

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-399-413>



УДК 541.64+678.55+632.952

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез и свойства сополимеров винилбензилового спирта со стиролом

М.В. Гусаров^{1,*}, А.В. Крылов¹, Е.А. Дешева², В.А. Тверской¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации, Институт медико-биологических проблем Российской академии наук, Москва, 123007 Россия

* Автор для переписки, e-mail: gusarovmv@mail.ru

Аннотация

Цели. Синтез и изучение свойств сополимеров винилбензилового спирта (ВБС) со стиролом, обладающих антимикробными свойствами.

Методы. В работе использованы такие методы как ИК- и ЯМР-спектроскопия, тонкослойная хроматография, вискозиметрия и элементный анализ. Краевые углы смачивания и твердость пленок определяли методом сидячей капли и «методом карандаша», соответственно. Метод испытаний стойкости пленочных покрытий к воздействию плесневых грибов заключался в заражении пленочных покрытий, нанесенных на стекла, спорами плесневых грибов Всероссийской коллекции микроорганизмов в растворе минеральных солей без сахара (среда Чапека-Докса).

Результаты. В работе синтезированы гомополимеры винилбензилацетата и его сополимеры со стиролом. Их омылением получены гомо- и сополимеры ВБС. Состав сополимеров определен ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопией. Степень омыления контролировали ИК-спектроскопией по появлению полосы поглощения гидроксильной группы и исчезновению полосы поглощения сложноэфирной группы. По данным ИК-спектроскопии в омыленных сополимерах остается лишь незначительное (~3%) количество сложноэфирных групп. Показано влияние состава сополимеров на их растворимость в растворителях различной природы. ИК-спектроскопией сополимеров показано образование водородных связей между непрореагировавшими сложноэфирными группами и образовавшимися в результате омыления гидроксильными группами. Этот вывод подтвержден вискозиметрией растворов смесей омыленного и неомыленного сополимеров, растворов смесей омыленного сополимера с поливинилацетатом и вискозиметрией омыленных сополимеров в растворителях различной природы. Концентрация этих связей зависит от состава сополимера и может регулироваться природой растворителя, из которого формируются пленки этих сополимеров. Из растворов омыленных сополимеров формируются гладкие

прозрачные пленочные покрытия с высокой адгезией к поверхностям металлов и силикатного стекла. Краевой угол смачивания этих пленок, как и твердость, уменьшается с увеличением концентрации в сополимерах звеньев ВВС и зависит от полярности растворителя, из раствора в котором сформированы пленки. Показано, что увеличение концентрации звеньев ВВС приводит к подавлению роста микроорганизмов.

Выводы. Показано, что пленочные покрытия из сополимеров стирола с ВВС обладают высокой биоцидной активностью по отношению к плесневым грибам и могут быть использованы для защиты конструкционных материалов и изделий из них от воздействия микроорганизмов.

Ключевые слова: биоцидные свойства, винилбензилацетат, водородные связи, омыление, пленочные покрытия, поливинилбензиловый спирт, сополимеризация, стирол

Для цитирования: Гусаров М.В., Крылов А.В., Дешева Е.А., Тверской В.А. Синтез и свойства сополимеров винилбензилового спирта со стиролом. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(5):399–413. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-399-413>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and properties of vinyl benzyl alcohol copolymers with styrene

Maxim V. Gusarov^{1,@}, Alexander V. Krylov¹, Elena A. Deshevaya², Vladimir A. Tverskoy¹

¹MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²State Scientific Center of the Russian Federation, Institute of Biomedical Problems, Russian Academy of Sciences, Moscow, 123007 Russia

@Corresponding author, e-mail: gusarovmv@mail.ru

Abstract

Objectives. Synthesis and study of the properties of copolymers of vinyl benzyl alcohol (VBA) with styrene with antimicrobial properties.

Methods. The study employed infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, thin-layer chromatography, viscometry, and elemental analysis. The sessile drop method and the pencil method were respectively utilized to determine the contact angles and hardness of the films. The process of testing the film coatings' resistance to the effects of molds consisted of contaminating the film coatings applied to the glass with mold spores of the All-Russian Collection of Microorganisms in a solution of mineral salts without sugar (Czapek–Dox medium).

Results. Homopolymers of vinyl benzyl acetate and its copolymers with styrene were synthesized in this study. Homo- and copolymers of VBA were obtained by saponification. IR and proton NMR (¹H NMR) spectroscopy determined the composition of the copolymers. Employing IR spectroscopy, the degree of saponification was monitored by the appearance of the hydroxyl group absorption band and the disappearance of the ester group absorption band. According

to the IR spectroscopy data, only an insignificant (~3%) amount of ester groups remains in the saponified copolymers. The influence of the copolymers' composition on their solubility in various solvents is demonstrated. IR spectroscopy of the copolymers revealed hydrogen-bond formation between the unreacted ester groups and hydroxyl groups formed due to the saponification. The viscometry of the solutions of mixtures of saponified and unsaponified copolymers, solutions of mixtures of saponified copolymer with polyvinyl acetate, and viscometry of saponified copolymers in various solvents all support this conclusion. These bonds' concentration depends on the copolymer's composition and can be controlled by the nature of the solvent from which these copolymers' films are formed. Saponified copolymer solutions form smooth, transparent film coatings with excellent adhesion to metals and silicate glass surfaces. The contact angle of these films, like the hardness, decreases as the VBA units' concentration in the copolymers increases and depends on the solvent polarity used to form the films. It has been demonstrated that increasing the VBA units concentration suppresses the microorganisms' growth.

Conclusions. Film coatings made of copolymers of styrene with VBA have been shown to have high biocidal activity against molds; can be used to protect structural materials and products from the effects of microorganisms.

Keywords: biocidal properties, vinyl benzyl acetate, hydrogen bonds, saponification, film coatings, polyvinyl benzyl alcohol, (co)polymerization, styrene

For citation: Gusarov M.V., Krylov A.V., Deshevaya E.A., Tverskoy V.A. Synthesis and properties of vinyl benzyl alcohol copolymers with styrene. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):399–413 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-399-413>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекает синтез и исследование свойств полимеров, содержащих различной природы функциональные группы, обладающие антимикробными свойствами, что обобщено, в частности, в обзорах и монографиях [1–9]. В отличие от низкомолекулярных соединений полимерные биоциды позволяют формировать на их основе защитные пленки, устойчивые к заселению микроорганизмами, в них не происходит «выпотевания» биоцида. Безусловно, что биоцидные свойства таких полимеров должны зависеть от концентрации в них функциональных групп, обеспечивающих эти свойства. В большинстве случаев такие полимеры получают химической модификацией полимеров-предшественников, содержащих функциональные группы, которые в результате химических реакций могут быть превращены в биоцидные или посредством которых в структуру макромолекулы могут быть введены группы, обладающие биоцидными свойствами [10].

Известно, что фенолы, другие ароматические спирты и их производные обладают широким

спектром биоцидного действия [11]. Именно лишь химической модификацией могут быть получены карбоцепные полимеры, содержащие фенольные группы, что связано с ингибированием полимеризации мономеров, содержащих группы ароматических фенолов и близкую к ним по свойствам группу бензилового спирта. Так, в работах [12–16] полимеры, содержащие звенья винилбензилового спирта (ВБС), получены химической модификацией полимеров, содержащих звенья винилбензилхлорида (ВБХ). Модификация включала ацилирование бензилхлоридных групп этих полимеров ацетатом калия с последующим их омылением с образованием звеньев ВБС. Однако в работах [14–16] отмечается, что в полимерах с высоким содержанием хлорметильных групп в результате омыления наряду с группами бензилового спирта в результате взаимодействия остаточных хлорметильных групп с группами бензилового спирта образуются межмолекулярные простые эфирные связи. Для исключения образования этих межмолекулярных связей в работе [17] предложено получать сополимеры ВБС сополимеризацией винилбензилацетата (ВБА) с последующим омылением этих сополимеров.

