РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику низькотемпературного формування напів-ВПС на основі епоксидіанової, епоксикремнієвої та епоксирезорцинової смол з олігоефіракрилатами — триетиленгліколькдиметакрилатом і діетиленгліколькфталатдиметакрилатом в залежности від складу вихідних композицій, температури та ініціюючих систем. Проведено співставлення параметрів просторової структури — густини зшивки та ступеня поперечного зшивания напів-ВПС з їх физико-механічними характеристиками та встановлено оптимальні умови одержання ударомідних матеріалів.

SUMMARY. The kinetic of low-temperature formation semi-IPNs based on epoxydiane, epoxysilicone and epoxyresorcine resins with olygoetheracrylates — threethyleneglycoldimethacrylate and dithreethyleneglycolftalatedimethacrylate have been studied as a function of the olygomers compositions, temperature and initiating systems. The correlation of data on steric structure — cross-linking density and cross-linking degree of semi-IPNs with physico-mechanical properties ones was carried out and optimal conditions of formation high impact strength materials were determined.

1. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1984.
2. *Липатов Ю. С., Роговицкий В. Ф., Алексеева Т. Т., Бабкина Н. В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989. -31, № 7. —С. 1493—1497.
3. *Липатов Ю. С., Алексеева Т. Т.* // Там же. -1996. -38, № 6. -С. 940—944.
4. *Анисимов Ю. Н., Мариняко Л. А., Гергай Г. В., Кардаков С. В.* // Пластич. массы. -1990. -№ 11. -С. 52—54.
5. *Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К., Кучер Р. В.* Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. -Киев: Наук. думка, 1990.
6. *Анисимов Ю. Н., Колодяжный А. В.* // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 7. -С. 1179—1182.
7. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. А., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. -М.: Химия, 1983.
8. *Дух О. И., Братычак М. Н.* // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 3. -С. 51—54.
9. *Седов Л. Н., Михайлова З. В.* Ненасыщенные полиэфиры. -М.: Химия, 1977.
10. *Бабаевский П. Г., Кулик С. Г.* Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. -М.: Химия, 1991.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 02.09.98

УДК 542.952.6:541.64

Л. С. Чуйко, Ю. Я. Карплюк, В. О. Ткачук, С. І. Алексеєнко, О. М. Краюткіна

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ З БІОЛОГІЧНО АКТИВНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Співполімеризацією нових типів біологічно активних мономерів та за реакціями полімераналогічних перетворень синтезовані полімери з біологічно активними групами різної природи — тіолсульфонатними, сульфамідними та "ліполактинними". Одержані полімери в залежності від природи біологічно активної функціональної групи можуть використовуватись для захисту матеріалів від біокорозії, а також як специфічні антисептики, лікарські препарати пролонгованої дії та біокаталізатори.

Проблема захисту натуральних та синтетичних матеріалів (полімери, тканини, шкіра та ін.) від біокорозії, яка виникає в результаті життєдіяльності мікроорганізмів, є досить важливою [1]. З іншого боку, велике значення має також проблема синтезу фізіологічно активних полімерів медичного призначення [2]. Ці проблеми певною мірою можуть бути розв'язані створенням біологічно активних полімерів (БАП), які здатні знешкоджувати руйнівну силу мікроорганізмів або використовуватись як лікарські препарати пролонгованої дії.

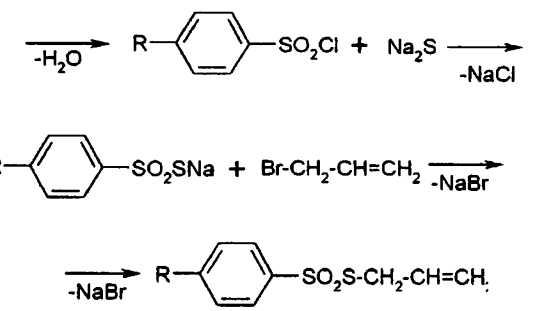
Такі полімери можуть бути одержані різними методами — введенням низькомолекулярних біоцидів безпосередньо в полімери або реакціями ініціювання, співполімеризації, полімераналогічних перетворень та ін. Однак для пролонгованої біологічної дії біоцидних полімерів найбільш ефективним є ковалентне зв'язування біологічно активних функціональних груп (БАФГ) з макромолекулами полімеру. В цьому плані найбільш перспективними є два методи введення БАФГ в макромолекули. Перший — це співполімеризація біологічно активних мономерів (БАМ) з вінільними мономерами [3, 4] і другий — хімічна модифікація полімерів функціональними біоцидами [2, 5]. В зв'язку з тим, що кількість відомих біоцидних мономерів досить обмежена, а біоцидний їх ефект мало вивчений, нами спочатку були проведені дослідження по синтезу БАМ з тіолсульфонатними і сульфамідними групами. Вибір даних БАФГ обумовлений тим, що тіолсульфонатні (—SO_2—S—) групи надають полімерам бактерицидну і фунгіцидну активність [6], а сульфамідні (—SO_2—NHX) групи — антибактеріальні властивості [7]. Синтез тіолсульфонатних БАМ алільного типу проводили за схемою:

© Л. С. Чуйко, Ю. Я. Карплюк, В. О. Ткачук, С. І. Алексеєнко, О. М. Краюткіна, 2000

Таблиця 1

Характеристика синтезованих біологічно активних мономерів

Формула БАМ, де X =	Елементний аналіз, %								Т. кип., °С	ІЧ-спектри, $см^{-1}$	
	Обчислено				Знайдено						
	C	H	S	N	C	H	N	S			
Тіолсульфонатні мономери											
$CH_2=CH-CH_2-S-SO_2-CH_3$ (I)	—	—	27.95	—	—	—		27.27	48	1640 C=C	1120 і 1313 $-SO_2-$ с. ас
$CH_2=CH-CH_2-S-SO_2-C_6H_4-NH_2$ (II)	—	—	42.07	—	—	—	—	42.11		1640 C=C	1125 і 1320 $-SO_2-S-$ с. ас
$CH_2=CH-CH_2-S-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (III)	52.63	5.26	28.07	—	52.44	5.34	—	28.37	150 °С/ мм.рт.ст.	1635, 1626 $CH_2=CH-$	1135 і 1306 $-SO_2-$ с. ас
$CH_2=CH-CH_2-S-SO_2-C_6H_4-C_2H_5$ (IV)	54.55	5.78	26.95	—	52.44	5.34		28.37		1635 $CH_2=CH-$	1140 і 1322 $-SO_2-$ с. ас
$CH_2=CH-CH_2-S-SO_2-C_6H_4-CH(CH_3)_2$ (V)	56.25	6.25	25.00	—	56.74	6.45		25.46		1635 $CH_2=CH-$	
Сульфамідні мономери											
$CH_2=C(CH_3)-C(O)HN-C_6H_4SO_2NH_2$ (VI)	—	—	—	11.67	—	—	—	11.45	—	1640 C=C	1655 C(O)NH
$CH_2=C(CH_3)-C(O)HN-C_6H_4SO_2NHX$ (VII)	50.47	4.23	20.00	—	50.12	4.45	20.10	—	—	1640 C=C	1670 C(O)NH
$HOOC-CH=CH-C(O)HN-C_6H_4SO_2NH_2$ (VIII)	—	—	—	10.37	—	—	—	10.24	220	1640 C=C	1660 C(O)NH
$HOOC-CH=CH-C(O)HN-C_6H_4SO_2NHX$ (IX)	48.28	4.05	18.00	—	48.19	4.32	17.96	—	212	1640 C=C	1730 COOH

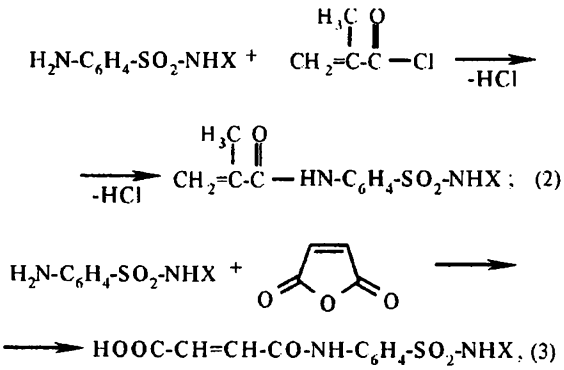


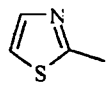
де R = CH_3; $-C_2H_5$; $-CH(CH_3)_2$.

