразол. Найденные характеристические вязкости и ММ (табл. 1), соответствующие наличию в цепи 15–20 повторяющихся метилен- или этилен-тетразольных звеньев, указывают на олигомерную природу образующихся продуктов реакции. Кинетические исследования поликонденсации показали, что скорость образования и конечный выход олигомерных полиалкилентетразолов гораздо выше в реакции с участием ХМТ (рис. 1). Более того, при температуре поликонденсации ХМТ (60°C) реакция с участием ХЭТ не происходит. Для проведения поликонденсации ХЭТ тем-

пературу реакции необходимо повысить до 120°C, но даже в таких условиях выход олигомерного продукта за 48 ч не превышает 17–20%. Замена атома галогена в молекуле ХЭТ на бром или иод существенного влияния на процесс поликонденсации не оказывает [21]. Все это указывает на более высокую алкилирующую способность хлорметильной группы по отношению к тетразолат-аниону по сравнению с β-галогенэтильными реакционными группами. Следует отметить зависимость изменения степени полимеризации \bar{P}_n во времени при поликонденсации ХМТ. Если конверсия монотонно увеличивается в течение 9–10 ч реакции, то степень полимеризации резко возрастает за первые 0.5 ч (до 10–12), а в дальнейшем лишь удваивает свое значение, достигая максимальной величины (как и конверсия) через 9–10 ч (рис. 1). Максимальная ММ продуктов поликонденсации ХМТ и ХЭТ не превышает 2000, что указывает на их олигомерную природу.

Алкилирование 5-замещенного тетразольного цикла в основной среде всегда приводит к образованию двух изомерных 1,5- и 2,5-дизамещенных продуктов [22]. Это явление имеет место и при поликонденсации галогеналкильных производных тетразола. Наличие в спектрах ЯМР ^{13}C получаемых полиалкилентетразолов двух сигналов углерода гетероцикла с хим. сдвигами $\delta = 151.95$ и 160.64 м.д. указывает на присутствие в макромолекуле двух изомерных мономерных фрагментов с 1,5- и 2,5-диметилензамещенными тетразольными циклами; соотношение изомеров составляет 1 : 3.

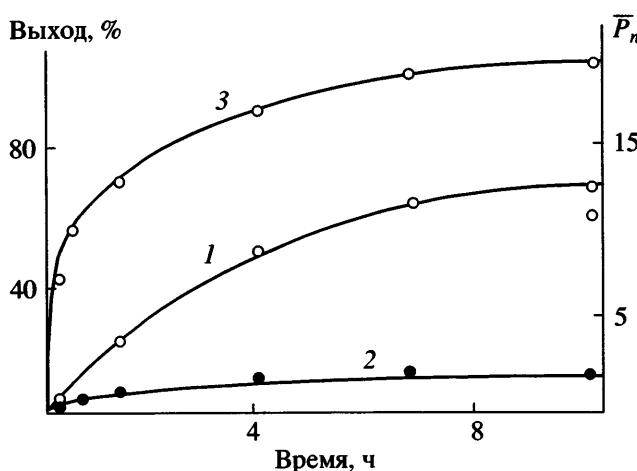


Рис. 1. Зависимость выхода полиметилен- (1) и полиэтилентетразола (2), а также степени полимеризации \bar{P}_n полиметилентетразола (3) от продолжительности реакции поликонденсации ХМТ при 60°C и ХЭТ при 120°C.

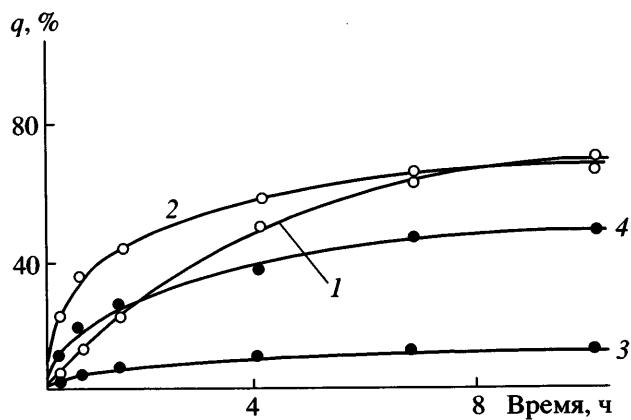


Рис. 2. Зависимость степени превращения q от продолжительности реакции поликонденсации ХМТ при 60°C (1, 2) и ХЭТ при 120°C (3, 4) в отсутствие (1, 3) и в присутствии ПВТ (2, 4).