В настоящей работе этим способом синтезированы поливинилбензиловые спирты и сополимеры ВБС со стиролом и изучены их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ВБХ, смесь *m*-(60%) и *n*-изомеров (40%) (*Sigma-Aldrich*, США), стабилизированная 4-*m*-*tert*-бутилпирокатехином (*Sigma-Aldrich*, США), использована для синтеза ВБА без дополнительной очистки.

Стирол, ч. (*Ангара-Реактив*, Россия), отмывали от гидрохинона 30% водным раствором едкого кали, промывали водой от избытка щелочи до нейтральной реакции промывных вод, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию при 46 °С и давлении 30 мм рт. ст.

Ацетат калия, х.ч. (*Реахим*, Россия), осушали азеотропной отгонкой воды с бензолом.

Диметилсульфоксид (ДМСО), х.ч. (*Химмед*, Россия), осушали выдерживанием несколько суток над прокаленным хлоридом кальция, после чего выдерживанием над гидридом кальция в течение 6 ч при 80 °С с последующей перегонкой над свежей порцией гидрида кальция при температуре 130 °С и остаточном давлении 25 мм рт. ст.

Динитрилазобисизомаляную кислоту (ДАК) перед использованием перекристаллизовывали из метилового спирта.

Остальные реагенты и растворители использовали реактивной чистоты без дополнительной очистки.

Методы анализа

Состав сополимеров ВБА со стиролом и степень их омыления рассчитывали по данным ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Спектры ¹H ЯМР растворов сополимеров ВБА в C₆D₆ и сополимеров ВБС в ДМСО-*d*₆ регистрировали на спектрометре DPX-300 (*Bruker*, Германия). Количественная обработка спектров ¹H ЯМР проводилась в программе MestReNova¹. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Equinox 55 (*Bruker*, Германия) в таблетках KBr и пленках полимеров, сформированных на германиевых пластинах.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелюде при 30 °С.

Для определения твердости пленочных покрытий, краевых углов смачивания и стойкости этих пленок к воздействию плесневых грибов пленки формировали из растворов полимеров на подложках из силикатного стекла.

Краевые углы смачивания на границе раздела образец-вода-воздух определяли методом сидячей капли.

¹ Mestrelab Research S.L. <https://mestrelab.com/>

Твердость пленок определяли «методом карандаша» [18] согласно ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998)².

Стойкость пленочных покрытий к воздействию плесневых грибов оценивали по ГОСТ 9.049-91³ (метод 1), используя плесневые грибы Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) следующих видов: *Aspergillus niger van Tieghem*, ВКМ F-1119; *Aspergillus terreus Thom*, ВКМ F-1025; *Aspergillus oryzae (Ahlburg) Cohn*, ВКМ F-55; *Chaetomium globosum Kunze*, ВКМ F-109; *Paecilomyces varioti Bainier*, ВКМ F-378; *Penicillium funiculosum Thom*, ВКМ F-1115; *Penicillium chrysogenum Thom*, ВКМ F-245; *Penicillium cyclopium Westling*, ВКМ F-265; *Trichoderma viride Pers. ex S. F. Gray*, ВКМ F-1117.

Этот метод устанавливает грибостойкость материалов и их компонентов при отсутствии минеральных и органических загрязнений. Для заражения использовали ассоциацию спор грибов с концентрацией 9·10⁶ в 1 мл (1·10⁶ в 1 мл каждого вида спор).

Испытания пленок были выполнены в условиях, оптимальных для развития плесневых грибов, но без дополнительного источника питания следующим методом, устанавливающим грибостойкость материалов при отсутствии минеральных и органических загрязнений.

Метод испытаний заключался в заражении пленочных покрытий, нанесенных на стекла, спорами плесневых грибов в растворе минеральных солей без сахара (среда Чапека-Докса). Таким образом, рост грибов должен был происходить только в питательных веществах, содержащихся в материале.

Заражение образцов, помещенных в стерильные чашки Петри, осуществляли путем равномерного нанесения приготовленной взвеси спор грибов на их поверхность. Открытые чашки Петри с образцами выдерживали в течение 28 суток, после чего проводили учет содержания и состава микроорганизмов на опытных образцах в соответствии с шестибальной шкалой (ГОСТ 9.049-91), приведенной в табл. 1.

² ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998). Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу. М.: Стандартинформ; 2012. [GOST Р 54586-2011 (ISO 15184:1998). Paints and varnishes. Determination of film hardness by pencil test. Moscow: Standartinform; 2012.]

³ ГОСТ 9.049-91 (метод 1). Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Издательство стандартов; 1992. [GOST 9.049-91 (Method 1). Unified system of corrosion and ageing protection. Polymer materials and their components. Methods of laboratory tests for mould resistance. Moscow: Izd. Standartov; 1992.]

Таблица 1. Шкала роста грибов в баллах
Table 1. Scale of fungi growth in scores

Балл Score	Характеристика балла Score characteristic
0	При осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден Mold growth is not visible when viewed under a microscope
1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф When viewed under a microscope, germinated spores and slightly developed mycelium in the form of unbranched hyphae are visible
2	При осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение When viewed under a microscope, mycelium is visible in the form of branching hyphae, sporulation is possible
3	При осмотре невооруженным глазом рост грибов едва виден, но отчетливо виден под микроскопом When viewed with the naked eye, fungal growth is barely visible, but clearly visible under a microscope
4	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности When viewed with the naked eye, the growth of fungi is clearly visible, covering less than 25% of the tested surface
5	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности When viewed with the naked eye, the growth of fungi is clearly visible, covering more than 25% of the tested surface

Методы синтеза

Ацилирование ВБХ проводили по методике, аналогичной описанной в работах [12, 19]. В колбу последовательно загружали ДМСО (85 мл), ВБХ (34 мл, 0.24 моля), ацетат калия (27 г, 0.28 моля) и перемешивали при 40 °С в течение 48 ч. Затем отфильтрованный от ацетата и хлорида калия раствор вылили в 300 мл воды и из этой смеси экстрагировали ВБА этилацетатом. Экстракт промыли 3% водным раствором бикарбоната натрия и сушили над сульфатом натрия. После удаления при пониженном давлении этилацетата получили маслянистый продукт коричневого цвета. Этот продукт разбавляли гексаном и на фильтре удаляли, выделившийся из него осадок 4-трет-бутилпирокатехина. Получившийся ВБА отделили от непрореагировавшего ВБХ на хроматографической колонке (силикагель, смесь гексан–этил-ацетат 5:1). Гексан и этилацетат удалили на роторном испарителе. Выход ВБА составил 65%. Отсутствие в продукте ВБХ подтверждено элементным анализом, тонкослойной хроматографией и ИК-спектроскопией. В ИК-спектре отсутствуют полосы валентных колебаний C–Cl связи при $\nu = 683 \text{ см}^{-1}$ и веерных деформационных колебаний $-\text{CH}_2\text{Cl}$ группы $\delta = 1266 \text{ см}^{-1}$. В свою очередь, появление в ИК-спектре продукта валентных колебаний сложноэфирной группы $\nu = 1745 \text{ см}^{-1}$ подтверждает наличие ацетатных групп в продуктах реакции.