Процес проводили в різних за полярністю розчинниках — диметилформаміді (ДМФА) (ε = 37.6), діоксані (ε = 2.209), ацетоні (ε = 20.7) і суміші ацетон—вода. Показано, що швидкість реакції тіолсульфонату натрію (ТС) з бромистим алілом (БА) залежить від вихідної концентрації ТС та природи розчинника, але більш технологічним є синтез БАМ у водно-ацетоновому середовищі.

Синтезовані тіолсульфонатні мономери (ТСМ) ідентифіковані по елементному аналізу, ІЧ-спектрам і температурного кипіння (плавлення). Характеристика синтезованих ТСМ приведена в табл. 1. ТСМ I синтезували по методиці [8], а ТСМ II — по [9].

Синтез сульфамідних мономерів (САМ) проводили реакцією ацилювання метакрилоїлхлоридом (МАХ) та малеїновим ангідридом (МА) *n*-амінобензолсульфаміду і 2-(*n*-амінобензолсульфамідо)-тіазолу:



де X = H або 

Процес синтезу БАМ акрилатного типу (реакція (2)) проводили в толуолі при 20—30 °С, а малеїнатного (реакція (3)) — в ДМФА при 70—80 °С. Характерно, що в реакції (2) поряд з ацилюванням по аміногрупі має місце ацилювання по амідній

Таблиця 2

ІЧ-спектри ТСМ, їх співполімерів і ненасичених сульфідів та сульфонів

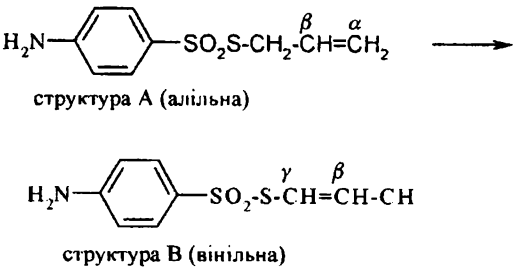
Сполука	Полоси поглинання, $см^{-1}$			
	C=C		S–O	
	Алільна	Вінільна	Симетрична	Асиметрична
$CH_2=CH—CH_2—S—SO_2—CH_3$ (I)	1640	1626	1140	1313
$CH_2=CH—CH_2—S—SO_2—C_6H_4—NH_2$ (II)	1630	1615	1125	1300
$CH_2=CH—CH_2—S—SO_2—C_6H_4—CH_3$ (III)	1635	1626	1135	1306
$CH_2=CH—CH_2—S—CH_3$*	1634	—	—	—
$CH_2=CH—CH_2—S—C_6H_5$*		1600	—	—
$CH_2=CH—CH_2—SO_2—CH_3$*		1626	1139	1312
$CH_2=CH—CH_2—SO_2—C_6H_5$*		1626	1153	1325
Співполімер С—ТСМ II		—	1168	1310

* Літературні дані.

групі з утворенням діацильних похідних [7]. У реакції (3) діацильні похідні, як показано потенціометрією та ІЧ-спектрами, не утворюються, що пов'язано з меншою реакційною здатністю МА порівняно з МАХ. Характеристика синтезованих БАМ акрилатного (VI, VII) та малеїнатного (VIII, IX) типу приведена в табл. 1.

Як видно із табл. 1, синтезовані тіолсульфонати і сульфаміди є біфункціональними сполуками і містять в своїх молекулах одночасно біологічно активні $–SO_2—S–$ і $–SO_2—NHX$-групи і подвійні зв'язки, які надають їм здатності до реакцій полі- і співполімеризації. Тому досить цікавим було вивчити здатність синтезованих БАМ до гомо- і співполімеризації з вінільними мономерами, наприклад, із стиролом (С).

Як відомо, алільні мономери внаслідок аутоінгібування майже нездатні до гомополімеризації [10], тому нами спочатку були проведені дослідження по гомополімеризації синтезованих ТСМ. Процес проводили при 60 °С в бензолі в присутності 0.5 % (мас.) ініціатора — динітрилу азобісізомасляної кислоти (ДАК). Дослідження показали, що тіолсульфонатні алільні мономери на відміну від звичайних алільних мономерів, здатні до реакції гомополімеризації з достатньо високою швидкістю. Нами було припущено, що це пов'язано із зміною структури алільних тіолсульфонатних мономерів під впливом $–S—SO_2–$ групи. Очевидно, в алільних ТСМ має місце перегрупування кратного зв'язку мономеру:



внаслідок прототропії під дією електронодонорної сірки —S— і електроноакцепторної $—SO_2—$ групи. Ймовірність протікання такого перегрупування встановлено у відомих алільних мономерах, які містять —S— і $—SO_2—$ групи, і переконливо доведено рядом досліджень [11].

