

ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ МЕДИЧНОГО, БІОЛОГІЧНОГО ТА ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

УДК 541.585.04

Д.Б. Баранович, З.В. Губрій, Н.Є. Стадницька, Р.О. Петріна,
О.В. Швед, В.І. Лубенець, В.П. Новіков
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології біологічно активних сполук, фармацевції та біотехнології

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОЦИДНИХ ТІОЛСУЛЬФОВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

© Баранович Д.Б., Губрій З.В., Стадницька Н.Є., Петріна Р.О., Швед О.В.,
Лубенець В.І., Новіков В.П., 2008

Синтез біологічно активних полімерів здійснено введенням тіолсульфонатів шляхом композиційного змішування, кополімеризації або хімічної модифікації відомих високомолекулярних структур. Вивчено розчинність, кислотно-основні, механічні та термічні властивості одержаних полімерних сполук та композицій.

Synthesis of biologically active polymers was carried out by introduction of thiolsulfonates by the composition mixing, co-polymerization or chemical modification of the known high molecular structures. Solubility, acid-basic, mechanical and thermal properties of the obtained polymeric compounds and compositions were studied.

Постановка проблеми. Синтез біологічно активних полімерів – актуальна проблема сьогодення. Тіолсульфонати $R^1SO_2-SR^2$, які використовуються для одержання біологічно активних полімерів, розчинні в органічних розчинниках, вступають в реакції нуклеофільного заміщення за S-S зв'язком та в хімічні перетворення залежно від функціональної групи, а також є термостійкими і можуть надавати полімерним матеріалам антимікробних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз широкого спектра публікацій [1–3] з синтезу тіолсульфонатів та полімерів, що містять тіолсульфонатні фрагменти, вказує на можливість застосування їх як потенційно біологічно активних матеріалів і вимагає дослідження їхніх властивостей.

Метою є дослідження фізико-хімічних властивостей полімерів, що містять тіолсульфонатні фрагменти.

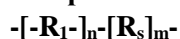
Методи досліджень. Для аналізу всіх синтезованих полімерних матеріалів використовували відомі фізико-хімічні методи. Конверсію тіолсульфонатів визначали методом ТШХ на силуфолі з відповідною елюентною сумішшю та наступним проявленням хроматограми в парах йоду. Відсотковий вміст елементів визначали на звичайній установці для мікроаналізу (Knobloch). Кількість карбоксильних та немодифікованих ангідридних груп в структурі полімерів визначали методом потенціометричного титрування на рН-метр-мілівольтметрі рН-73. Наявність характеристичних груп в структурі полімерів виявляли спектральними дослідженнями плівок полімеру на спектрофотометрі UR-40 в ІЧ границі спектра. Середньов'язкісну молекулярну масу зразків визначали віскозиметричним методом. Поверхневий натяг полімерів вивчали методом ДЮ Нуї.

Термічні властивості полімерних матеріалів, що містять тіолсульфонатні фрагменти в своїй структурі, вивчалися методами ТГА та ДТА в динамічному режимі, що дає змогу з допомогою теплових ефектів ДТА та зміни маси ТГ визначити температурну межу їх стійкості. Термічні характеристики полімерів визначали на дериватографах MOM і "Dtrivatograph-Q-1500-D" методом диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГ) в інтервалі температур 20–700 °С при швидкості нагріву 2–5–10 °С/хв. Механічні властивості полімерних плівок та захищених ними матеріалів досліджували шляхом оцінювання міцності на розрив та подовження при розриві.

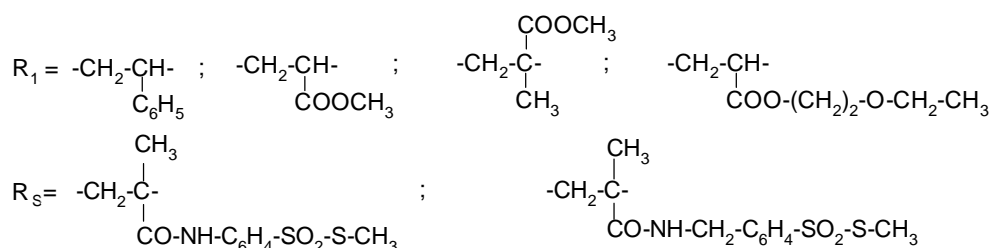
Результати та обговорення. Вивчення кислотно-основних властивостей композиційних полімерних тіолсульфонатних плівок на основі полівінілбутиралу з добавкою метил-(4-N-метакрилоїл)тіосульфанилату (ММТС), метил-(4-N-метакрилоїламіно)метилбензентіосульфону (ММАБТС) або бутантіосульфонату (БТС) показало, що, виявляючи термопластичні та біоцидні властивості, ці плівки працюють у нейтральних та кислих середовищах, а плівка з додатком БТС [4] – також у слаболужних.