Полиалкилентетразолы представляют собой неокрашенные порошкообразные вещества с физико-химическими константами, представленными в табл. 1. По растворимости, значениям плотностей и термостойкости гетероцепочные полимеры в большей степени схожи с поли-N-винил-, нежели с поли-C-винилтетразолами. Но в отличие от обоих типов карбоцепных поливинилтетразолов полиалкилентетразолы способны переходить в вязкотекучее состояние при относительно низких температурах размягчения. По процентному количеству азота продукт поликонденсации ХМТ превосходит карбоцепные тетразолсодержащие полимеры ~ на 10%, что делает его весьма перспективным компонентом газогенерирующих систем. Следует отметить, что на настоящий момент полимеров с большим относительным содержанием азота, чем у полиметилентетразола, не синтезировано.

Реакцию поликонденсации ХМТ и ХЭТ можно использовать для синтеза разветвленных тетразолсодержащих полимеров, содержащих в качестве основной цепи макромолекулу поливинилтетразола и боковые полиалкилентетразольные цепочки. В качестве полимерной матрицы для прививочной поликонденсации нами были использованы поли-C-винилтетразолы с N–H незамещенными тетразольными фрагментами: ПВТ, ПИПТ, сополимеры I и II. Присутствие высокомолекулярной матрицы существенно повышает степень превращения ХЭТ, но практически не оказывается на таковой для процесса с участием ХМТ, увеличивая, однако, скорость реакции

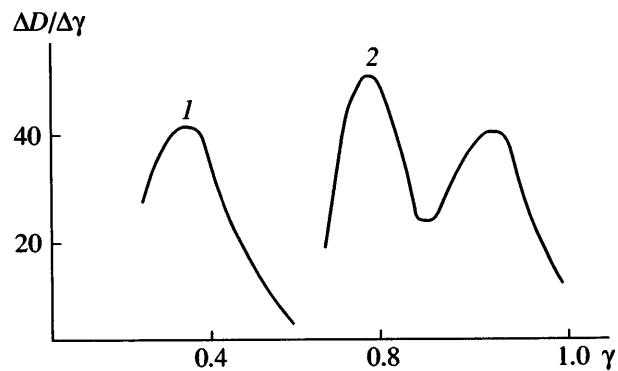
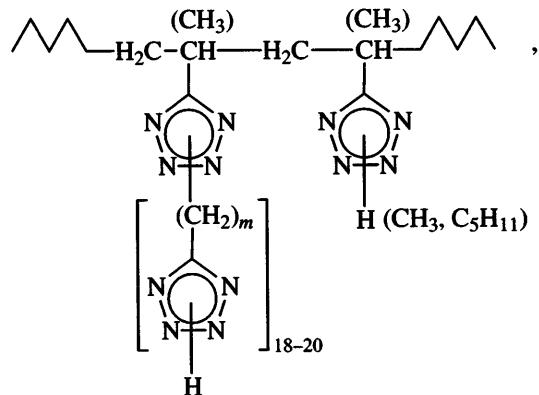


Рис. 3. Результаты турбидиметрического титрования продукта прививочной поликонденсации ХМТ к ПВТ (1) и механической смеси полиметилентетразола и ПВТ (2).

(рис. 2). Максимальная степень превращения ХМТ в условиях прививочной поликонденсации достигается за 5–6 ч. В результате поликонденсации ХМТ и ХЭТ в приведенных выше условиях, но в присутствии высокомолекулярной матрицы, были синтезированы привитые сополимеры общей формулы



где $m = 1, 2$.

Учитывая тот факт, что даже на начальных стадиях превращения хлоралкилтетразолов из реакционной системы выделены исключительно привитые сополимеры без примеси олигомерных продуктов, можно предположить ступенчатый характер формирования боковой алкилентетразольной цепи. Однако это не исключает возможность одновременного образования в системе низкомолекулярных продуктов конденсации (димерных, тримерных), которые наряду с мономерами участвуют в прививке к полимерной матрице.

