

$$\bar{M}_w = \bar{M}_{w_1}\omega_1 + \bar{M}_{w_2}\omega_2 = \bar{M}_n\omega_1 + \bar{M}_n\omega_2 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2,$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли фракций; $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2$ — коэффициент полидисперсности полимера, полученного при проведении полимеризации в тех же условиях под действием *n*-BuLi.

Как видно из таблицы, значения коэффициентов полидисперсности, полученные по данным ГПХ, и расчетные значения находятся в хорошем согласии.

Таким образом, полученные данные по инициированию полимеризации стирола смесью инициаторов с существенно различающейся активностью свидетельствуют об отсутствии явно выраженного эффекта синергизма или выравнивания активности отдельных компонентов. Это позволяет с большой долей вероятности предположить, что они вступают в реакцию последовательно и независимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий. М., 1971. С. 22, 27.
2. Пат. 4460515 США.
3. Пат. 4399078 США.
4. Young R. N., Quirk R. P., Fetter L. J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 56. P. 25.
5. Worsfold D. J., Bywater S. Canadian J. Chem. 1960. V. 38. № 10. P. 1891.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.IV.1988

УДК 541.64:547.562.3

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛОИДФЕНОЛОВ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Абдуллаев О. Г., Цой О. Г., Календарева Т. И.,
Рашитова С. Ш., Штильман М. И.

Контроль за действием биологически активных веществ, предназначенные для применения в различных областях, в частности в сельском хозяйстве, по мере расширения их ассортимента и сфер использования становится все более важным и необходимым. В этой связи перспективными по сравнению с низкомолекулярными биологически активными веществами являются их полимерные формы. Макромолекулярная природа таких систем позволяет контролировать лабильность препаратов, скорость доставки активного вещества в зону его действия, продолжительность этого действия, а также позволяет снизить летучесть препарата и скорректировать его растворимость.

В настоящее время накоплен обширный материал, посвященный различным типам биологически активных полимеров. Его анализ показывает, что применительно к биологически активным полимерам сельскохозяйственного назначения имеющаяся литература в основном касается методов синтеза, однако в ней почти не обсуждаются вопросы биологической активности таких систем, механизмов их действия, кинетики выделения низкомолекулярного активного вещества. Возможно, это определяется отсутствием надежных скрининговых биотестов и методов исследования процесса реализации этого действующего вещества как *in vitro*, так и *in vivo*. Хотя очевидно, что выяснение влияния типов химической

связи между биологически активным низкомолекулярным веществом и полимером-носителем, химического строения, структуры и ММ этого полимера-носителя, общей гидрофильности системы, рН среды и других факторов на скорость и механизм выделения биоцидных и росторегулирующих препаратов совершенно необходимо для целенаправленного синтеза требуемых биологически активных макромолекулярных систем.

Настоящая работа посвящена поиску полимерных препаратов, активных против гоммоза и корневой гнили хлопчатника, возбудителями которых являются соответственно бактерия *Xanthomonas malwacearum* и гриб *Rhizoctonia solani*.

Ввиду того что многие фунгициды, как правило, обладают антимикробной активностью, не исключена возможность получения препаратов комплексного действия. Так, предварительные исследования показали, что такой одновременной подавляющей активностью против обеих этих культур обладают некоторые галоидфенолы.