Полимеризацию ВБА и его сополимеризацию со стиролом проводили в бензоле в ампулах,

продутых азотом, при 70 °С при суммарной концентрации мономеров 1.75 моль/л. В качестве инициатора использовали ДАК (3.00 моль % по отношению к суммарной концентрации мономеров). По окончании сополимеризации полимеры из раствора осаждали изопропиловым спиртом, переосаждали из раствора в бензоле также изопропиловым спиртом. Полученные полимеры белого цвета сушили в вакууме при 50 °С до постоянной массы.

Омыление полученных сополимеров ВБА со стиролом и поливинилбензилацетатом (ПВБА) проводили гидроокисью натрия в смеси 1,4-диоксана с водой (2:1 по объему) при 80 °С в течение 20 ч при перемешивании раствора магнитной мешалкой. По окончании процесса полимеры осаждали из раствора слабым раствором соляной кислоты, многократно промывали этим раствором, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константы сополимеризации стирола и ВБА рассчитаны методом Файнемана-Росса по составам сополимеров, определенным методом ^1H ЯМР-спектроскопии при низкой (до 10%) конверсии мономеров.

В ^1H ЯМР-спектре сигналы протонсодержащих групп ПВБА (рис. 1) представляют уширенные сигналы, характерные для полимеров. Сигналы метиленовых (CH_2) и метиновых (CH) групп основной цепи макромолекулы проявляются в области $\delta = 1.58\text{--}2.04$ м.д. В эту же область попадают сигналы CH_3 ацетатной

группы $\delta = 1.87$ м.д., что позволяет определить соотношение фенильных и фенилацетатных звеньев в сополимере методом ^1H ЯМР. Сигналы $-\text{CH}_2-$ группы бензилацетатного фрагмента существенно смещены в область слабого поля и проявляются при $\delta = 5.1$ м.д. Дополнительно проверку соотношения звеньев в сополимере проводили при анализе материального баланса по сигналам протонов ароматического кольца в области $\delta = 6.71\text{--}7.57$ м.д.

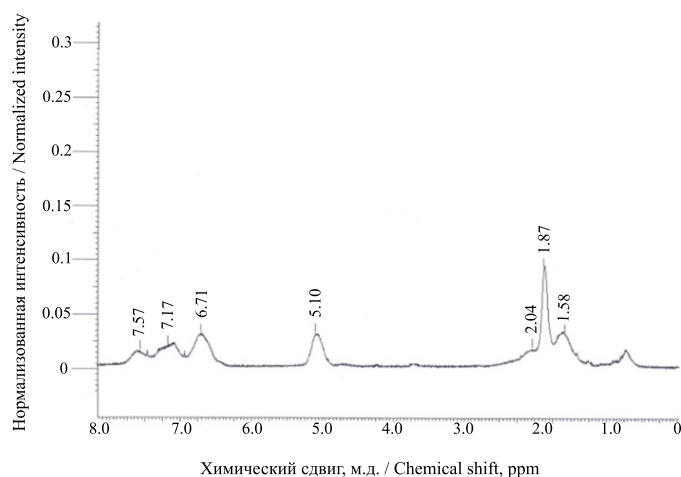


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр ПВБА в C_6D_6 .
Fig. 1. ^1H NMR spectrum of PVBAc in C_6D_6 .

Найденные величины констант сополимеризации: $r_1 = 0.9$ и $r_2 = 1.0$ близки к ранее определенным методом Келена-Тьюдоша величинам этих констант [17]: $r_1 = 0.78$ и $r_2 = 1.33$. В этой работе полимеризацию проводили в толуоле при 60°C .

Близкая реакционная способность этих мономеров в принятых в настоящей работе условиях сополимеризации позволила синтезировать сополимеры, макромолекулы которых мало различаются по составу независимо от степени конверсии мономеров. Эти сополимеры растворяются в таких же растворителях, что и полистирол, в бензоле, толуоле, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, хлороформе, ацетоне, *N,N*-диметилформамиде (ДМФА), и не растворяются в низших спиртах и воде. В отличие от полистирола, сополимеры, содержащие от 28 до 84 моль-звено % звеньев ВБА растворяются в ДМСО.

ИК-спектроскопия ПВБА и сополимеров ВБА со стиролом различного состава подтвердила данные, полученные при анализе методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров этих полимеров показал, что положение полосы валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ в звеньях ВБА изменяется в зависимости от содержания этих звеньев в сополимере. Так, в ИК-спектрах ПВБА и сополимере, содержащем 84 моль-звено % звеньев ВБА,

имеется одна полоса 1737 cm^{-1} (рис. 2а и 2b). При уменьшении содержания звеньев ВБА в сополимере до 52 моль-звено % эта полоса расщепляется на две полосы с максимумами 1746 и 1728 cm^{-1} (рис. 2с).

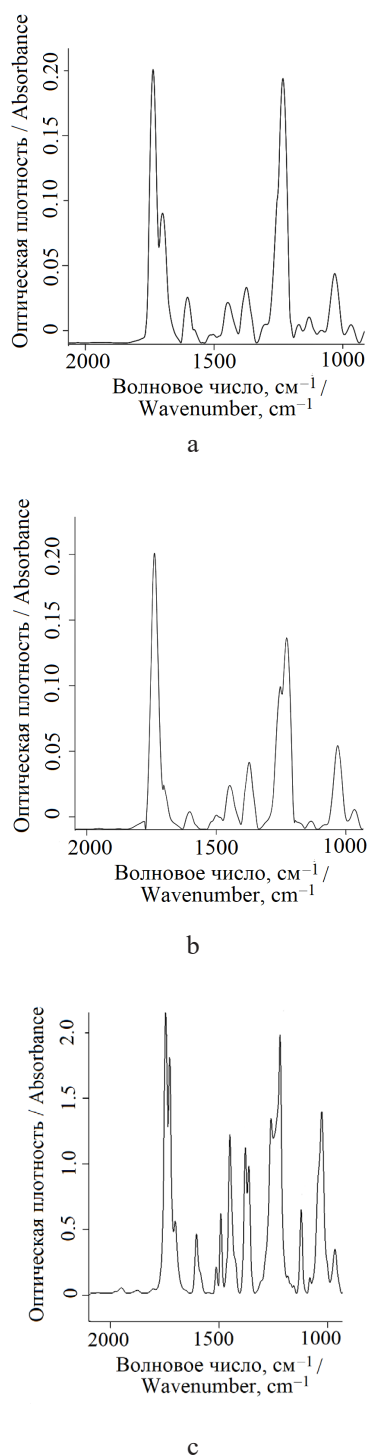


Рис. 2. ИК-спектр ПВБА (а) и сополимеров стирола с ВБА, содержащих 84 моль-звено % (b) и 52 моль-звено % (c) звеньев ВБА.
Fig. 2. IR spectrum of (a) PVBAc, (b) styrene copolymers with VBAc containing 84 mol % and (c) 52 mol % of VBAc units.

Также изменяется положение полосы валентных колебаний эфирной группы. В ПВБА и сополимере, содержащем 84 моль-звено % звеньев ВБА, эта полоса имеет максимум 1031 см^{-1} (рис. 2а и 2б). В ИК-спектре же сополимера, содержащего 52 моль-звено % звеньев ВБА, этот максимум сдвигается до 1027 см^{-1} (рис. 2с).