Таблица 2. Характеристики продуктов прививочной поликонденсации ХМТ и ХЭТ на полимерную матрицу (исходное мольное соотношение хлоралкилтетразол : поли-С-винилтетразол = 10 : 1)

Полимерная матрица	Соотношение мономерных звеньев алкилентетразол (боковая цепь) : винилтетразол (основная цепь)	Число мономерных звеньев винилтетразола между узлами разветвления	[η] в ДМФА при 20°C	Плотность, г/см³	Растворители
ПВТ*	5 : 1	2–3	0.3	1.52	ДМФА, ДМСО, водные растворы H_2SO_4 , NH_4SCN , LiClO_4
ПВТ	6 : 1	~2	0.2	1.70	То же
ПИПТ**	2 : 1	7–8	0.45	1.38	То же и водный раствор NaOH
Сополимер I	7 : 1	1–2	0.5	1.28	То же
Сополимер II	6 : 1	~2	1.7	—	То же, но не растворим в водном растворе NH_4SCN

* Продукт прививочной поликонденсации ХЭТ на ПВТ.

** Исходное мольное соотношение ХМТ : ПИПТ = 2.2 : 1.

Подтверждением образования привитых разветвленных сополимеров служили результаты спектрального анализа, исследования растворимости полимеров, свойств их растворов, данные турбидиметрического титрования. Вид дифференциальных кривых осаждения сополимеров су-

щественно отличается от аналогичного для механической смеси поливинил- и полиалкилентетразолов (рис. 3). В спектрах ЯМР ^1H привитых сополимеров присутствуют сигналы протонов основной углеводородной цепи при $\delta = 1.86$ м.д. (CH_2), 2.52 (CH), протонов заместителей в тетразольном цикле в 4.24 м.д. (CH_3) (в случае сополимера I) и 0.89, 1.35, 4.65 м.д. (C_5H_{11}) (в случае сополимера II), относящихся к мономерным звеньям основной цепи. Протоны боковой полиметилентетразольной цепи характеризуются в спектре набором сигналов в области 6.28–6.64 м.д., а полиэтилентетразольной цепи двумя наборами сигналов в области 4.82–4.90 м.д. (CH_2 при $C_{\text{цикл}}$) и 6.11–6.37 (CH_2 при $N_{\text{цикл}}$). Мультиплетность сигналов протонов метиленовых групп объясняется отмеченным выше фактом формирования полиалкилентетразольной цепи из изомерных 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразольных фрагментов. Существование указанных структур наглядно подтверждено спектрами ЯМР ^{13}C , в которых имеются соответствующие сигналы $C_{\text{цикл}}$ при 151.04 и 160.91 м.д.

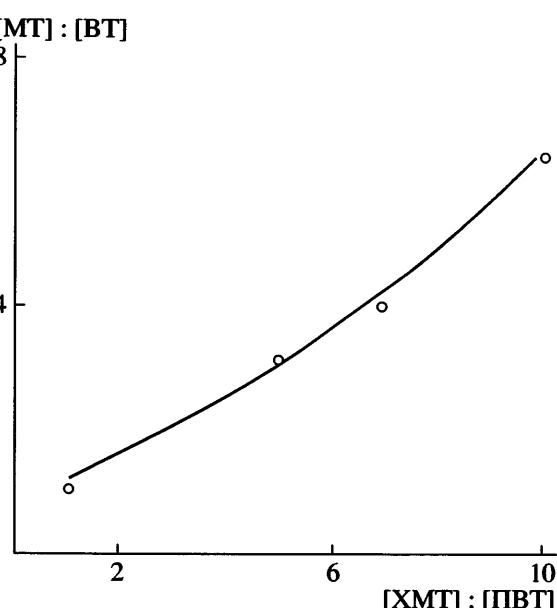


Рис. 4. Зависимость мольного соотношения мономерных звеньев метилентетразола (боковая цепь) и винилтетразола (основная цепь) ([МТ] : [ВТ]) в привитом сополимере от исходного соотношения ХМТ : ПВТ при прививочной поликонденсации.

Параметры, характеризующие структуру образующихся разветвленных полимерных продуктов, представлены в табл. 2. Соотношение числа мономерных звеньев боковых (полиалкилентетразольных) и основной (поливинилтетразольной) полимерных цепей в 1.5–2 раза отличается от исходного соотношения компонентов прививочной