Кополімери $-[MMA-ММТС]-$, одержані розчинною бінарною співполімеризацією ММТС з метилметакрилатом (ММА), досліджено на еластичність та міцність на розрив.

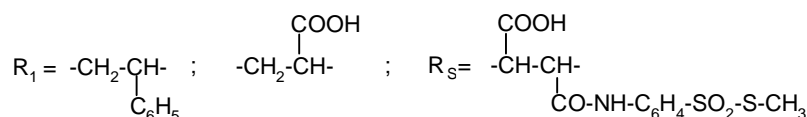
Бінарні кополімери



a) $n = 90-99\%$; $m = 1-10\%$



b) $n = 60-70\%$; $m = 30-40\%$



На основі одержаних співполімерів були виготовлені зразки плівок, пластифікованих дибутилфталатом, з метою надання їм кращих експлуатаційних характеристик, оскільки збільшення до 10 мас. % вмісту тіолсульфонату у вихідній суміші бінарних співполімерів з ланками $-[ММТС]-$ та $-[ММАБТС]-$ знижує міцність та еластичність одержаних зразків плівок. Наприклад, для співполімерів з ланками $-[ММТС]-$ та $-[ММАБТС]-$ міцність на розрив поліметилметакрилату становить 2,64 кг/мм², подовження при розриві – 103,3%, а для бінарних співполімерів $-[ММА-ММТС]-$ (10 мас.% ММТС), відповідно, – 2,36 кг/мм² та 55,0 % (табл. 1).

Таблиця 1

Властивості бінарних співполімерів ММА та ММТС

Склад полімеру, (тіолсульфонатного фрагменту, мас. %)	Характеристична в'язкість η , дл/г	Молекулярна маса, $M \cdot 10^{-3}$	Міцність на розрив δ , кг/м ²	Подовження при розриві ϵ , %
ММА (0)	1,860	284	2,64	103,3
ММА-ММТС (1)	1,770	266	2,41	65,0
ММА-ММТС (5)	1,130	147	2,39	60,0
ММА-ММТС (10)	0,555	58	3,36	55,0

Встановлено, що плівки біфункціонального співполімера стиролу (СТ) та N-(4-етилтіосульфанилат)аміду малеїнової кислоти (ЕТСМК) типу $-[СТ-ЕТСМК]-$, на відміну від $-[ММА-ММТС]-$ є

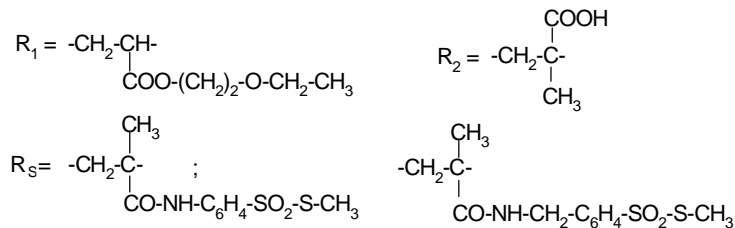
прозорі, але менш еластичні, а порівняно із кополімером з акриловою кислотою (АК), типу -[АК-ЕТСМК]- та його залізною сіллю, нерозчинні у воді.

Кополімери отримані шляхом бінарної співполімеризації, а терполімери – співполімеризацією трьох мономерів.