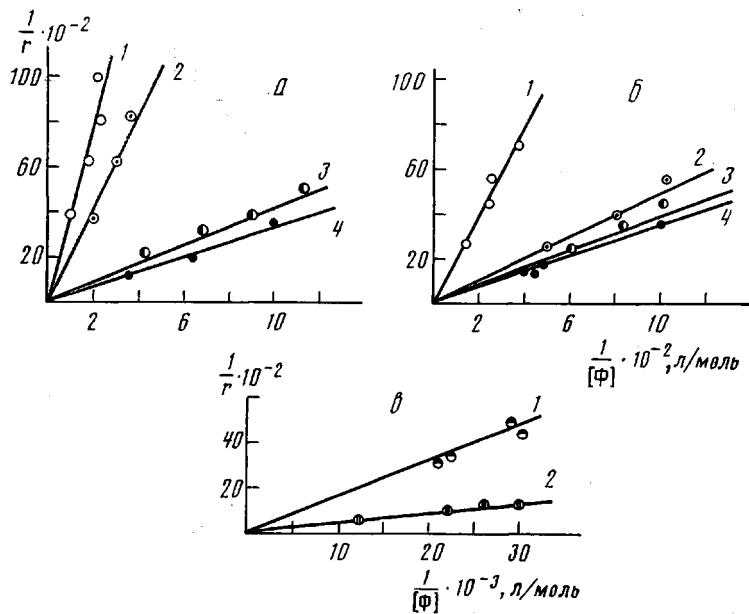
К настоящему времени описано значительное число полимерных производных различных низкомолекулярных биоцидов, в которых активное соединение связано с полимерным носителем гидролизуемой химической группой, например сложной эфирной [1, 2]. В данной работе для получения полимерных производных галоидфенолов были использованы различные пути синтеза — полимеризация и сополимеризация ненасыщенных эфиров фенолов [3, 4], замещение в цепи соответствующих полимеров-носителей [5], комплексообразование с водорастворимыми полимерами.

Являясь биоцидами системного действия, галоидфенолы, в частности один из наиболее широко используемых 2,4,5-трихлорфенол, способны проявлять активность только в низкомолекулярной форме. Поэтому наличие достаточной скорости выделения галоидфенола из полимера является определяющим фактором, обеспечивающим биоцидное действие всей системы.

Так, очевидно, отсутствием растворимости в воде и высокой гидрофобностью полимеров объясняется отсутствие какого-либо угнетающего действия на исследуемые культуры у поли-2,4,5-трихлорфенилакрилата и поли-2,4,5-трихлорфенилметакрилата, полученных полимеризацией соответствующих мономеров [3].

Не привело к появлению биоцидной активности и введение в цепь этих полимеров лиофилизирующих звеньев N-винилпирролидона при получении их сополимеризацией этого мономера с 2,4,5-трихлорфенилакрилатом и 2,4,5-трихлорфенилметакрилатом [3, 4]. Причина этого, очевидно, в особенностях химического строения образующихся сополимеров. Так, в первом случае образовывался сополимер с высокой тенденцией к чередованию звеньев сомономеров. А при сополимеризации с N-винилпирролидоном 2,4,5-трихлорфенилметакрилата звенья эфира фенола распределялись по цепи крупными гидрофобными блоками. В обоих случаях полученные сополимеры плохо растворялись в воде, что препятствовало гидролитическому расщеплению сложной эфирной группы, связывающей остаток фенола с полимерной цепью.

Как было показано в биотестах [5], неактивны были и растворимые в воде полимерные эфиры 2,4,5-трихлорфенола, полученные ацилированием его сopolимером N-винилпирролидона и акриловой кислоты, содержащие до 15 вес.% действующего вещества (что соответствует ~5% звеньев эфира в цепи). По-видимому, и в этом случае причиной отсутствия активности является низкая скорость гидролиза полимеров. Исследование кинетики выделения активного начала с полимерной матрицы в модельных условиях показало устойчивость синтезированных эфиров 2,4,5-трихлорфенола к гидролизу в условиях, близких к биотестируанию. Так, при 30° и pH 8 по истечении 14 сут выделяется только 3% фенола. При повышении температуры и pH реакционной среды скорость выделения



Зависимость $1/r$ от $1/[\Phi]$ при 30° для комплексов на основе соединений А (а, в), Б (б, в) и полимеров II–V (а, б) и I (в). а, б: 1 – V, 2 – IV, 3 – III и 4 – II; в: 1 – А, 2 – Б. Концентрация полимера 0,2 (1, 2); 0,5 (3, 4) (а, б) и 0,01 осново-моль/л (в)

фенола увеличивается. Полное выделение фенола наблюдается при 100° и pH 12 в течение 1 ч.

Таким образом, пассивность к гоммозу и корневой гнили полимеров, в которых остаток активного вещества был связан с полимерной цепью ковалентной связью (сложной эфирной группой), объясняется тем, что, по-видимому, низкая скорость гидролиза этой связи имеет место и в реальных условиях воздействия полимера на микроорганизм, что не обеспечивает требуемой эффективной концентрации низкомолекулярного биоцида в среде.

