

УДК 541.64:547.796.1

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА МЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

О. С. ЩЕРБАКОВА¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ²⁾, А. В. ЗУРАЕВ²⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ³⁾

¹⁾Средняя школа № 180, ул. Радужная, 8/3, 220020, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведена оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола и показано, что процесс его получения как при использовании в качестве исходного сырья гомополимера акрилонитрила, так и промышленно выпускаемого его сополимера с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокилотой может быть осуществлен аппаратурно одностадийно без промежуточного выделения поли-5-винилтетразола. При этом необходимый продукт по составу, структуре и свойствам идентичен таковому, полученному с использованием двухстадийного процесса. Возможность отказа от промежуточного выделения поли-5-винилтетразола позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для получения метилированного поли-5-винилтетразола диметилформамида, исключить из процесса использование раствора HCl, а также существенно уменьшить временные и энергетические затраты на проведение процесса.

Ключевые слова: поли-5-винилтетразол метилированный; аппаратурно одностадийный метод синтеза.

OPTIMIZATION OF THE METHOD FOR SYNTHESIS OF METHYLATED POLY-5-VINYLTETRAZOLE

O. S. SCHERBAKOVA^a, Yu. V. GRIGORIEV^b, A. V. ZURAEV^b, I. M. GRIGORIEVA^b, O. A. IVASHKEVICH^c

^aSecondary school No. 180, 8/3 Viasiolkavaja Street, Minsk 220020, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^cBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Zuraev (zuraev@bsu.by)

Optimization of the method for the synthesis of methylated poly-5-vinyltetrazole was carried out and it was shown that the process of its preparation, both with the homopolymer acrylonitrile and the commercially available copolymer

Образец цитирования:

Щербакова ОС, Григорьев ЮВ, Зураев АВ, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;1:45–50. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-45-50>

For citation:

Scherbakova OS, Grigoriev YuV, Zuraev AV, Grigorieva IM, Ivashkevich OA. Optimization of the method for synthesis of methylated poly-5-vinyltetrazole. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;1:45–50. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-45-50>

Авторы:

Ольга Сергеевна Щербакова – учитель.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Александр Викторович Зураев – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Olga S. Scherbakova, teacher.
kovalevich-olya91@mail.ru

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by

Alexander V. Zuraev, junior researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.
zuraev@bsu.by

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by

with methyl acrylate and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, as starting materials, can be carried out in a single-step apparatus without intermediate release of poly-5-vinyltetrazole. At the same time, the resulting product is identical in composition, structure, and properties to that obtained using a two-stage process. Ability to refuse intermediate release of poly-5-vinyltetrazole allows to reduce the amount of dimethylformamide required for the preparation of methylated poly-5-vinyltetrazole twice, exclude the use of HCl solution from the process, and significantly reduce the time and energy costs of the process.

Key words: poly-5-vinyltetrazole methylated; one-stage instrumental synthesis method.

Введение

Первые сведения о синтезе и свойствах тетразолсодержащих полимеров появились около 50 лет назад [1], и с тех пор эти полимеры привлекают внимание исследователей-химиков как перспективные многоцелевые материалы [2–5]. Интерес к ним обусловлен наличием комплекса специфических свойств, в частности высокой энергетикой в сочетании с достаточной термостабильностью, значительным содержанием азота и совместимостью с широким кругом химических соединений различной природы. Поэтому тетразолсодержащие полимеры можно рассматривать как компоненты горючих и термически деструктурируемых систем различного назначения, в частности генераторов азота, композиций для вспенивания полимерных материалов и различных систем аварийного спасения. Следует, однако, отметить, что широкое практическое использование тетразолсодержащих полимеров сдерживается их труднодоступностью, связанной со сложностью и многостадийностью методов получения.

В настоящей работе приведены результаты исследований по оптимизации метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола (МПВТ) – одного из перспективных для практического использования тетразолсодержащих полимеров.