Возможно, этот сдвиг и расщепление полосы колебаний карбонильной группы связаны с изменением конформации макромолекулы, вызванной изменением в ней баланса гидрофобных (стирольных) и гидрофильных (ВБА) звеньев.

Как описано в экспериментальной части, омыление сложноэфирных групп в синтезированных сополимерах ВБА со стиролом и ПВБА проводили гидроокисью натрия в растворе смеси 1,4-диоксан/вода при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ч при значительном избытке щелочи по отношению к количеству ацетатных групп. В табл. 2 приведены соотношения концентраций сополимеров и раствора щелочи и выходы полученных омыленных сополимеров.

Растворимость омыленных сополимеров в растворителях различной природы зависит от их состава (табл. 3). Они не растворяются в воде и растворяются в таких высокополярных органических растворителях, как ДМФА и ДМСО. Омыленные сополимеры, содержащие менее 60 моль-звено % звеньев стирола, не растворяются в бензоле и толуоле. Все неомыленные сополимеры не растворяются в низших спиртах. Напротив, сополимеры с высоким содержанием звеньев ВБА (более 62 моль-звено %) после омыления приобретают в них растворимость.

В ^1H ЯМР-спектрах в ДМСО- d_6 (рис. 3) полученных омыленных сополимеров положение сигналов метиленовых (CH_2) и метиновых (CH) групп основной цепи макромолекулы мало изменилось по сравнению с неомыленными образцами и проявилось в

области $\delta = 1.42\text{--}2.04$ м.д., а химические сдвиги протонов фенильных групп – в области $\delta = 6.54\text{--}7.56$ м.д. Наибольшее изменение наблюдалось для сигнала $-\text{CH}_2-$ группы бензилацетатного фрагмента, химический сдвиг которого сместился от 5.1 до 4.40 м.д. за счет меньшей полярности гидроксильной группы по сравнению с ацетатной группой.

ИК-спектры омыленных сополимеров подтвердили данные ^1H ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах омыленных сополимеров (рис. 4), по сравнению с рассмотренными спектрами неомыленных сополимеров (рис. 2), видна широкая полоса валентных колебаний $3442\text{--}3355\text{ см}^{-1}$ и полоса плоскостных деформационных колебаний $1374\text{--}1368\text{ см}^{-1}$ гидроксильной группы бензилового спирта. Также в спектре появилась полоса 1122 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}\text{--}\text{O}$ в спиртах, в то же время практически исчезли полосы $1746\text{--}1728\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям карбонильной группы. Это говорит о высокой степени омыления во всех полученных сополимерах и низкой концентрации в них остаточных ацетатных групп.

Появление в спектрах омыленных сополимеров полосы с максимумом $\sim 1700\text{--}1691\text{ см}^{-1}$, позволяет предположить наличие межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи между карбонильной группой неомыленных звеньев цепи с гидроксильной группой звеньев ВБА. Такой низкочастотный сдвиг полосы карбонильной группы наблюдал Moskala [20] в ИК-спектрах смеси поливинилфенола (ПВФ) с поливинилацетатом (ПВА). Полоса валентных колебаний карбонильной группы ПВА имеет максимум 1739 см^{-1} . При смешивании ПВА с ПВФ наблюдается сдвиг этой полосы до 1714 см^{-1} . Интенсивность этой полосы возрастает при увеличении содержания ПВФ. Эта полоса относится к

Таблица 2. Условия омыления ПВБА и сополимеров ВБА со стиролом и выходы омыленных сополимеров
Table 2. Conditions for the saponification of PVBAc and VBAc copolymers with styrene and the yields of saponified copolymers

Состав сополимера, моль-звено % Copolymers' composition, mol % of units		Количество звеньев ВБА, ммоль-звено Number of VBAc units, mmol	Количество NaOH, ммоль NaOH quantity, mmol	[NaOH]/[ВБА], ммоль/ммоль-звено [NaOH]/[VBAc], mmol/mmol of units	Объем H_2O , мл H_2O volume, mL	Объем 1,4-диоксана, мл 1,4-Dioxane volume, mL	Выход Yield, %
Стирол Styrene	ВБА VBAc						
82	18	1.5	15.1	10.1	9.3	18.6	81
60	40	3.0	30.0	10.0	60.0	120.0	52
48	52	2.4	24.3	10.1	5.5	11.0	79
38	62	4.2	20.9	4.9	8.3	16.6	80
16	84	5.2	25.8	5.0	8.3	16.6	99
0	100	1.1	5.6	5.1	1.7	3.4	49

Таблица 3. Растворимость сополимеров стирола с ВБА и сополимеров стирола с ВБС в растворителях различной природы («+» – растворим, «-» – нерастворим)
 Table 3. Solubility of styrene copolymers with VBAc and with VBA in solvents of various nature (“+” is soluble, “-” is insoluble)

Форма сополимера Copolymer form	Состав сополимера, моль-звено % Copolymer composition, mol % of units			Растворители Solvents											
	Стирол / Styrene	ВБА / VBAc	ВБС / VBA	1,4-Диоксан / 1,4-Dioxane	Бензол / Benzene	Толуол / Toluene	Хлороформ / Chloroform	Тетрагидрофуран / Tetrahydrofuran	Изопропанол / Isopropanol	Ацетон / Acetone	Этанол / Ethanol	Метанол / Methanol	ДМФА / DMFA	ДМСО / DMSO	Вода / Water
-	100	0	0	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Ацетатная Acetate	82	18	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Омыленная Saponified		2	16	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Ацетатная Acetate	60	40	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		2	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Ацетатная Acetate	48	52	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		7	45	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Ацетатная Acetate	38	62	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		3	59	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Ацетатная Acetate	16	84	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		3	81	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-
Ацетатная Acetate	0	100	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Омыленная Saponified		3	97	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	-
Диэлектрическая проницаемость, ε Dielectric constant, ε				2.2	2.3	2.4	4.7	7.6	18.3	20.9	24.3	32.6	36.7	45.0	81.0

валентным колебаниям карбонильной группы, связанной водородной связью с гидроксильной группой фенола.

Сравнение ИК-спектров омыленных сополимеров показало, что при увеличении содержания в сополимере омыленных звеньев максимум полосы валентных колебаний –ОН группы в области $\nu = 3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ сдвигается в сторону меньших частот (рис. 5), что указывает на образование более прочных водородных

связей с участием гидроксильных групп, а уменьшение ширины этой полосы на ее полувысоте свидетельствует об увеличении скорости обмена между свободными и ассоциированными гидроксильными группами.