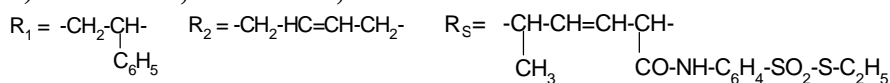
Терполімери



a) a = 60-70%; b = 18-30%; c = 5-10%

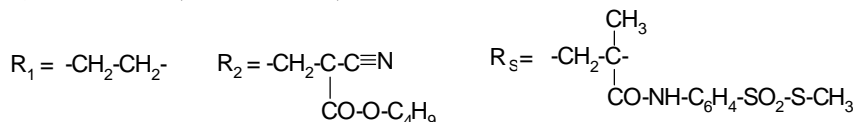


b) a = 69-70%; b = 29-30%; c = 1-5%



або

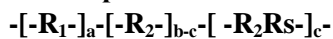
b) a = 85-86%; b = 11-12%; c = 1-5%



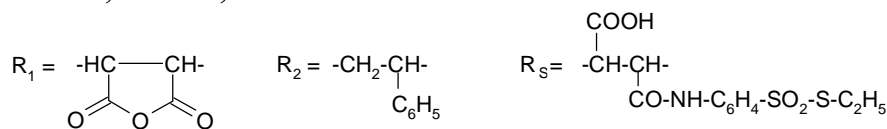
На основі терполімеру -[ЕТА-ММА-ММАБТС]-, одержаного співполімеризацією (ММАБТС) з метилметакрилатом (ММА), β-етоксиетилакрилатом (ЕТА) у спиртовому розчині, створені плівкові покриття із задовільними фізико-хімічними властивостями, що дає можливість, варіюючи склад, синтезувати полімерні сполуки з широким інтервалом фізико-механічних властивостей та використовувати його для високоеластичних біологічно активних плівкових покриттів.

Шляхом хімічної модифікації отримані полімераналогічно модифіковані терполімери.

Полімераналогічно модифіковані терполімери



a = 50%; b = 27%; c = 23%



Здатність -[СТ-МА-ЕТСМК]- змінювати поверхневий натяг води досліджували за методом Дю Нуї (матові еластичні плівки) та оцінювали за формулою:

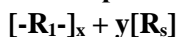
$$S_1 = S_2 \cdot w_1 / w_0,$$

де σ_0 – поверхневий натяг води $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м; σ_1 – поверхневий натяг 0,025 г полімеру в 25 мл води за 5 хв; w_0 – сила відриву кільця від поверхні води; w_1 – сила відриву кільця від поверхні розчину -[СТ-МА-ЕТСМК]-

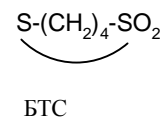
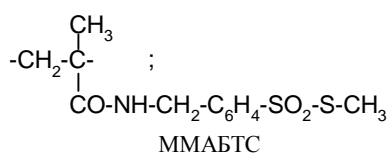
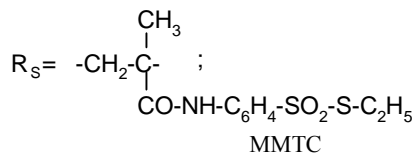
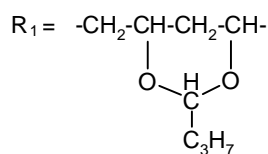
Одержана величина свідчить про те, що 1 % розчин -[СТ-МА-ЕТСМК]- знижує поверхневий натяг внаслідок наявності карбоксильних груп, що розширює область застосування хімічно модифікованого терполімеру з тіолсульфонатним фрагментом, оскільки немодифікований стиромаль -[СТ-МА]- практично не впливає на поверхневий натяг водних розчинів у звичайних умовах. Це може бути використане при застосуванні терполімеру як специфічного біоємальгатора при одержанні поліхлорвінілу.

Композиційні полімерні плівки отримані з додаванням БТС, ММТС, ММАБТС до готових полімерних розчинів.

Полімерні композиції



$$x=97-99,5\%; \quad y = 0,5-3\%$$



Механічні властивості. Полімерні плівки з тіолсульфонатними фрагментами методом замочування або напилення ацетонових розчинів наносилися на поверхню тканин, синтетичних полімерів, натуральної шкіри, бетонів, а також на поверхню медичних матеріалів, що захищало від біокорозії та мікробних забруднень. При цьому можна також, використовуючи пластифікатор, впливати на фізико-хімічні властивості, зокрема, посилювати міцність на розрив та подовження при розриві (табл. 2).