При аналізі ІЧ-спектрів ТСМ I—III, порівняно з відомими алільними сульфідами і сульфонами (табл. 2), видно, що в ТСМ є полоси поглинання в області 1630—1640 $см^{-1}$, які свідчать про наявність алільного зв'язку в $\alpha-\beta$, вінільного зв'язку — в $\beta-\gamma$ (1615—1626 $см^{-1}$) положеннях. Роздвоєння полоси поглинання подвійного зв'язку, яке свідчить про протікання перегрупування, спостерігається також і в ТСМ I та ТСМ III. Однак даний ефект в цих мономерах дещо менший, ніж в ТСМ II, в останньому мономері ефект підсилюється за рахунок електронно-донорного впливу аміногрупи. В результаті в ТСМ II полоса поглинання подвійного зв'язку зміщується в більш низькочастотну область до 1615 $см^{-1}$, а це можливо тільки при існуванні подвійного зв'язку в положені $\beta-\gamma$. Крім того, в співполімері стирол (С)—ТСМ II відсутня полоса поглинання подвійних зв'язків як алільних так і вінільних, що вказує на ефект їх руйнування в процесі полімеризації. Тобто, синтезовані ТСМ знаходяться в двох ізомерних формах — алільній і вінільній, причому вінільна форма більш ймовірна [11]. Виходячи з цього, стає зрозумілим, чому ТСМ гомополімеризується.

По тій же причині ТСМ досить добре співполімеризується з вінільними мономерами. Так, співполімеризацією при 60—70 °С бінарної системи ТСМ—стирол у присутності ДАК одержані співполімери (табл. 3), які містять в бічних ланцюгах макромолекул змінну кількість біологічно активних $—SO_2—S—$ груп. При цьому швидкість співполімеризації залежить від концентрації ТСМ у вихідній суміші. Так, із збільшенням концентрації ТСМ (табл. 3) швидкість реакції і характеристична в'язкість (η) співполімеру знижується, що, очевидно, пов'язано з обривом і передачею ланцюга як по тіосульфонатній групі [12], так і за рахунок відриву лабільного атома водню у метиленової групи алільного радикалу. Останнє деякою мірою підтверджується наявністю в співполімері кінцевих

Таблиця 3

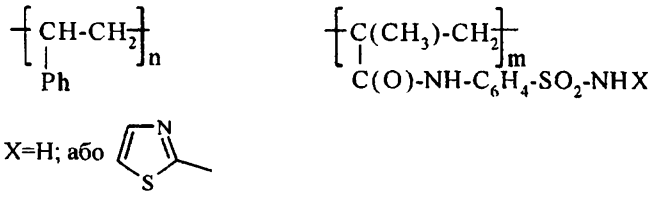
Характеристика бінарної співполімеризації С—ТСМ II при 70 °С і властивостей одержаних тіолсульфанатних співполімерів

Вміст ТСМ II у вихідній суміші, %	Час співполімеризації, год	Конверсія (*S*), %	Вміст у співполімері		η
			сірки, %	фрагментів ТСМ II, % (мас.)	
0	16	92	—	—	0.202
2.5	16	93	0.5	1.8	0.160
5.0	16	87	0.6	2.1	0.120
10.0	16	74	1.0	3.5	0.085

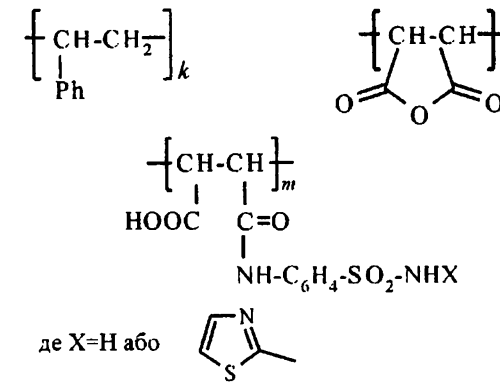
тіолсульфонатних фрагментів (полоса поглинання в ІЧ-спектрах 980 $см^{-1}$).