В ИК-спектрах омыленных сополимеров с низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев ВБС имеется полоса 3583 см^{-1} (рис. 6), относящаяся к колебаниям в свободных, не связанных водородными связями –ОН группах. Эта полоса исчезает в

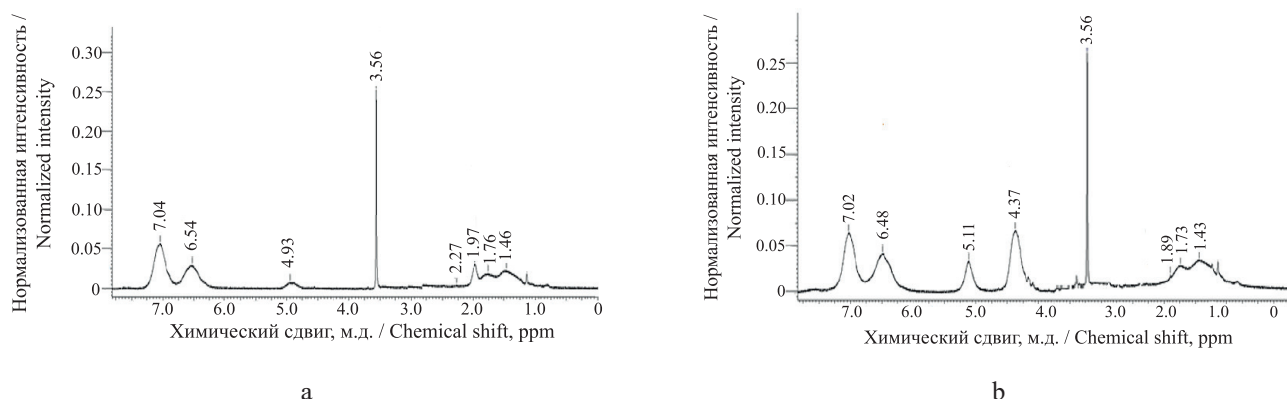


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр в ДМСО- d_6 сополимера стирола (82 моль-звено %) с ВБА (2 моль-звено %) и ВБС (16 моль-звено %) (а) и сополимера ВБА (3 моль-звено %) с ВБС (97 моль-звено %) (б).

Fig. 3. ^1H NMR spectra of dissolved in DMSO- d_6 (a) styrene copolymers (82 mol %) containing VBAC (2 mol %) and VBA (16 mol %) units and (b) VBAC copolymers (3 mol %) containing VBA (97 mol %) units.

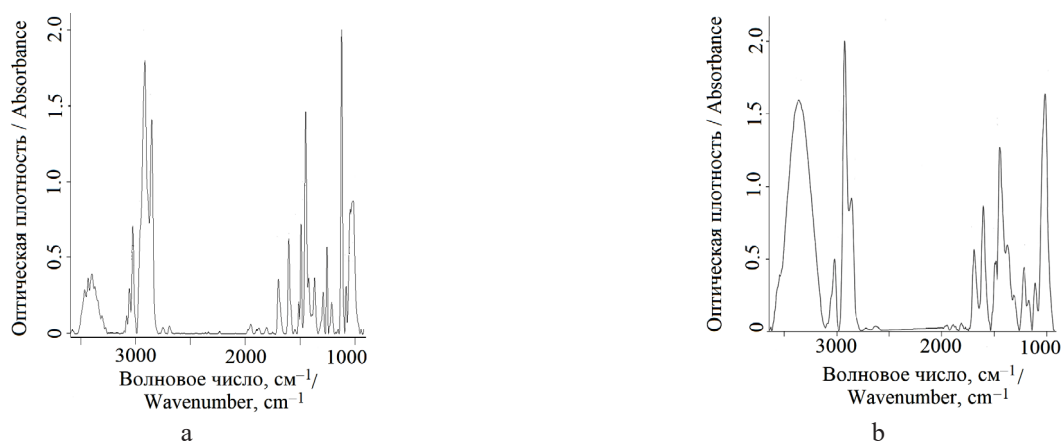


Рис. 4. ИК-спектр сополимера стирола (48 моль-звено %) с ВБА (7 моль-звено %) и ВБС (45 моль-звено %) (а) и сополимера стирола (16 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (81 моль-звено %) (б).

Fig. 4. IR spectra of (a) styrene copolymers (48 mol %) containing VBAC (7 mol %) and VBA (45 mol %) units and (b) styrene copolymers (16 mol %) containing VBAC (3 mol %) and VBA (81 mol %) units.

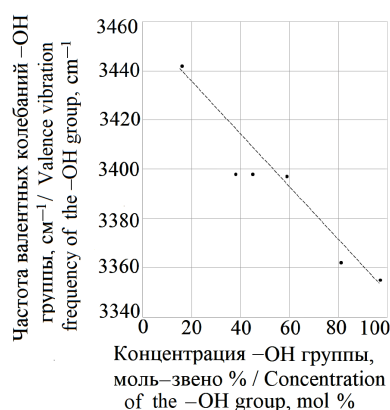


Рис. 5. Зависимость максимума полосы 3442–3355 cm^{-1} в ИК-спектрах омыленных сополимеров ВБА со стиролом от содержания в них звеньев ВБС.

Fig. 5. Dependence of the maximum of the 3442–3355 cm^{-1} band in the IR spectra of saponified VBAC copolymers with styrene on the content of VBA units in them.

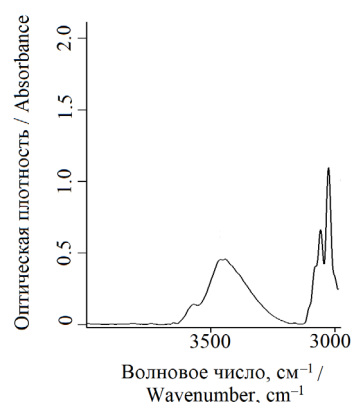


Рис. 6. ИК-спектр сополимера стирола (82 моль-звено %) с ВБА (2 моль-звено %) и ВБС (16 моль-звено %).

Fig. 6. IR spectrum of the styrene copolymers (82 mol %) containing VBAC (2 mol %) and VBA (16 mol %) units.

спектрах сополимеров с высоким (81 моль-звено %) содержанием этих звеньев (рис. 4b).

Образование водородных связей между гидроксильной и карбонильной группами в этих сополимерах подтверждает ИК-спектр смеси омыленного (60%) и неомыленного (40%) сополимеров с низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев стирола (рис. 7). По сравнению со спектром омыленного сополимера в спектре смеси максимум полосы валентных колебаний –ОН группы сильно сдвинут в низкочастотную область: с 3442 см⁻¹ в спектре омыленного сополимера до 3387 см⁻¹ в спектре смеси полимеров.

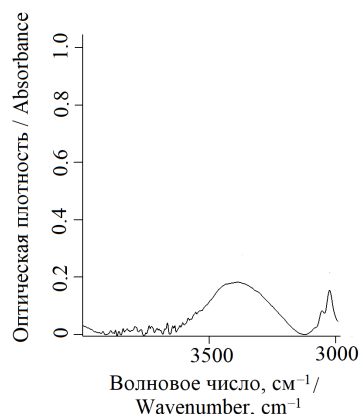
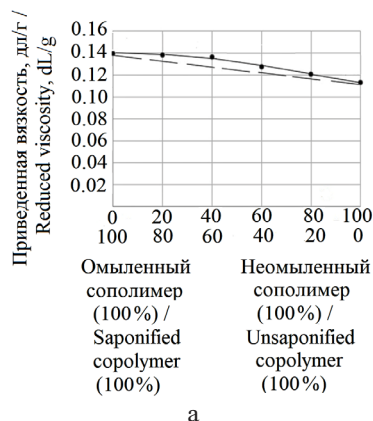


Рис. 7. ИК-спектр смеси омыленного (60%) и неомыленного (40%) сополимеров ВБА, содержащих 16 моль-звено % звеньев стирола.

Fig. 7. IR spectrum of the mixture of saponified (60%) and unsaponified (40%) VBAc copolymers containing 16 mol % of styrene units.

Аналогичный низкочастотный сдвиг этой полосы наблюдается в ИК-спектре смеси омыленного сополимера с ПВА (рис. 8). Эти выводы согласуются с результатами исследования [20] меж- и внутримолекулярного взаимодействия в смеси ПВФ–ПВА.