Таблиця 2

Властивості терполімерів ЕТА-ММА-ММАБТС, пластифікованих дибутилфталатом

Склад терполімеру, ЕТА:ММА:ММАБТС, мас. %	Міцність на розрив δ , кг/м ²	Подовження при розриві ϵ , %
65:30:5	2,36	55,0
70:20:10	2,39	60,0
72:18:10	2,41	78,4
76:18:5	2,50	90,7
77:19:5	2,64	103,3

Термічні властивості сірковмісних полімерних матеріалів вивчалися з метою визначення їх температурних параметрів, оцінки експлуатаційних властивостей та перетворень.

Відомо [5, 6], що термоліз сірковмісних сполук залежить від ступеня окислення сірки, природи радикалів, природи розчинника, швидкості та режиму нагрівання. При довгому нагріванні тіолсульфонатів в інертному розчиннику в інтервалі температур 130–200 °С спостерігається кількісне виділення діоксиду сірки, швидкість утворення якого зростає в полярних розчинниках. При вищих температурних режимах (понад 200°С) процес розкладу тіолсульфонатів супроводжується глибокою радикальною рекомбінацією. Відомо, що природа тіольного радикалу тіолсульфонатів впливає на будову сульфідних продуктів розкладу відповідно до їх реакціям нуклеофільного заміщення.

У результаті проведеного нами термічного аналізу тіолсульфонатів, похідних етилтіосульфанилату (ЕТС) одержані однотипні специфічні термічні спектри ДТА, які показують, що під впливом температур ці сполуки проходять фізико-хімічні перетворення, з одним ендо- та двома екзоефектами в інтервалі 20–700 °С [5]. Термічний аналіз проводили з визначенням кінетичних параметрів розкладу (табл. 3).

У результаті проведеного термічного аналізу тіолсульфонатів, похідних етилтіосульфанилату (ЕТС), одержані однотипні специфічні термічні спектри ДТА, які показують, що під впливом температур у цих сполуках відбуваються фізико-хімічні перетворення з одним ендо- та двома екзоефектами в інтервалі 20–700 °С. Термічний аналіз проводили з визначенням кінетичних параметрів за термічними спектрами, які містять криві: зміна маси (ТГ), зміна температури (ΔT), зміна теплового ефекту (екзо-, ендо-ДТА).

Кінетичні параметри розкладу метил-N-метакрилоїлтіосульфанілату

Сполука	Температура розкладу, °С	Кількість виділеного газу SO ₂ ·10 ⁷ моль	Константа швидкості розкладу R·10 ⁶ с ⁻¹	Енергія КДж.моль ⁻¹ (ккал.моль ⁻¹)
ММТС	90	6,25	28,31	268,58±5 (64,18±1,2)
	105	18,75	28,41	
	125	31,25	28,51	
	135	43,75	28,60	
	150	56,25	28,70	
	177	68,75	28,80	

Аналіз кривих комплексного термічного аналізу мономера ММТС показує, що при термолізі його також спостерігається ендотермічний ефект (крива спектра ДТА), якому відповідає температурне плато (крива спектра ТГ), що є результатом топлення речовини (зміна агрегатного стану при постійній температурі) і узгоджується з температурою топлення $T_{\text{топл}}=130$ °С, визначеною в капілярі. В інтервалі температур 85–500 °С спостерігаються зміни маси речовин, що супроводжується виділенням тепла і розкладом тіолсульфонату з виділенням двоокису сірки. В інтервалі 177–236 °С накладається процес, що характеризується виділенням тепла, але проходить без зміни маси зразка, що може бути результатом терполімеризації тіолсульфонату по метакрилоїльній групі. При температурах 265–300 °С спостерігається різка втрата маси, що супроводжується ендоефектом і, очевидно, проходить за рахунок випаровування зразка. Максимальна швидкість розпаду ММТС при 185 °С.

Для кількісної оцінки швидкості розпаду проведена математична обробка кривої ТГ за методом Ньюкірка, за яким визначають константу швидкості реакцій, що підпорядковуються рівнянню першого порядку за формулою:

$$R=W_1/C_1,$$

де R – константа швидкості розпаду при температурі t °С, с⁻¹; W₁ – швидкість розпаду при t °С, моль с⁻¹; C₁ – кількість незміцненої речовини при t °С, моль.