Материалы и методы исследования

Термогравиметрию (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) проводили с использованием термоанализатора NETZSCH STA 429 (Германия) в атмосфере азота (применялся корундовый тигель, скорость нагрева 10 °С/мин, масса навески 1–3 мг, температурный диапазон нагрева от 30 до 500 °С). Чувствительность ДСК-анализа 1 мкВт, погрешность измерения 2–3 %; чувствительность ТГ-анализа 0,1 мкг, погрешность измерения потери массы 1 мкг. Инфракрасные спектры регистрировали на фурье-ИК-спектрометре Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR (США) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹, число сканирований – 24.

Для синтетических и аналитических целей использовали реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.», при необходимости их дополнительно очищали по общепринятым методикам. Исходными для проведения тетразолирования являлись гомополимер акрилонитрила (ПАН) (молекулярная масса порядка 60 тыс. у. е.) и промышленно выпускаемый заводом «Полимир» ОАО «Нафтан» сополимер акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (93 : 6 : 1), используемый для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5» (молекулярная масса порядка 40 тыс. у. е.).

Приготовление азидирующего агента. 39 г (0,6 моль) азидата натрия и 32,1 г (0,6 моль) хлорида аммония нагревают в 300 мл диметилформамида при перемешивании на кипящей водяной бане в течение 3 ч, и реакционную смесь фильтруют горячей. Фильтрат (азидирующий агент), представляющий собой светло-желтую жидкость, из которой при хранении кристаллизуются игольчатые кристаллы азидата аммония, используют в дальнейшем для получения МПВТ. Азидирующий агент сохраняет свои свойства при хранении в герметично закрытой стеклянной посуде в течение 3 мес. Перед применением его нагревают до растворения твердой фазы и употребляют в виде раствора.

Синтез поли-(N-метил)-5-винилтетразола (МПВТ). Метод А. 26,5 г (0,5 моль) полиакрилонитрила растворяют в 450 мл диметилформамида, добавляют 300 мл азидирующего агента и нагревают в течение 2 ч при перемешивании до 110 °С. Через 0,5 ч после достижения этой температуры в реакционную смесь добавляют 110 мл дистиллированной воды тремя равными порциями с интервалом 10 мин. После этого продолжают перемешивание при 110–115 °С в течение 20 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждают до 40 °С, медленно при перемешивании добавляют 48 мл (0,5 моль) диметилсульфата, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Не прекращая перемешивания, порциями добавляют 103,5 г (0,75 моль) сухого карбоната калия, затем в течение 20 мин – еще 48 мл (0,5 моль) диметилсульфата, и смесь перемешивают при 40 °С в течение 4,5 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры и осаждения твердой фазы раствор полимера декантируют, осаждают в 3,5 л изопропилового спирта, фильтруют и сушат на воздухе. Полученный «сырой» МПВТ растворяют в 400 мл хлороформа и осадок соли отделяют центрифугирова-

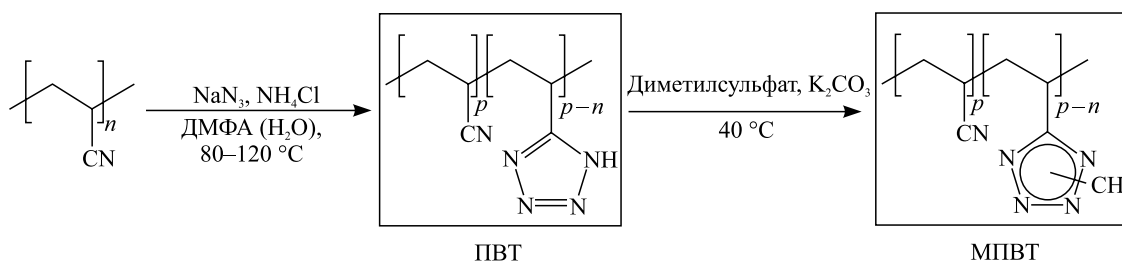
нием. Прозрачный раствор МПВТ осаждают в 3 л изопропилового спирта, полимер отфильтровывают, сушат в вакууме при 70 °С до постоянного веса. Получают 49,2 г (92 %) МПВТ со степенью тетразолирования ~95 % и степенью метилирования ~99 %.