Із табл. 3 також видно, що із збільшенням концентрації ТСМ у вихідній суміші пропорційно зростає вміст тіолсульфонатних фрагментів у співполімерах, хоча в загальному він дещо нижчий, ніж у вихідній суміші, що обумовлено константами співполімеризації стиролу і ТСМ.

Швидкість співполімеризації бінарної системи С—ТСМ залежить також і від природи мономеру: ТСМ II співполімеризується із стиролом дещо швидше, ніж ТСМ III. Це, очевидно, пов'язано з наявністю в ТСМ II більшої кількості активнішої вінільної структури ($\beta-\gamma$), ніж в мономері ТСМ III, внаслідок більшої схильності ТСМ II до перегрупування (табл. 2) під впливом аміногрупи. Співполімеризацію сульфамідних мономерів VI—IX із стиролом проводили при 70 °С в аргоні в присутності 0.5 % (мас.) ініціатору ДАК. Співвідношення сомономерів, % (мас.): САМ (2.0—15.0) — С(85.0—88.0). У результаті досліджень були синтезовані співполімери з сульфамідними групами акрилатного і малеїнатного типів. Структура сульфамідних співполімерів підтверджена даними елементного аналізу і ІЧ-спектрами. Одержані бінарні сульфамідні полімери, згідно з даними ІЧ-спектрів і елементного аналізу, мають найбільш вірогідну структуру:

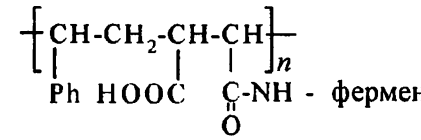


Синтез біологічно активних полімерів реакціями полімераналогічних перетворень проводили реакцією ацилювання стиромалем (співполімер С+МА), 2-(*п*-амінобензосульфамідо)-тіазолу. Процес проводили в розчині ДМФА при 40—55 °С. Ступінь модифікації оцінювали по зміні кислотного числа. Модифікований полімер містить у бічних ланцюгах сульфамідні і карбоксильні групи і має наступну структуру, згідно з даними ІЧ-спектроскопії:



де X=H або

Кількість ковалентно прищеплених сульфамідних груп буде визначатись ступенем взаємодії ангідридних груп стиромалю з норсульфазолом. Якщо за структурою модифікований БАП близький до полімеру, одержаного співполімеризацією САМ із стиролом, то за розподілом сульфамідних груп вони суттєво відрізняються. Якщо в модифікованому полімері при повній модифікації співвідношення ланок стиролу і БАФГ складає ~ 1:1, то в співполімері воно буде визначатись константами співполімеризації (r_1 і r_2) стиролу і САМ. Так, наприклад, у системі С+VII при вмісті у вихідній суміші 10 % (мас.) САМ VII, у співполімері знайдено 14.25 % (мас.) фрагментів мономеру VII, тобто дещо більше. Слід зауважити, що розподіл БАФГ у полімерній макромолекулі буде певною мірою впливати на його біологічну активність. Це в деякій мірі підтверджується одержаними нами даними про те, що гомополімер ТСМ II мав значно меншу біологічну активність, ніж співполімер стирол — ТСМ II. Хімічною модифікацією стиромалем ферментного препарату ліпази — ліполактину при 20 °С в розчині ДМФА синтезовані ферментполімерні комплекси (ФПК), в яких ферменти ковалентно пов'язані з макромолекулами полімерного носія — стиромалю. За вмістом та активністю білку в ФПК його структуру можна представити наступним чином:



Одержані ФПК мають, порівняно з неімобілізованим ферментом, розширений температурний оптимум, який, крім того, зсунутий в область більш високих температур (42—46 °С), тому такі ФПК можуть бути використані як біокаталізатори для

процесів одержання жирних кислот та гліцерину шляхом гідролізу відходів олієжирової промисловості по безвідходній технології.