Швидкість реакції (W₁) розраховують за формулою числового диференціювання для п'яти послідовних точок на кривій ТГ.

Кількість речовини, що не розклалася (C₁), визначали за формулою:

$$C_1=C_0 - X,$$

де C₀ – початкова кількість речовини (дорівнює 1 молю), моль; X – кількість SO₂, що виділилося при t °С, моль.

Кількість SO₂, що виділилося, знаходимо за виразом

$$X=a_1 \cdot M/a_0,$$

де a₀ – наважка речовини, г; a₁ – кількість діоксиду сірки, визначена за кривою ТГ, г; M – молекулярна маса речовини.

Кількісне оцінювання термічного розкладу проводили в інтервалі температур 25–180 °С, що зумовлено випаровуванням речовин при вищих температурах. Інтерпретація значень констант швидкості реакції розкладу в арреніусівських координатах дала змогу визначити ефективну енергію активації розпаду. В дослідженому інтервалі температур ММТС доволі стійкий і розкладається незначно, що дає змогу застосовувати його для одержання біологічно активного полімеру.

Аналогічно низькомолекулярним сполукам, термостабільність полімерів характеризується температурою початку зміни їх хімічної структури (T_н), але на практиці враховують температуру втрати 5, 10, 15 % вихідної маси, визначену при постійній швидкості нагріву (2–5 °С/хв) за термогравіметричними кривими залежності маси від температури [6, 7].

Дослідження композиційного полімера полівінілбутиралу з добавкою БТС, сірковмісних полімерів -[СТ-МА-ЕТСМК]-, -[СТ-ЕТСМК]-, -[БД-СТ-СЕТС]- (БД-бутадієн) показало, що в процесі термолізу вказаних макромолекул можна виділити дві принципові температурні області (табл. 4): наявність теплових ефектів до початку зміни маси та ефектів з різкою зміною маси.

**Температурні інтервали фазових переходів полімерних сполук
з тіолсульфонатними фрагментами**

Склад полімеру	Теплові ефекти	Температурні інтервали фазових переходів T, °C	T _{пл} , °C	T _н , °C	T ₂₅ , °C	T ₅₀ , °C	T ₇₅ , °C
ПВБ+БТС	I ендо I екзо II екзо	60–90 220–260 360–440–580	70	190	240	400	540
СТ+МА	I ендо I екзо II ендо II екзо	160–180 200–250 250–360 400–600	170	215	300	340	510
СТ-МА-ЕТСМК	I ендо I екзо II екзо	160–180 360–420 500–660	175	220	340	380	550
СТ-ЕТСМК	I ендо I екзо II екзо	160–180 360–420 500–660	175	220	340	380	550
БД-СТ	I ендо I екзо II екзо	140–150 330–450 460–620	145	220	330	400	580
БД-СТ-СЕТС	I ендо I екзо II екзо	160–180 340–380 460–610	170	350	355	380	520

Аналіз спектрів зразків сірковмісних полімерів вказує на високу термостійкість (T_н – 190, 220, 220, 350 °C відповідно), сповільнену швидкість розкладу при 400–500 °C (T – 400, 380, 400, 355 °C відповідно), що зумовлено утворенням зшитих структур, характерних для полімерів з ароматичними сірковмісними фрагментами, наявністю сильних екзоефектів при температурах вище 500 °C, які викликані окисненням залишків деструктурованого полімеру. Незначні зміни на кривій спектра зміни маси (ТГ) до початку розкладу зразка та коливання на кривій термічного ефекту ДТА в цьому інтервалі відповідають виділенню решток розчинника, а не розкладу полімера, оскільки цього не спостерігається при повній відгонці розчинника при витримці полімеру у вакуумі (6 ммHg).

Низька температура розм'якшення (70–80 °C) та низьке коксоутворення (540 °C) полімерної композиції з БТС, які визначені методом термічного аналізу, відповідає вимогам до еластичних тонких полімерних плівок.