Для исследования биоцидного действия полимерных систем с более лабильной связью были получены полимерные комплексы двух низкомолекулярных фенолов (2,4,5-трихлорфенола и 1-гидрокси-2-(α -гидрокси)гексафтторизопропил-4-метилбензола¹), обладающих подавляющим действием к выбранным микроорганизмам, с рядом водорастворимых полимеров (поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (I), поли-N-винилпирролидоном (II), полиметакриловой кислотой (III), полиакриламидом (IV), полиэтиленгликолем (V)) [6].

Степень связывания фенолов с полимерами определяли равновесным диялизом. Константы связывания рассчитывали по уравнению Клоттца [7]

$$\frac{1}{r} = \left(\frac{1}{Kn} \frac{1}{\Phi} \right) + \frac{1}{n},$$

где r – степень связывания фенола полимером $r = [\Phi]_{\text{св}}/[\Pi]$; $[\Phi]$, $[\Phi]_{\text{св}}$ – мольная концентрация галоидфенола, равновесного и связанного; $[\Pi]$ – концентрация полимера, осново-моль/л; n – максимальное количество молекул фенола, связанных с мономерным звеном (число мест связывания);

¹ Синтезировано В. И. Дяченко, А. Ф. Коломийцем, А. В. Фокиным в ИНЭОС АН ССР [11].

Таблица 1

Значения констант устойчивости K комплексов на основе 2,4,5-трихлорфенола (А) и 1-гидрокси-2-(α -гидрокси)гексафторизопропил-4-метилбензола (Б) и водорастворимых полимеров I – V при 30°

Комплекс	K , л/моль	Комплекс	K , л/моль
A+I	676	B+III	290
B+I	3125	A+IV	46
A+II	288	B+IV	206
B+II	305	A+V	23
A+III	250	B+V	47

Таблица 2

Влияние комплексов А и Б и водорастворимых полимеров на микроорганизмы

Комплекс	Зона подавления микроорганизма (см)		Комплекс	Зона подавления микроорганизма (см)	
	Rhizoctonia solani	Xanthomonas malwacearum		Rhizoctonia solani	Xanthomonas malwacearum
A+I	Сплошная	6,0	B+I	Сплошная	5,5
A+II	5,1	3,2	B+II	5,5	3,0
A+III	8,0	4,5	B+III	6,2	3,9
A+IV	Сплошная	4,6	B+IV	7,9	4,1
A+V	Сплошная	5,7	B+V	Сплошная	5,0

K – характеристическая константа связывания, определяемая по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1/r = f(1/[\Phi])$.

На рисунке представлены зависимости $1/r$ от $1/[\Phi]$, полученные в результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Поскольку связь в этих полимерных комплексах между биоцидом и носителем реализуется за счет сил межмолекулярного взаимодействия и водородных связей, а в случае соединения I – возможной ионной связи, уровень устойчивости полученных комплексов был различным.

Как видно из табл. 1, наиболее прочными оказались комплексы фенолов с полимерами I и II, менее прочными – с полимером V. Возможность образования достаточно прочных комплексов некоторых фенолов с полимером II была показана ранее [8–10].

При исследовании влияния синтезированных комплексов в биотестах на культурах, вызывающих гоммоз и корневую гниль хлопчатника, обнаружен сильный эффект подавления развития названных микроорганизмов. Наибольшие зоны подавления дают комплексы с полимерами I и V, меньшие – с полимером II (табл. 2).

Сравнение найденных констант устойчивости комплексов и их биоцидной активности позволило показать, что уровень биологической активности увеличивается с уменьшением устойчивости полученных полимерных комплексов для обеих исследуемых культур и для производных обоих галоидфенолов.

Исключение составляют полимерные комплексы на основе полимера I, что, по-видимому, объясняется наличием у полимера собственной бактерицидной активности. В данном случае, очевидно, наблюдается суммарный эффект.