Із синтезованих тіосульфонатних і сульфамідних полімерів були виготовлені високоадгезійні біологічно активні плівкові покриття, які можуть наноситися на поверхню матеріалів з метою надання їм біологічно активних властивостей. Біологічні випробування синтезованих БАП показали, що полімери з —SO_2—S-групами є досить ефективними бактеріоцидами і фунгіцидами, особливо в боротьбі з мікрофлорою замкнених населених гермооб'ємів (космічні апарати, підводні човни, батискафи та ін.). Полімери з сульфамідними групами (—SO_2—NHX) мають антибактеріальні властивості і можуть використовуватись як лікарські препарати пролонгованої дії, а також для обробки медичних матеріалів з метою надання їм антисептичних властивостей. Крім того, біологічно активні полімери, які одержані співполімеризацією і модифікацією, можуть широко застосовуватись для захисту різних типів матеріалів від біокорозії, що значно продовжить строк їх експлуатації.

РЕЗЮМЕ. Сополимеризацией новых типов биологически активных мономеров и по реакциям полимераналогичных превращений синтезированы полимеры с биологически активными группами различной природы — тиолсульфонатными, сульфамидными и "липолактинными". Полученные полимеры в зависимости от природы биологически активной функциональной группы могут использоваться для защиты материалов от биокорозии, а также как специфические антисептики, лекарственные препараты пролонгированного действия и биокатализаторы.

SUMMARY. Polymers with biologically active groups different nature — thiosulfonated, sulfuramidic, "lipolactyn" were synthesized by copolymerization novel types of biologically active monomers and the polymer-analogicall reactions. That depends of nature of biologically active functional group, obtained polymers can be used for biocorrosive protection of materials and also as antiseptic and pharmaceutical preparates with prolongated action and biocatalysts.

1. *Ильичев В. Д.* Биоповреждения в промышленности. -Горький: Горьковский ЦНТ, 1983.
2. *Платэ Н. А., Васильев Н. С.* Физиологически активные полимеры. -М.: Химия, 1986.
3. *А. с. СССР № 900599*, 1985.
4. *Некоторые* аспекты синтеза полимеров медицинского назначения / Под ред. Х. У. Усманова. -Ташкент: ФАН, 1979.
5. *Заботин К. П.* Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. - К.: Наук. думка, 1978.
6. *Чуйко Л. С., Волошинец, В. А. и др.* // Пласт. массы. -1988. -№ 5. -С. 11—12.
7. *Чуйко Л. С., Рочняк О. Є. и др.* // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 6. -С. 663—667.
8. *Болдырев Б. Г.* Научные записи. -Львов: ЛГУ, 1957. -12. -Вып. 7. -С. 15—18.
9. *Scholz D.* // Liebigs Ann. Chem. -1984. -№ 2. -P. 259.
10. *Flory P. S.* Principles of Polymer Cemistry. Armel University: Ithaca. -1953. -С. 172—183.
11. *Сигэру Оаэ.* Химия органических соединений серы. -М.: Химия, 1975. -С. 363—365.
12. *Чуйко Л. С., Волошинец, В. А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -1988. -(А)30, № 2. -С. 409—412.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 28.08.98

УДК 541.147

В. П. Найденов, В. Г. Сыромятников

3-АЛКИЛАРИЛАМИНЫ

Синтезированы алкилзамещенные трифенил- и дифенилнафтиламины. Они имеют более низкие температуры плавления, лучшую растворимость в неполярных растворителях и меньшую склонность к кристаллизации, чем незамещенные триариламины. Использование их в фотопроводящих слоях позволило существенно повысить светочувствительность электрофотографических материалов.

Триариламины (ТАА) используются в электрофотографических материалах в качестве веществ, генерирующих или транспортирующих носители фототока [1]. Содержание их в полимерном связующем, как правило, не превышает 50 % (мас.), при увеличении концентрации происходит кристаллизация ТАА в слое. В то же время фоточувствительность сильно зависит от содержания ТАА: при $c >$ 50 % (мас.) фотопроводимость существенно возрастает. Таким образом, существует необходимость синтеза ТАА с повышенной растворимостью и пониженной склонностью к кристаллизации в твердом полимерном растворе. Этого можно достичь, нарушая симметрию молекул, вводя в структуру вещества объемные группы. Заместитель не должен обладать сильным полярным (индукционным, мезомерным) эффектом, так как поляризация ТАА-группировки может привести к сдвигу энергетических уровней молекулы, а это, не исключено, может проявиться в потере свойства фотопроводимости. Относительно нейтральными по электронному влиянию являются алкильные заместители, поэтому

© В. П. Найденов, В. Г. Сыромятников, 2000