Метод Б. К перемешиваемому раствору 0,12 моль (6,36 г) полиакрилонитрила в 130 мл диметилформамида при комнатной температуре добавляют 0,13 моль (8,58 г) NaN_3 и 0,13 моль (7,06 г) NH_4Cl . Реакционную смесь перемешивают при 80 °С в течение 2 ч, после чего температуру повышают до 100 °С, медленно в течение ~30 мин добавляют 25 мл H_2O и перемешивают при этой температуре 2 ч. Затем, не прекращая перемешивания, добавляют смесь 0,013 моль (0,845 г) NaN_3 и 0,013 моль (0,696 г) NH_4Cl , доводят температуру до 110 °С и перемешивают при этой температуре 2 ч, после чего добавляют еще 0,013 моль (0,845 г) NaN_3 и 0,013 моль (0,696 г) NH_4Cl , повышают температуру до 115–120 °С и перемешивают в течение 25 ч. По окончании процесса обратный холодильник заменяют на прямой, отгоняют из реакционной смеси 60–70 мл азеотропной смеси H_2O – диметилформамид, охлаждают до 40 °С и добавляют 0,03 моль (3,78 г) диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Перемешивают 1 ч при 40 °С, добавляют, не прекращая перемешивания, 0,125 моль (17,25 г) предварительно измельченного K_2CO_3 и прикапывают 0,126 моль (15,12 г) диметилсульфата, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Затем реакционную массу перемешивают 2 ч при 40 °С, фильтруют и фильтрат капельно осаждают в 1 л перемешиваемого изопропилового спирта. Выпавший в осадок полимер (МПВТ) отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл изопропилового спирта и сушат в вакууме при 70 °С. Высушенный полимер растворяют в 220 мл CHCl_3 , центрифугируют, и прозрачный центрифугат осаждают в 1 л перемешиваемого изопропилового спирта. Осажденный МПВТ отфильтровывают, промывают 10 мл изопропилового спирта и сушат при 70 °С в вакууме до постоянного веса. Получают 11,9 г (90 %) МПВТ со степенью тетразолирования ~95 % и степенью метилирования ~99 % в виде белого мелкодисперсного волокнистого порошка.

При использовании в качестве исходного сырья сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), применяемого для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5», процесс проводят аналогичным образом.

Результаты исследований и их обсуждение

Известен двухстадийный способ получения МПВТ [6], заключающийся в азидировании полиакрилонитрила (ПАН) и последующем метилировании образующегося поли-5-винилтетразола (ПВТ) диметилсульфатом в присутствии карбоната калия:



Данный способ предполагает обязательное выделение промежуточного ПВТ и его сушку. В связи с трудоемкостью этой стадии, а также необходимостью использования большого количества растворителей при промежуточном выделении ПВТ нами была исследована возможность одностадийного получения МПВТ путем непосредственного метилирования диметилсульфатом в присутствии K_2CO_3 в качестве конденсирующего агента реакционной смеси, образующейся при азидировании ПАН, т. е. без промежуточного выделения ПВТ.

В результате проведенных исследований обнаружено, что при добавлении к реакционной смеси, получаемой при азидировании ПАН, даже небольшого количества карбоната калия происходит осаждение полимера в виде вязкой массы, что делает протекание дальнейшей реакции метилирования невозможной. По результатам качественного и количественного анализа выпадающий при добавлении K_2CO_3 в осадок полимер представляет собой калиевую соль ПВТ.