Таким образом, для проявления биологической активности биоцидов (в данном случае галоидфенолов), вводимых в систему в виде полимерных форм, важнейшую роль играет уровень лабильности связи между низкомолекулярным биоцидом и полимером-носителем, и, меняя тип этой связи (следовательно, и ее прочность), можно регулировать скорость доставки и концентрацию биологически активного вещества в зоне действия.

ЛИТЕРАТУРА

- Штильман М. И. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 20. 1985. 267 с.
- Шкурникова И. С., Вирник А. Д., Николаева И. С., Голованова Е. А., Пушкина Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 605.
- Абдуллаев О. Г., Цой О. Г., Календарева Т. И., Раширова С. Ш. М. 1987. 14 с.–Деп. в ВИНТИ 15.06.87, № 4925-В87.

4. Абдуллаев О. Г., Календарева Т. И., Рашидова С. Ш. М. 1987. 11 с.-Деп. в ВИНИТИ 15.06.87, № 4922-В87.
5. Литвинов М. А. Определитель микроскопических почвенных грибов. Л., 1967. 291 с.
6. Абдуллаев О. Г., Календарева Т. И., Рашидова С. Ш. // Узб. хим. журн. 1987. № 4. С. 87.
7. Klotz I. M., Walker F. M., Pivan R. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 1486.
8. Moluneux P., Frank H. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 15. P. 3169.
9. Masami I., Takayuki O. // J. Polymer Sci. 1976. V. 14. № 8. P. 1933.
10. Masami I., Takayuki O. // J. Polymer Sci. 1976. V. 14. № 8. P. 1939.
11. Даценко В. И., Коломиец А. Ф., Фокин А. В. // Изв. АН СССР. 1987. № 5. С. 1080.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
14.IV.1988

УДК 541.64 : 537.2

ВЛИЯНИЕ ИНЖЕКТИРОВАННОГО ЗАРЯДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПОЛИМЕРНОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

Бережанский В. Б., Быков В. М., Городов В. В.,
Закревский В. А., Сударь Н. Т.

Вопрос о влиянии объемного заряда (ОЗ) на условия развития электрического пробоя диэлектриков обсуждается в течение длительного времени [1]. В полимерных диэлектриках, где дрейфовая подвижность электронов низка, отрицательный ОЗ может играть определяющую роль в формировании действующих полей, инициирующих разрушение. На качественном уровне влияние ОЗ на процессы, происходящие в полимерах, рассмотрено в работе [2]. В сильных электрических полях ОЗ может формироваться вследствие инжекции электронов из катода в диэлектрик. Плотность тока инжекции определяется уравнением типа Фаулера – Нортгейма [3]

$$j = e^3 E_c^2 (16\pi^2 \hbar W)^{-1} \exp[-(4\sqrt{2m^*} W^*)] (3e\hbar E_c)^{-1} \quad (1)$$

Здесь e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, m^* – эффективная масса электрона, E_c – напряженность поля у катода, W – высота барьера на границе металл–полимер, сквозь который тунNELируют электроны ($W=\varphi-\chi$, где φ – работа выхода электронов из катода, равная 4–5 эВ, χ – сродство диэлектрика к электрону). Если в качестве дна зоны проводимости в полимерах рассматривать уровень квазисвободного электрона, расположенный на несколько десятых электронвольта ниже уровня вакуума, то можно положить $\chi=0,5$ эВ и, следовательно, $W=3,5-4,5$ эВ.

В работе [4] анализировали процесс накопления ОЗ в полимерных диэлектриках, обусловленный автоэлектронной эмиссией из катода на основе модели многослойного диэлектрика с различными значениями подвижности в слоях. Однако плоские электроды предполагают необходимость выбора завышенных значений средних напряженностей полей E_{cp} ($E_{cp}=Ud^{-1}$, где U – приложенное к диэлектрику напряжение, d – его толщина) по сравнению с наблюдаемыми в эксперименте или неоправданно низких величин W в формуле (1).

Обычно считают, что поле около электродов резко неоднородно из-за наличия на них выступов и острый, вследствие чего и возникает инжекция зарядов в диэлектрик при сравнительно низких средних значениях напряженности поля (~100 кВ/мм). Расчет по формуле (1) показывает, что для $W \approx 4$ эВ заметный ток автоэлектронной эмиссии возникает при