а

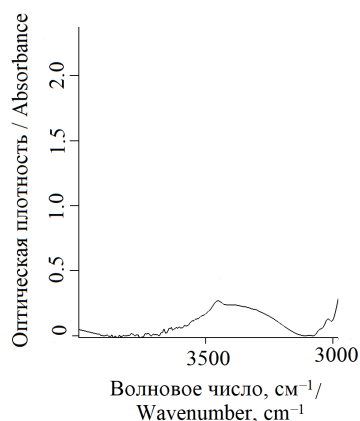


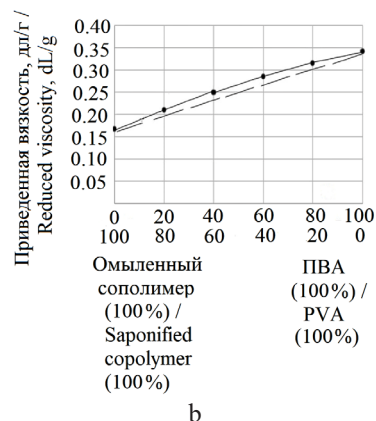
Рис. 8. ИК-спектр смеси омыленного сополимера ВБА, содержащего 16 моль-звено % звеньев стирола (40%) с ПВА (60%).

Fig. 8. IR spectrum of the mixture of saponified VBAc copolymers containing 16 mol % of styrene (40%) with PVA (60%) units.

Вывод об образовании межмолекулярных водородных связей подтверждает вискозиметрия растворов смесей сополимеров до и после омыления и зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов сополимеров с высоким содержанием звеньев ВВС.

На рис. 9 показана зависимость приведенной вязкости растворов смесей омыленного и неомыленного сополимеров (содержащих 16 моль-звено % звеньев стирола) от состава этих смесей и аналогичная зависимость для смесей того же омыленного сополимера с ПВА. Отклонение этих графиков от аддитивности в сторону увеличения однозначно указывает на образование межмолекулярных связей в растворах смесей этих полимеров.

Вискозиметрия растворов омыленных сополимеров в растворителях различной природы также



б

Рис. 9. Зависимость приведенной вязкости растворов от состава смесей омыленного и неомыленного сополимеров, содержащих 16 моль-звено % звеньев стирола (а), и смесей омыленного сополимера, содержащего 16 моль-звено % звеньев стирола, с ПВА (б). Растворитель – 1,4-диксан, 30 °С. Концентрация смеси полимеров, г/дл: 1 (а) и 2 (б).

Fig. 9. Dependence of the reduced viscosity of the solutions on the composition of (a) saponified and unsaponified copolymer mixtures containing 16 mol % of styrene units, and (b) saponified copolymer mixtures containing 16 mol % of styrene units with PVA. The solvent is 1,4-dioxane, 30 °C. The concentration of the polymer mixture, g/dL: (a) 1 and (b) 2.

указывает на образование в них межмолекулярных водородных связей (рис. 10). Зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов полистирола и сополимеров с высоким содержанием звеньев стирола в бензоле линейны (рис. 10а). В неполярном растворителе, каким является бензол, макромолекулы сополимеров имеют конформацию, при которой звенья ВБС находятся внутри клубка макромолекулы. Также линейны эти зависимости для растворов полистирола и сополимера с высоким (48 моль-звено %) содержанием звеньев стирола в 1,4-диоксане (рис. 10b). Однако для растворов сополимеров с низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев стирола и сополимера, не содержащего звенья стирола, как видно на этом рисунке, эти зависимости нелинейны. Наблюдается увеличение приведенной вязкости, связанное с образованием межмолекулярных водородных связей. Аналогичный вид имеют эти зависимости для растворов сополимеров с высоким содержанием звеньев ВБС в изопропанол (рис. 10с).

Таким образом, в сополимерах ВБС реализуются водородные связи как между гидроксильными, так и гидроксильными и карбонильными группами. Концентрация этих связей зависит от состава сопо-

лимера и может регулироваться природой растворителя, из которого формируются пленки этих сополимеров.

Из растворов сополимеров ВБС со стиролом формируются гладкие жесткие прозрачные бесцветные пленочные покрытия с высокой адгезией к поверхностям металлов и силикатного стекла.

В табл. 4 видно, что краевые углы смачивания этих пленок, характеризующие гидрофобность их поверхности, как и следовало ожидать, уменьшаются с увеличением концентрации в полимерах звеньев ВБС. Из данных этой таблицы видно, что смачиваемость этих пленок зависит от природы растворителя, из раствора в котором сформировали пленки. Краевой угол смачивания пленок с высоким содержанием гидрофильных звеньев ВБС и низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев стирола выше при формировании пленок из раствора в 1,4-диоксане ($\epsilon = 2.2$), чем при формировании из растворов в более полярном растворителе – изопропиловом спирте ($\epsilon = 18.3$). Такое изменение краевого угла смачивания связано с зависимостью конформации макромолекулы от природы растворителя, что приводит к изменению концентрации гидрофильных групп ВБС на поверхности клубка

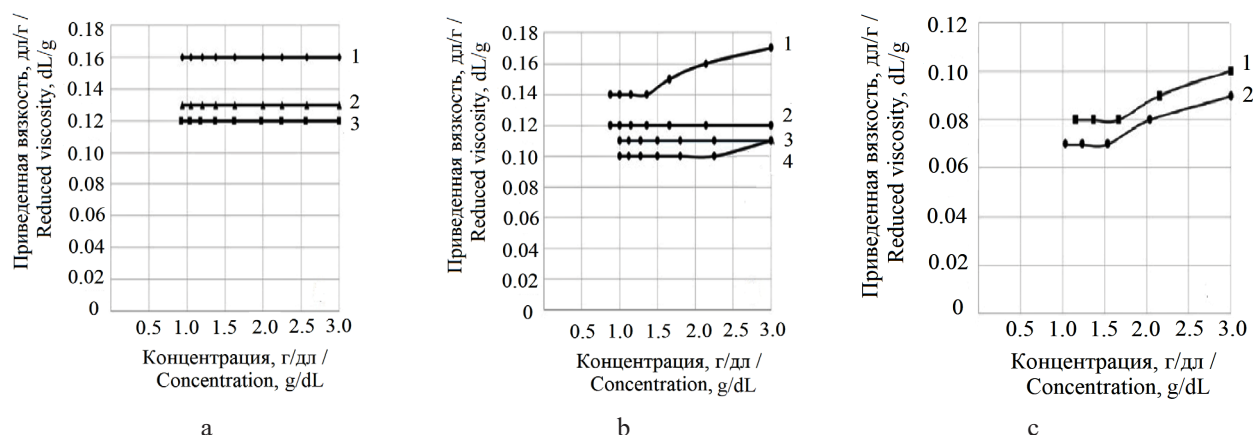


Рис. 10. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов сополимеров стирола с ВБС при 30 °С в бензоле (а), 1,4-диоксане (b) и изопропанол (с).

- а: 1 – полистирол, 2 – сополимер стирола (48 моль-звено %) с ВБА (7 моль-звено %) и ВБС (45 моль-звено %), 3 – сополимер стирола (82 моль-звено %) с ВБА (2 моль-звено %) и ВБС (16 моль-звено %).
 б: 1 – сополимер ВБА (3 моль-звено %) с ВБС (97 моль-звено %), 2 – сополимер стирола (48 моль-звено %) с ВБА (7 моль-звено %) и ВБС (45 моль-звено %), 3 – полистирол, 4 – сополимер стирола (16 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (81 моль-звено %).
 с: 1 – сополимер стирола (16 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (81 моль-звено %), 2 – сополимер стирола (38 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (59 моль-звено %).