Указанного выпадения в осадок не наблюдается в случае, если при синтезе ПВТ в реакционную смесь не добавлять воду, а реакционную смесь по окончании процесса азидирования разбавлять диметилформамидом не менее чем на 30 %. При этом выведения полимера из зоны реакции при добавлении карбоната калия не происходит, процесс метилирования протекает гладко, и в результате синтеза образуется МПВТ, идентичный по своим характеристикам полученному обычным двухстадийным путем. Это позволяет значительно упростить процедуру получения МПВТ, сократить время синтеза

и расход реагентов на выделение промежуточного ПВТ. Однако такой путь применим лишь для небольших (менее 1–2 г ПАН) лабораторных синтезов МПВТ. При проведении синтеза в больших объемах добавление воды при получении ПВТ является обязательным, поскольку эта мера предотвращает возможное выпадение в осадок полимерной массы и способствует увеличению степени тетразолирования ПАН, но, к сожалению, делает невозможным прямое метилирование реакционной массы из-за выпадения полимера в осадок при добавлении K_2CO_3 .

Поскольку при тетразолировании ПАН с использованием азидирующей смеси $NaN_3 - NH_4Cl$ образующийся ПВТ находится в реакционной смеси в виде аммониевой соли и теоретически может вступать в реакции алкилирования без использования дополнительного конденсирующего агента, в рамках настоящей работы была предпринята попытка синтеза МПВТ в одну стадию путем нагревания при 95–100 °С раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде с азидирующей смесью с одновременным добавлением диметилсульфата. В результате синтеза получен полимерный продукт, представляющий собой белый порошок, быстро горящий на воздухе и растворимый, как и ПВТ, только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Титрование полученных образцов полимера показало, что в этих условиях наряду с тетразолированием полиакрилонитрила одновременно протекает и метилирование образующегося ПВТ. Основываясь на том, что получаемый таким способом МПВТ растворим в диметилформамиде и диметилсульфоксиде и не растворим, а только набухает в хлороформе, а также на данных ЯМР-спектроскопии, можно сделать вывод, что в его структуре содержание звеньев, образованных в результате метилирования тетразольного цикла в положение 1, несколько выше, чем в МПВТ, получаемом в две стадии.

Аналогичный полимер, растворимый только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде независимо от температуры проведения процесса (20 и 50 °С), образуется и при метилировании диметилсульфатом реакционной смеси азидирования полиакрилонитрила по окончании процесса тетразолирования.

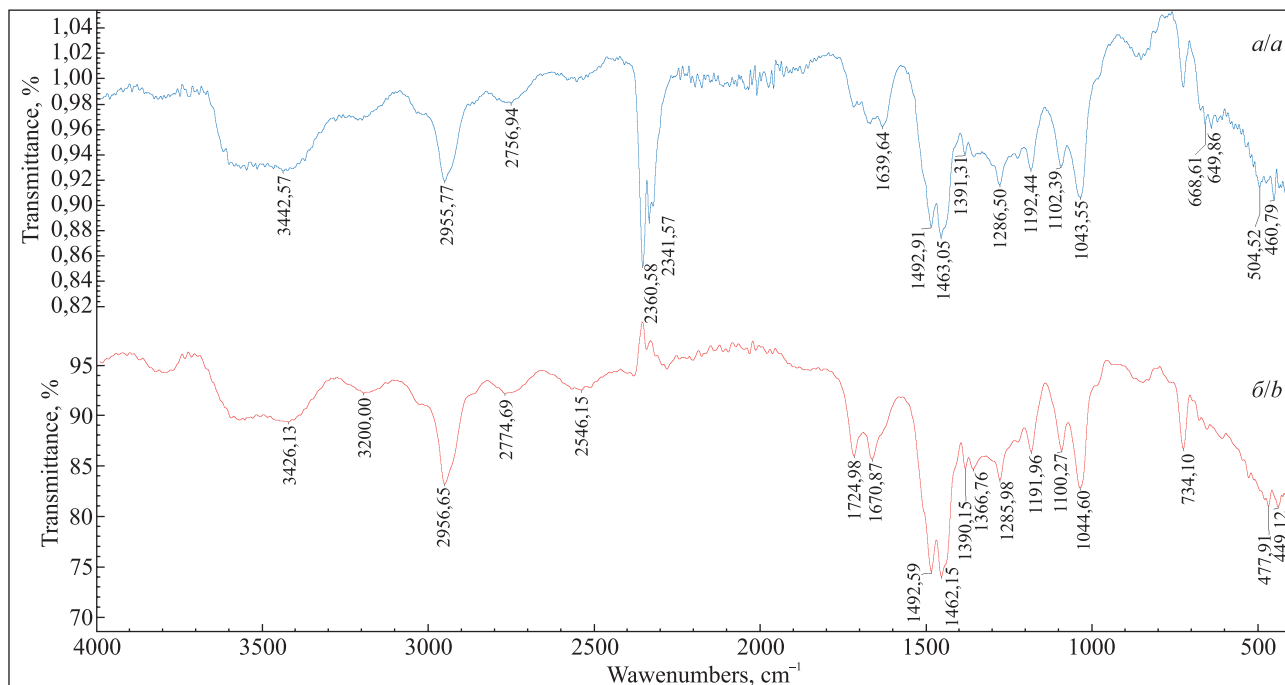
Следует отметить, что тест на растворимость МПВТ в хлороформе является удобным способом примерного определения соотношения N^1 - и N^2 -изомеров в составе полимера. Кроме того, растворимость получаемых образцов МПВТ в органических растворителях, в частности хлороформе, свидетельствует об оптимальном соотношении N^1 - и N^2 -изомеров в составе полимера, что напрямую связано с его растворимостью (совместимостью) в органических пластификаторах, совместно с которыми МПВТ, как правило, может использоваться.