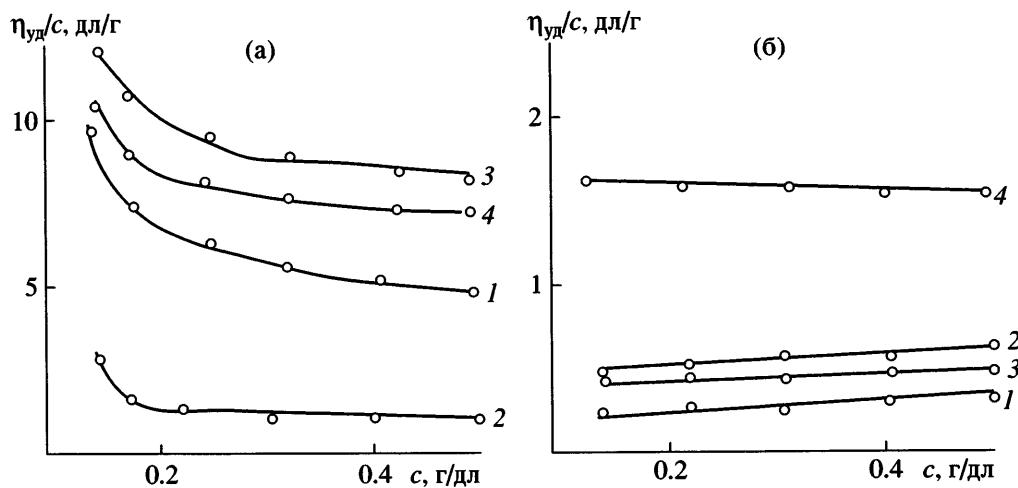


Рис. 5. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов поли-С-винилтетразолов ПВТ (1), ПИПТ (2), сополимеров I (3) и II (4) (а), а также соответствующих продуктов прививочной поликонденсации к ним ХМТ (б) в ДМФА при 20°C.

поликонденсации и мало зависит от природы высокомолекулярной матрицы и хлоралкильного производного тетразола при десятикратном избытке подшивающего мономера. При уменьшении избытка ХМТ состав привитого сополимера приближается к составу исходной смеси (рис. 4 и табл. 2, пример с ПИПТ). Если принять допущение, что длина боковых полиалкилентетразольных цепей приблизительно равна длине полиалкилентетразолов ($\bar{P} = 15-20$), синтезированных поликонденсацией ХМТ и ХЭТ в аналогичных условиях, но в отсутствие высокомолекулярной матрицы, то плотность разветвления в привитых сополимерах будет соответствовать значениям, приведенным в таблице.

Получаемые порошкообразные продукты привитой поликонденсации отличаются повышенной плотностью, которая превосходит аналогичные параметры у исходных ПВТ, ПИПТ (1.4 и 1.3 г/см³ соответственно) и полиалкилентетразолов (табл. 1). Максимальным значением плотности характеризуется продукт на основе ПВТ с боковыми полиметилентетразольными цепочками. Подтверждением образования привитых сополимеров служит изучение их растворимости и поведения в растворах. В целом по набору растворителей сополимеры в большей степени приближаются к гетероцепочным полиалкилентетразолам (табл. 2), чем к карбоцепочным поливинилтетразолам. В отличие от линейных поли-С-винилтетразолов, использованных в качестве матрицы для

прививочной поликонденсации, разветвленные полимеры не растворимы в водных растворах щелочей (за исключением сополимера на основе ПИПТ), несмотря на наличие остаточных N-H незамещенных тетразольных циклов в основной полимерной цепи и аналогичных терминалных фрагментов в полиалкилентетразольных цепочках. Привитые сополимеры, в отличие от исходных поливинилтетразолов, не проявляют полиэлектролитных свойств, что выражается в линейных концентрационных зависимостях приведенной вязкости их растворов (рис. 5). Кроме того, вязкость растворов привитых сополимеров существенно меньше, чем у исходных линейных поли-С-винилтетразолов. Этот факт наряду со слабой зависимостью приведенной вязкости от концентрации сополимеров в растворе служит еще одним подтверждением их разветвленной структуры. Причиной тому является хорошо известное явление [23] компактизации макромолекулярных клубков разветвленных полимеров вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий боковых цепей. Боковые полиалкилентетразольные цепи сформированы из полярных дизамещенных тетразольных фрагментов, что должно приводить к сильным межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействиям и способствовать образованию глобулярной структуры макромолекул.