Fig. 10. Dependence of the reduced viscosity on the concentration of solutions of styrene copolymer with VBA at 30°C in (a) benzene, (b) 1,4-dioxane, and (c) isopropanol.

- (a): 1–polystyrene; 2–styrene copolymer (48 mol %) with VBAc (7 mol %) and VBA (45 mol %); 3–styrene copolymer (82 mol %) with VBAc (2 mol %) and VBA (16 mol %) units.
 (b): 1–VBAc copolymer (3 mol %) with VBA (97 mol %); 2–styrene copolymer (48 mol %) with VBAc (7 mol %) and VBA (45 mol %); 3–polystyrene; 4–styrene copolymer (16 mol %) with VBAc (3 mol %) and VBA (81 mol %) units.
 (c): 1–styrene copolymer (16 mol %) with VBAc (3 mol %) and VBA (81 mol %); 2–styrene copolymer (38 mol %) with VBAc (3 mol %) and VBA (59 mol %) units.

макромолекулы: более высокой их концентрации при формировании пленок из раствора в изопропиловом спирте.

Безусловно, такое изменение конформации макромолекул отражается и на твердости сформированных пленок. Из этой же таблицы видно, что пленка, сформированная из раствора в изопропанолу имеет меньшую твердость, чем пленка, сформированная из раствора в 1,4-диоксане. Как и следовало ожидать, для пленок, сформированных из одного и того же растворителя (1,4-диоксана), наибольшую твердость имеет пленка из полистирола. При увеличении в полимере концентрации звеньев ВБС твердость снижается.

В табл. 5 приведены результаты микробиологических испытаний омыленных сополимеров ВБА со стиролом. Видно, что полистирол имеет низкую фунгицидную активность (рост грибов 3 балла). Введение в состав макромолекулы даже небольшой концентрации звеньев ВБС (16 моль-звено %) приводит к увеличению биоцидной активности сополимера. Дальнейшее увеличение концентрации в

сополимере звеньев ВБС (45 моль-звено % и более) приводит к полному подавлению роста микроорганизмов.

Таким образом, сополимеры ВБС со стиролом являются эффективными биоцидами, подавляющими рост плесневых грибов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сополимеризацией ВБА с последующим омылением сложноэфирных групп в этих сополимерах получают растворимые сополимеры ВБС в широком диапазоне составов. Омыление проходит количественно в мягких условиях. ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопией установлена структура сополимеров стирола с ВБА и этих сополимеров после омыления сложноэфирных групп звеньев ВБА с образованием звеньев ВБС.

ИК-спектроскопией сополимеров и вискозиметрией растворов смесей омыленного и неомыленного сополимеров, растворов смесей омыленного сополимера с ПВА и вискозиметрией омыленных

Таблица 4. Краевые углы смачивания и твердость пленок омыленных сополимеров ВБА со стиролом
Table 4. Contact angles and the hardness of saponified VBA с copolymers' films with styrene

Содержание звеньев стирола в сополимере, моль-звено % Content of styrene units in the copolymer, mol %	Растворитель Solvent	Краевой угол смачивания, градус Contact angle of wetting, degree	Твердость Hardness
100	1,4-диоксан 1,4-dioxane	90	H
82		85	
48		80	
38		77	HB
16			
0			
16	Изопропанол Isopropanol	62	B

Таблица 5. Рост грибов в баллах на пленочных покрытиях сополимеров стирола с ВБС различного состава
Table 5. Fungi growth on film coatings of the styrene copolymers with VBA of various compositions, in scores

Сополимер стирола с ВБА и ВБС, моль-звено % Styrene copolymers with VBAc and VBA units, mol %			Рост грибов, балл Fungi growth, scores
Стирол Styrene	ВБА VBAc	ВБС VBA	
100	0	0	3
82	2	16	1
48	7	45	0
38	3	59	
16	3	81	
0	3	97	

сополимеров в растворителях различной природы, показано что гидроксильные группы в этих омыленных полимерах образуют меж- и внутримолекулярные водородные связи при взаимодействии друг с другом и карбонильными группами сложноэфирных групп непрореагировавших звеньев ВБА.

Показано, что все омыленные сополимеры образуют гладкие прозрачные пленочные покрытия на металлах и силикатном стекле. Краевой угол смачивания этих пленок, как и твердость, уменьшается с увеличением концентрации в сополимере звеньев ВБС и зависят от полярности растворителя, из раствора в котором сформированы пленки. Эти покрытия имеют высокую биоцидную активность по отношению к плесневым грибам.

Вклад авторов

М.В. Гусаров – разработка и проведение экспериментов, обсуждение результатов;

А.В. Крылов – исследования методом ЯМР-спектроскопии, обработка данных;

Е.А. Дешева – оценка микробиологических свойств соединений по ГОСТ 9.049-91;

В.А. Тверской – разработка концепции исследования, консультация при проведении отдельных этапов исследований, обработка данных.

Authors' contribution

M. V. Gusarov – design and conducting the experiments, discussion of the results;

A. V. Krylov – NMR spectrometry studies, data processing;

E. A. Deshevaya – evaluation of the microbiological properties of compounds according to GOST 9.049-91;

V. A. Tverskoy – development of a research concept, consultation during individual stages of the research, data processing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. *Антимикробные полимеры*. СПб.: Гиппократ; 1993. 264 с. ISBN 5-8232-0116-8
2. Timofeeva L., Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;89(3):475–492. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2920-9>
3. Tashiro T. Antibacterial and Bacterium Absorbing Macromolecules. *Macromol. Mater. Eng.* 2001;286(2):63–87. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054\(20010201\)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054(20010201)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H)
4. Kenawy E.-R., Worley S.D., Broughton R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules.* 2007;8(5):1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
5. Gilbert P., Moore L.E. Cationic Antiseptics: Diversity of Action under a Common Epithet. *J. Appl. Microbiol.* 2005;99(4):703–715. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02664.x>
6. Kaur R., Liu S. Antibacterial surface design-Contact kill. *Prog. Surf. Sci.* 2016;91(3):136–153. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.09.001>
7. Siedenbiedel F., Tiller J.C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. *Polymers.* 2012;4(1):46–71. <https://doi.org/10.3390/polym4010046>
8. Tiller J.C. Antimicrobial Surfaces. In: Börner H., Lutz J.F. (Eds.). *Bioactive Surfaces. Advances in Polymer Science.* 2011;240:193–217. https://doi.org/10.1007/12_2010_101
9. Chen A., Peng H., Blakey I., Whittaker A.K. Biocidal Polymers: A mechanistic overview. *Polym. Rev.* 2017;57(2):276–310. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1223131>

REFERENCES

1. Afinogenov G.E., Panarin E.F. *Antimikrobnye polimery (Antimicrobial polymers)*. St. Peterburg: Gippokrat; 1993. 264 p. (in Russ.). ISBN 5-8232-0116-8
2. Timofeeva L., Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;89(3):475–492. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2920-9>
3. Tashiro T. Antibacterial and Bacterium Absorbing Macromolecules. *Macromol. Mater. Eng.* 2001;286(2):63–87. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054\(20010201\)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054(20010201)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H)
4. Kenawy E.-R., Worley S.D., Broughton R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules.* 2007;8(5):1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
5. Gilbert P., Moore L.E. Cationic Antiseptics: Diversity of Action under a Common Epithet. *J. Appl. Microbiol.* 2005;99(4):703–715. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02664.x>
6. Kaur R., Liu S. Antibacterial surface design-Contact kill. *Prog. Surf. Sci.* 2016;91(3):136–153. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.09.001>
7. Siedenbiedel F., Tiller J.C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. *Polymers.* 2012;4(1):46–71. <https://doi.org/10.3390/polym4010046>
8. Tiller J.C. Antimicrobial Surfaces. In: Börner H., Lutz J.F. (Eds.). *Bioactive Surfaces. Advances in Polymer Science.* 2011;240:193–217. https://doi.org/10.1007/12_2010_101
9. Chen A., Peng H., Blakey I., Whittaker A.K. Biocidal Polymers: A mechanistic overview. *Polym. Rev.* 2017;57(2):276–310. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1223131>