Избежать выпадения полимера при добавлении K_2CO_3 к реакционной смеси после проведения азидирования ПАН можно также, используя для получения ПВТ не смесь сухих NaN_3 и NH_4Cl , а предварительно приготовленную азидирующую смесь и изменяя порядок добавления реагентов при метилировании реакционной смеси. Применение предварительно приготовленной азидирующей смеси дает возможность проводить синтез ПВТ в гомогенных условиях, добавлять в синтез относительно небольшое количество воды и получать реакционную смесь как раствор, в котором ПВТ содержится в виде аммониевой соли. Если такую смесь обработать затем небольшим количеством диметилсульфата, то в результате частичного метилирования ПВТ его свойства меняются таким образом, что последующее добавление K_2CO_3 уже не вызывает осаждения полимера. Дальнейшее метилирование после этой процедуры можно проводить обычным путем. В результате получают МПВТ, идентичный по своим спектральным и физико-химическим свойствам полимеру, получаемому в две стадии.

Несмотря на то что такой подход позволяет значительно упростить синтез МПВТ, проводить его аппаратно в одну стадию и исключить трудоемкую и нетехнологичную стадию выделения и сушки ПВТ, следует, однако, отметить несколько возрастающий при этом расход метилирующего агента, что, по-видимому, связано с присутствием воды в реакционной смеси и, соответственно, частичным гидролизом диметилсульфата. Так, для получения МПВТ с максимальной степенью метилирования требуется 60–70 % избыток диметилсульфата по отношению к стехиометрическому количеству.

Как следует из проведенных исследований, основным фактором, препятствующим нормальному протеканию стадии метилирования ПВТ, находящемуся в реакционной смеси после завершения стадии азидирования ПАН, является присутствие воды. Поэтому нами была изучена возможность осуществления аппаратно одностадийного процесса получения МПВТ, включающего стандартное получение ПВТ из полиакрилонитрила, отгонку воды из реакционной смеси после окончания процесса тетразолирования ПАН и дальнейшее метилирование реакционной смеси диметилсульфатом обычным путем. В результате был получен растворимый в хлороформе образец МПВТ, идентичный по своим спектральным (см. рисунок) и физико-химическим свойствам полимеру, изготавливаемому в две стадии. Отгонка воды из реакционной смеси может быть осуществлена как при атмосферном, так и при пониженном давлении.