Влияние боковых полиметилентетразольных цепей на свойства получаемых разветвленных полимеров наглядно показано на рис. 6а. По мере

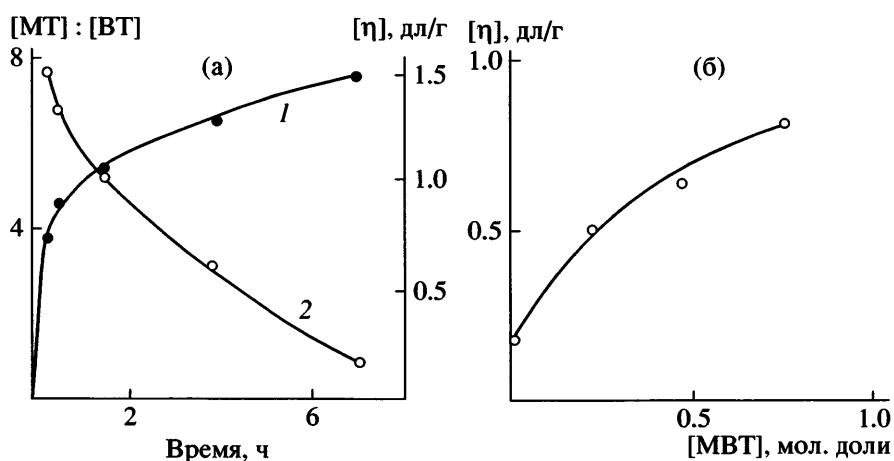


Рис. 6. Зависимости соотношения мономерных звеньев метилентетразола (боковая цепь) и винилтетразола (основная цепь) ($[MT] : [BT]$) в привитом сополимере (1), характеристической вязкости сополимеров от продолжительности прививочной поликонденсации ХМТ к ПВТ (2) (а) и доли звеньев МВТ в сополимере I (б).

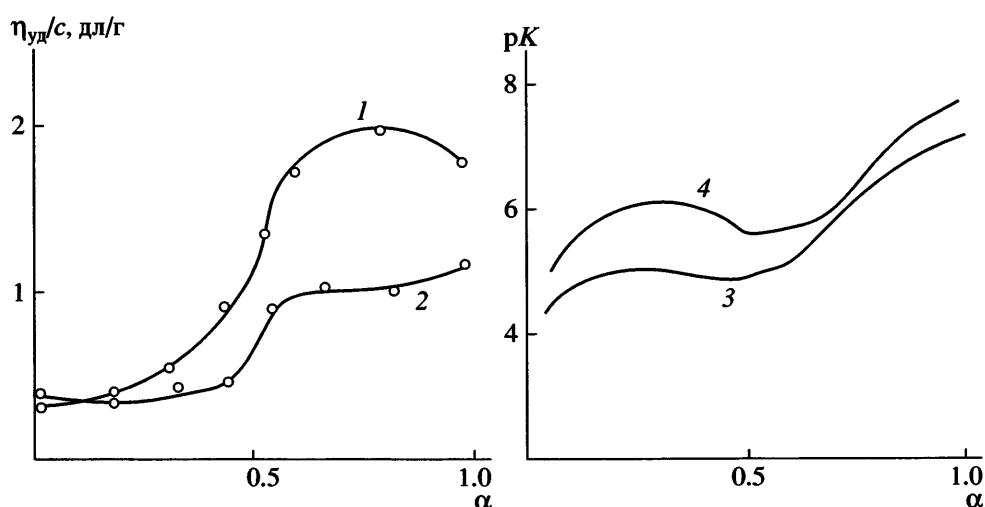


Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости и pK от степени ионизации ПИПТ (1, 3) и продукта прививочной поликонденсации к нему ХМТ (2, 4) в водных растворах при 20°C.

протекания прививочной поликонденсации ХМТ на ПВТ отношение числа мономерных звеньев в боковой и основной цепях увеличивается (т.е. наблюдается рост боковых цепочек), характеристическая вязкость получаемых продуктов, наоборот, уменьшается. Вязкостные характеристики получаемых разветвленных полимеров зависят и от высокомолекулярной матрицы, использованной для прививочной поликонденсации. Алкильные заместители, присутствующие в линейных поли-С-винилтетразолах (сополимеры I и II), препятствуют межмолекулярным взаимодействиям боковых полиметилентетразольных це-

пей в получаемых привитых сополимерах. Как следствие, имеет место уменьшение степени компактизации макромолекулярных клубков и возрастание характеристической вязкости привитого сополимера. Например, наблюдается выраженная тенденция увеличения вязкости сополимера с повышением содержания метилзамещенных тетразольных циклов в исходном сополимере I, использованном для прививочной поликонденсации (рис. 6б). Эффект экранирующего действия алкильных заместителей более резко проявляется с увеличением размеров углеводородного радикала: характеристическая

вязкость привитого сополимера на основе сополимера II в 3.5 раза превосходит вязкость аналогичного сополимера на основе сополимера I (табл. 2) при одинаковой степени разветвленности. Можно отметить и некоторую взаимосвязь характеристической вязкости привитых сополимеров и их плотности (табл. 2). Более сильная компактизация полимерных клубков, вероятно, способствует их более плотной упаковке в надмолекулярной структуре, что способствует росту плотности полимерного продукта.