10. Kenawy E.-R., Abdel-Hay F., El-Newehy M., El-Zaher E.H.F.A., Ibrahim E.M.A.-E. Novel biocidal polymers based on branched and linear poly(hydroxystyrene). *Int. J. Polym. Mater.* 2016;65(14):712–719. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1163563>
11. McDonnel G., Russell A.D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 1999;12(1):147–179. <https://doi.org/10.1128/CMR.12.1.147>
12. Bamford C.H., Lindsay H. Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene. *Polymer.* 1973;14(7):330–332. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90128-6)
13. Stamberg J., Wichterle O., Dosekocilova D. Comment on the paper “Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene” by Bamford C.H., Lindsay H. *Polymer.* 1973;14:330–332. *Polymer.* 1974;15(5):323–324. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(74\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(74)90131-1)
14. Дьякова М.Г., Скрылевская Н.М., Дешева Е.А., Кравченко В.В., Щевлякова Н.В., Новикова Н.Д., Тверской В.А. Химическая модификация полимеров 4-винилбензилхлорида и антимикробные свойства образующихся гидроксилсодержащих полимеров. *Тонкие химические технологии.* 2012;7(2):65–69
15. Nishikubo T., Iizawa T., Kobayashi K., Okawara M. Alkylation reaction of poly(chloromethylstyrene) with malononitrile and diethyl methylmalonate using phase transfer catalysts. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1981;2(6–7):387–392. <https://doi.org/10.1002/marc.1981.030020605>
16. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. II. Reaction of poly(vinylbenzyl chloride) and phenols. *J. Polym. Chem. Ed.* 1974;12(9):2141–2143. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120933>
17. Beihoffer T.W., Glass J.E. The introduction of hydroxyl functionality into polymers: the synthesis, polymerization and hydrolysis of vinylbenzyl acetate. *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* 1988;26(2):343–353. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260201>
18. Яковлев А.Д. *Химия и технология лакокрасочных покрытий*: Учебник для вузов. СПб.: ХИМИЗДАТ; 2008. 448 с. ISBN 978-5-93808-160-4
19. Mitsumori T., Craig I.M., Martini I.B., Schwartz B.J., Wudl F. Synthesis and Color Tuning Properties of Blue Highly Fluorescent Vinyl Polymers Containing a Pendant Pyrrolopyridazine. *Macromolecules.* 2005;38(11):4698–4704. <https://doi.org/10.1021/ma048091y>
20. Moskala E.J., Howe S.E., Painter P.C., Coleman M.M. On the Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Miscible Polymer Blends. *Macromolecules.* 1984;17(9):1671–1678. <https://doi.org/10.1021/ma00139a006>
10. Kenawy E.-R., Abdel-Hay F., El-Newehy M., El-Zaher E.H.F.A., Ibrahim E.M.A.-E. Novel biocidal polymers based on branched and linear poly(hydroxystyrene). *Int. J. Polym. Mater.* 2016;65(14):712–719. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1163563>
11. McDonnel G., Russell A.D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 1999;12(1):147–179. <https://doi.org/10.1128/CMR.12.1.147>
12. Bamford C.H., Lindsay H. Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene. *Polymer.* 1973;14(7):330–332. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90128-6)
13. Stamberg J., Wichterle O., Dosekocilova D. Comment on the paper “Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene” by Bamford C.H., Lindsay H. *Polymer.* 1973;14:330–332. *Polymer.* 1974;15(5):323–324. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(74\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(74)90131-1)
14. Dyakova M.G., Sklyarevskaya N.M., Deshevaya E.A., Kravchenko V.V., Shevlyakova N.V., Novikova N.D., Tverskoy V.A. Chemical modification of 4-vinylbenzylchloride polymers and antimicrobial properties of produced polymers containing hydroxyl groups. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2012;7(2):65–69 (in Russ.).
15. Nishikubo T., Iizawa T., Kobayashi K., Okawara M. Alkylation reaction of poly(chloromethylstyrene) with malononitrile and diethyl methylmalonate using phase transfer catalysts. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1981;2(6–7):387–392. <https://doi.org/10.1002/marc.1981.030020605>
16. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. II. Reaction of poly(vinylbenzyl chloride) and phenols. *J. Polym. Chem. Ed.* 1974;12(9):2141–2143. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120933>
17. Beihoffer T.W., Glass J.E. The introduction of hydroxyl functionality into polymers: the synthesis, polymerization and hydrolysis of vinylbenzyl acetate. *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* 1988;26(2):343–353. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260201>
18. Yakovlev A.D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytii*: Uchebnik dlya vuzov (Chemistry and technology of paint and varnish coatings: Textbook for universities.) St. Peterburg: KHIMIZDAT; 2008. 448 p. (in Russ.). ISBN 978-5-93808-160-4
19. Mitsumori T., Craig I.M., Martini I.B., Schwartz B.J., Wudl F. Synthesis and Color Tuning Properties of Blue Highly Fluorescent Vinyl Polymers Containing a Pendant Pyrrolopyridazine. *Macromolecules.* 2005;38(11):4698–4704. <https://doi.org/10.1021/ma048091y>
20. Moskala E.J., Howe S.E., Painter P.C., Coleman M.M. On the Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Miscible Polymer Blends. *Macromolecules.* 1984;17(9):1671–1678. <https://doi.org/10.1021/ma00139a006>

Об авторах:

Гусаров Максим Витальевич, аспирант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: gusarovmv@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7334-6227>

Крылов Александр Владимирович, к.х.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: allylnmr@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Дешева Елена Андреевна, к.б.н., ведущий научный сотрудник, Государственный научный центр Российской Федерации Институт медико-биологических проблем Российской академии наук (123007, Россия, Москва, Хорошевское ш., д. 76а). E-mail: deshevaya@imbp.ru. Scopus Author ID 6508235645, <https://orcid.org/0000-0002-7121-9232>

Тверской Владимир Аркадьевич, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: tverskoy@mitht.ru. Scopus Author ID 6604012434, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>

About the authors:

Maxim V. Gusarov, Postgraduate Student, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: gusarovmv@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7334-6227>

Alexander V. Krylov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: allylnmr@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Elena A. Deshevaya, Cand. Sci. (Biol.), Leading Scientific Researcher, State Research Center of the Russian Federation, Institute of Biomedical Problems, Russian Academy of Sciences (76a, Khoroshevskoe sh., Moscow, 123007, Russia). E-mail: deshevaya@imbp.ru. Scopus Author ID 6508235645, <https://orcid.org/0000-0002-7121-9232>

Vladimir A. Tverskoy, Dr. Sci. (Chem.), Professor, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: tverskoy@mitht.ru. Scopus Author ID 6604012434, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>

*Поступила: 30.09.2021; получена после доработки: 04.10.2021; принята к опубликованию: 30.10.2021.
The article was submitted: September 30, 2021; approved after reviewing: October 04, 2021; accepted for publication: October 30, 2021.*