По результатам термического анализа МПВТ, полученный без промежуточного выделения ПВТ, устойчив при нагревании до 250 °С, после чего начинает разлагаться с максимумами экзоэффектов при 287 и 378 °С, соответствующими, согласно [7], 2-метил- и 1-метилтетразольным фрагментам в составе МПВТ. Дальнейшее нагревание приводит к эндотермическому выгоранию образца. Аналогичным образом ведет себя при нагревании и образец МПВТ, изготовленный с помощью двухстадийного процесса.

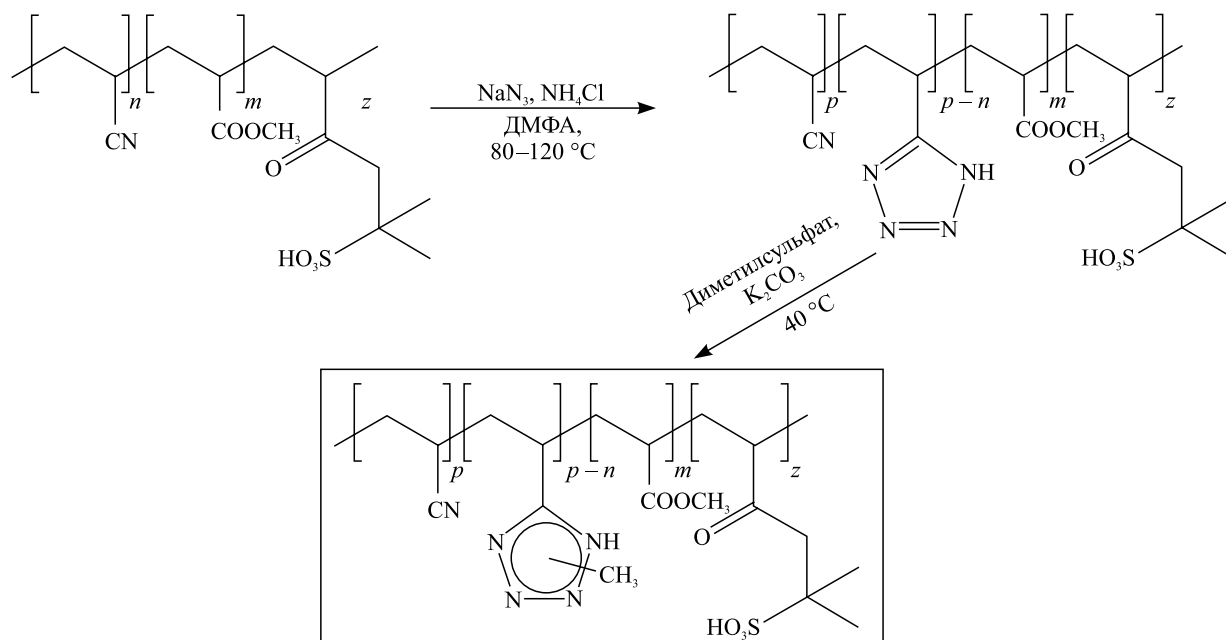


ИК-спектры образцов МПВТ, полученных одностадийным методом с отгонкой воды из реакционной смеси (без выделения ПВТ) (а) и в две стадии (с выделением ПВТ) (б)

IR spectra of MPVT samples, obtained by a single-stage method with the distillation of water from the reaction mixture (without isolation of PVT) (a) and by two stages (with isolation of PVT) (b)

Следует отметить, что общий вид кривых ТГ и ДСК для полученных при выполнении работы образцов МПВТ, нерастворимых в CHCl_3 , схож с кривыми для образцов МПВТ, растворимых в хлороформе, но отличается соотношением площадей экзопиков, соответствующих разложению 1-метил- и 2-метилтетразольных фрагментов в составе полимера.