Висока температура початку розкладу (T_н 220 °C) термополімеру -[СТ-МА-ЕТСМК]- дає можливість застосовувати його і при високих температурах; причому аналіз кривих ДТА та ТГ термічного розкладу стиромалю -[СТ-МА]- та його сірковмісної форми -[СТ-МА-ЕТСМК]- показує, що температури розм'якшення (170 °C, 175 °C, відповідно) і початку розкладу (T_н=215 °C, 220 °C, відповідно) приблизно однакові (табл. 4), але втрата 25 % маси (T₂₅) у -[СТ-МА-ТСМК]- спостерігається при більш високій температурі (380 °C). Екзотермічні ефекти в інтервалі 200–250 °C для -[СТ-МА]- і 360–420 °C для -[СТ-МА-ЕТСМК]- зумовлені термоокиснювальною деструкцією і для сірковмісного стиромалю – конденсаційними процесами, що впливає зі структури останнього (табл. 5). Аналіз термолізу -[СТ-ЕТСМК]- свідчить про однакову з -[СТ-МА-ЕТСМК]- термостійкість (T_н), але величина першого екзотермічного піка на кривій ДТА термополімеру приблизно у чотири рази більша, ніж у співполімеру, що свідчить про більшу вогнестійкість останнього.

Результати аналізу термограм -[БД-СТ]- свідчать, що введення біоцидного фрагмента N-2,4-гексадієноїлетилтіосульфанилату (СЕТС) в макромолекулу практично не впливає на його термостійкість: T_н – 345 °C, 350 °C (відповідно для немодифікованого та сірковмісного), однак термічні спектри -[БД-СТ-СЕТС]- відрізняються інтенсивністю та кількістю екзоефектів і відпо-

відно більшою вогнестійкістю. Характер кривих та площа екзотермічних піків в області температур 350–520 °С підтверджують участь тіолсульфонатних фрагментів у радикальних процесах термічного розкладу модифікованого каучуку, очевидно, завдяки гетеролізу та радикальній рекомбінації тіолсульфонатних часток, що викликає зшивку та структурування полімеру у коксоподібну структуру.

Таблиця 5

Втрата маси при термолізі полімерів

Співполімери	Втрата маси при температурі, °С			
	200	300	350	400
СТ-МА	4,0	11,0	50,0	90,0
СТ-МА-ЕТСМК	12,0	18,0	50,0	75,0

Спектральні характеристики полімерних матеріалів, синтезованих з використанням тіолсульфонатів, підтверджують наявність тіолсульфонатних фрагментів у структурі полімерів. При порівнянні ІЧ-спектрів плівкових зразків синтезованих полімерів та полімерів, які не мають тіолсульфонатної групи, у спектрах синтезованих зразків виявлено характеристичні смуги поглинання, що відповідають коливанням сульфонільної групи в області 1320–1340 cm^{-1} та 1125–1150 cm^{-1} [7–9].

В спектрі -[СТ-ММТС]- є смуги поглинання при частотах 1685 та 3450 cm^{-1} , що відповідають коливанням -NH-CO- і не є характерними для спектрів СТ, тоді як область поглинання SO_2 -групи збігається з областю поглинання ММТС.

У спектрах співполімерів ММТС з ВА, ММА, ЕТА існують смуги скелетних коливань ароматичного кільця при 1515 і 1590 cm^{-1} та смуги поглинання асиметричних та симетричних коливань SO_2 -групи відповідно при частотах 1340–1320 cm^{-1} та 1170–1140 cm^{-1} . У спектрах цих співполімерів відсутні частоти поглинання, характерні для лінійного -C=C- зв'язку при 1623–1633 cm^{-1} , що свідчить про входження ММТС до складу бінарного співполімеру з розкриттям подвійного зв'язку. Введення ММТС та ММАБТС до складу терполімерів також підтверджується відсутністю смуг поглинання -C=C- та наявністю характеристичних смуг поглинання функціональних груп.

У ІЧ-спектрі співполімерів з ЕТСМК-фрагментом існують смуги поглинання карбонілів карбоксильної та карбамідної груп при 1700 і 1690 cm^{-1} , а поглинання при 1600, 1415 та 706 cm^{-1} викликані коливаннями стирольних фрагментів.

Для співполімера -[АК-ЕТСМК]- смуги поглинання при 1705 та 1700 cm^{-1} підтверджують наявність в макромолекулі карбоксильних груп, а частота асиметричних коливань сульфонільної групи зміщена до більш довгохвильової області 1170 cm^{-1} .