Уменьшение степени разветвленности приводит к проявлению привитым сополимером свойств, присущих использованному для модификации линейному поли-С-винилтетразолу. Примером может служить привитой сополимер на основе ПИПТ, который, как и исходный линейный полимер, проявляет свойства полимерной кислоты. Разветвленный полимер растворим в водных растворах щелочей, проявляет эффект полиэлектролитного набухания (хотя и в меньшей степени, чем ПИПТ) при ионизации (рис. 7, кривые 1, 2) и обнаруживает существование конформационного перехода из компактной конформации макромолекул, стабильной при низких степенях ионизации, в развернутую при высоких (рис. 7, кривые 3, 4). При этом свободная энергия конформационного перехода для водных растворов привитого сополимера, равная 384.7 против 338.8 Дж/моль [17] для ПИПТ, указывает на возможность участия в стабилизации компактного состояния макромолекул диполь-дипольных взаимодействий между боковыми полиметилентетразольными цепями. Более того, тетразольные циклы боковых цепей благодаря наличию основных атомов азота способны к образованию водородных связей с N—H незамещенными тетразольными циклами основной полимерной цепи, что также должно способствовать стабилизации компактной конформации макромолекул разветвленного полимера. Этим можно объяснить и ослабление кислотных свойств у сополимера (pK_0 4.6) по сравнению с исходным ПИПТ (4.0 [17]).

В заключение можно отметить, что термическая стабильность привитых сополимеров ($T_{разл} = 220\text{--}240^\circ\text{C}$) лежит в пределах, типичных для всех известных тетразолсодержащих полимеров. Однако учитывая высокое содержание азота (до 68%), высокую плотность разветвленных поли-

меров, получаемых прививочной поликонденсацией ХМТ на поли-С-винилтетразолы, можно отнести указанные соединения к наиболее перспективным высокомолекулярным компонентам газогенерирующих систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finnegan W.G., Henry R.A.* Pat. 3004959 USA. 1961.
2. *Adicoff A.* Pat. 3036086 USA. 1962.
3. *Henry R.A.* Pat. 3351627 USA. 1967
4. *Henry R.A.* Pat. 3383389 USA. 1968.
5. *Torley R.E., Sprague G.S.* Pat. 3397186 USA. 1968.
6. *Островский В.А., Колдобский Г.И.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 84.
7. *Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Гущин В.П., Смирнов А.И.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 507.
8. *Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Karavai V.P., Lesnikovich A.I., Chernavina N.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A.* // Angew. Makromol. Chem. 1994. В. 219. S. 77.
9. *Роцупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С., Курмаз С.В., Афанасьев Н.А., Фрончек Э.В., Королов Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1726.
10. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Баженов Д.Н., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 856.
11. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Баженов Д.Н., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1948.
12. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1757.
13. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафонов А.П., Адамова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
14. *Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Chernavina N.I., Lesnikovich A.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A.* // Angew. Makromol. Chem. 1994. В. 219. S. 89.
15. *Yaouanc J.J., Sturtz G., Kraus J.C., Chastel C., Colin J.* // Tetrahedron Lett. 1981. V. 21. № 28. P. 2689.
16. *Arnold C., Thatcher D.* // J. Org. Chem. 1969. V. 37. № 4. P. 1141.

17. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Вещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
18. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1997.
19. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
20. Dyer E., Christie P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1968. V. 6. № 4. P. 729.
21. Einberg F.J. Pat. 4013596 USA. 1977.
22. Butler R.N. Advances in Heterocyclic Chemistry. Norwich: Acad. Press, 1977. V. 21.
23. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.

Branched Tetrazole-Containing Polymers

V. N. Kizhnyaev, F. A. Pokatilov, and L. I. Vereshchagin

Irkutsk State University,
ul. Karla Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia
e-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

Abstract—It has been established that the polycondensation (polyalkylation) of 5-chloromethyltetrazole occurs in a basic medium to give rise to heterochain oligomeric products. When carried out in the presence of N—H unsubstituted poly(C-vinyltetrazoles), polycondensation yields high-molecular-mass graft copolymers containing side poly(methylenetetrazole) chains. Some properties of branched polymeric products that are characterized by a high density and a large relative content of nitrogen have been studied.