Поскольку гомополимер акрилонитрила в промышленных масштабах не производится, что делает его относительно труднодоступным продуктом, в рамках настоящей работы изучена возможность использования описанных выше подходов к аппаратурно одностадийному синтезу МПВТ для получения тетразолсодержащего полимера путем азидирования доступного (выпускаемого заводом «Полимир» ОАО «Нафтан») сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), использующегося для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5»:



Установлено, что наличие в исходном полимере звеньев метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты не препятствует осуществлению аппаратурно одностадийного процесса его тетразолирования и последующего метилирования. При этом процесс образования полимера практически не отличается от такового для гомополимера акрилонитрила, а получаемый тетразолсодержащий сополимер по своим физико-химическим характеристикам, в частности растворимости, не отличается от образцов МПВТ, полученных из чистого полиакрилонитрила.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что процесс получения МПВТ как при использовании в качестве исходного сырья гомополимера акрилонитрила, так и промышленно выпускаемого его сополимера с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой может быть осуществлен без промежуточного выделения ПВТ. При этом требуемый продукт по составу, структуре и свойствам практически идентичен таковому, полученному с использованием двухстадийного процесса. Возможность отказа от промежуточного выделения ПВТ позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для изготовления МПВТ диметилформамида, исключить из процесса использование раствора HCl, а также существенно уменьшить временные и энергетические затраты на проведение процесса.

Библиографические ссылки

1. Finnegan WG, Henry RA, Lake Ch, Sol S, inventors. *Polymers of substituted tetrazoles*. 3004959A. United States patent. 1959 September 30.
2. Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2013;1:3–29.
3. Кижняев ВН, Покатилов ФА, Верещагин ЛИ. Разветвленные тетразолсодержащие полимеры. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2007;49(1):36–44.
4. Кижняев ВН, Покатилов ФА, Верещагин ЛИ. Карбоцепные полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2008;50(7):1296–1321.
5. Кижняев ВН, Покатилов ФА, Верещагин ЛИ, Крахоткина ЭА, Житов РГ, Голобокова ТВ, Верхозина ОН. Синтез и свойства тетразолсодержащих олигомеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2011;53(6):953–959.
6. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Chernavina NI, Lesnikovich AI, Sukhanov GT, Gareev GA. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole). *Makromolecular Materials and Engineering*. 1994;219:89–99.
7. Ивашкевич ОА, Гапоник ПН, Чернавина НИ, Лесникович АИ, Суханов ГТ, Шуйская ТН, Гареев ГА. Определение состава сополимеров 1-метил-5-винилтетразола и 2-метил-5-винилтетразола спектроскопическими и калориметрическими методами. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1991;33(4):275–279.

References

1. Finnegan WG, Henry RA, Lake Ch, Sol S, inventors. *Polymers of substituted tetrazoles*. 3004959A. United States patent. 1959 September 30.
2. Gaponik PN, Ivashkevich OA. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2013;1:3–29. Russian.
3. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI. [Branched Tetrazole-Containing Polymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2007;49(1):36–44. Russian.
4. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI. Carbonchain polymers with oxodiazole, triazole and tetrazole cycles. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya C*. 2008;50(7):1296–1321. Russian.
5. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI, Krakhotkina EA, Zhitov RG, Golobokova TV, Verkhosina ON. [Synthesis and properties of tetrazole-containing oligomers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 2011;53(6):953–959. Russian.
6. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Chernavina NI, Lesnikovich AI, Sukhanov GT, Gareev GA. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole). *Makromolecular Materials and Engineering*. 1994;219:89–99.
7. Ivashkevich OA, Gaponik PN, Chernavina NI, Lesnikovich AI, Sukhanov GT, Syiskaya TN, Gareev GA. [Determination of the composition of 1-methyl-5-vinyltetrazole and 2-methyl-5-vinyltetrazole copolymers by spectroscopic and calorimetric methods]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 1991;33(4):275–279. Russian.

Статья поступила в редколлегию 24.01.2019.
Received by editorial board 24.01.2019.