Спектр -[СТ-МА-ЕТСМК]- характеризується смугами поглинання -CO- карбоксильних при 1710 cm^{-1} , -CO- ангідридних при 1760 cm^{-1} та -CO- карбамідних при 1680 cm^{-1} груп, тобто вказує на часткове заміщення ланок МА на ланки ЕТСМК.

В ІЧ спектрах бутадієнстирольного співполімеру з N-2,4-гексациєноїлтіосульфанилатом (СЕТС) БД-СТ-СЕТС існують смуги поглинання -CO-NH- групи при 1675 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} , СТ-фрагментів – при 1600 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , ланок дивінілу – при 1645 cm^{-1} , 965 cm^{-1} та - SO_2 - групи – при 1150 cm^{-1} і 1325 cm^{-1} . Аналогічно, в ІЧ спектрі акрилонітрильного терполімера -[БА-АН-СЕТС]- є смуги поглинання карбамідної групи при 1675 cm^{-1} та сульфонільної групи при 1150 cm^{-1} і 1320 cm^{-1} , а також інтенсивні смуги поглинання при 2205 cm^{-1} , властиві нітрильній групі, та при 1730 cm^{-1} =C=O складноєфірного фрагмента бутакрилатної ланки.

Висновок. Вивчені фізико-хімічні властивості створених біологічно активних полімерів з тіолсульфонатними фрагментами в макромолекулі бінарних та потрійних співполімерів та полімерних композицій з тіолсульфонатами. За термічною стійкістю, хімічними та фізико-механічними параметрами (розчинність, кислотно-основні властивості, поверхнева активність, еластичність, міцність на розрив) одержані стійкі до біокорозії полімери можуть знайти застосування у різних галузях народного господарства.

Дані ІЧ спектрального аналізу дають можливість підтвердити входження тіолсульфонатних фрагментів до структури синтезованих полімерів.

Термічні властивості полімерних матеріалів, що містять тіолсульфонатні фрагменти у своїй структурі, вивчалися методами ТГА та ДТА у динамічному режимі, що дає змогу за допомогою теплових ефектів ДТА та зміни маси ТГ визначити температурну межу їх стійкості.

З використанням методу термічного аналізу можна не лише якісно, але й кількісно визначити вплив температури на тіолсульфонати та полімерні продукти, що містять їхні фрагменти і підтверджує можливість їх використання при високих температурах.

1. Лубенець В.І. Тіолсульфонати: синтез і властивості // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 109–117.
2. Лужецька О.В., Лубенець В.І., Яриш М.Є., Чуйко Л.С., Новіков В.П., Карплюк Ю.Я. Синтез біологічно активних полімерів з тіолсульфона-тними фрагментами // Укр. хім. журн. – 1999. – Т. 65, № 11. – С. 7481–7489.
3. Лужецька О.В., Лубенець В.І., Новіков В.П., Комаровська О.З., Кучеренко Л.О., Смірнов В.Ф., Толмачева Р.М. Антимікробні властивості біологічно активних полімерів з тіолсульфонатними фрагментами // Фізіологічності біологічно активні речовини. – 1999. – Т. 68, № 2. – С. 101–106.
4. Лужецкая О.В., Вид Л.В., Яриш М.Е., Чуйко Л.С. Особенности окисления 1,2-дитиана // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 11. – С. 1206–1209.
5. Лужецкая О.В., Вид Л.В., Чуйко Л.С. Термическая устойчивость некоторых эфиров тиосульфокислот и полимерных композиций на их основе // Деп. в УкрНДИНТИ. – К., 1986. – № 1148-Ук-86.
6. Иванова Т.Л., Рябинова В.М., Малахова Г.П., Зигель А.Н., Попова Г.С. Идентификация полистирольных композиционных материалов по продуктам их термического разложения методами ИК спектроскопии и ПГХ // Пластмассы. – 1986. – № 9. – С. 43–45.
7. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 59 с.
8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 362 с.
9. Лужецкая О.В., Кожарский А.И., Кучеренко Л.С., Солонин В.Н. Пленкообразующая композиция с антимикробными свойствами // Пластмассы. – 1986. – № 9. – С. 61–62.