

На правах рукописи



ГОРНУХИНА Ольга Владимировна

**ПОЛИПРОПИЛЕН, ПОВЕРХНОСТНО
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.06 – Химия высокомолекулярных соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Агеева Татьяна Арсеньевна

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Голубчиков Олег Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, ст. н.с.
Майзлиш Владимир Ефимович

доктор химических наук, профессор
Мизеровский Лев Николаевич

Ведущая организация: Химический факультет Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 28 декабря 2005 года в 12 часов на заседании
диссертационного совета «Д 212.063.01» при Государственном образовательном
учреждении высшего профессионального образования «Ивановский
государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г.
Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского
государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г.
Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан 27 декабря 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хелевина О.Г.

2006-4
26661

2246561

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время перспективным направлением органической химии и химии высокомолекулярных соединений является поверхностная модификация полимеров. Она, не меняя объемные химические и физико-механические характеристики материала, придает ему новые полезные качества. Модификация включает, как правило, предварительную активацию полимера с образованием поверхностных химически активных функциональных групп, которые затем используются как реакционные центры для «прививки» различных биологически или химически активных соединений.

Для активации поверхности полимеров используют радиационно-химическую, фотохимическую, плазмохимическую и др. обработки. На наш взгляд, перспективным направлением является активация поверхности полимеров с использованием плазмы. Плазмохимическая активация сравнительно мягко воздействует на материал, затрагивая только поверхность и не нарушая объемных свойств полимера. Она открывает новые возможности для создания материалов, обладающих биологической, каталитической, ионообменной и др. активностью.

Целью работы – создание полипропиленовых материалов, поверхностно модифицированных биологически активными соединениями.

Научная новизна. Разработаны методики поверхностной активации полипропиленовых материалов действием плазменно-растворных систем и низкотемпературной плазмы (в среде кислорода и аргона).

Установлена природа активных центров и функциональных групп, формирующихся на поверхности полипропилена при плазмохимическом воздействии.

Показано, что активация полипропилена в низкотемпературной плазме более эффективна, но менее селективна, чем в плазменно-растворных системах.

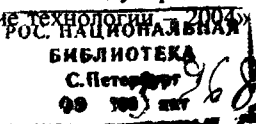
Разработаны методы поверхностной модификации активированного полипропилена биологически активными веществами (БАВ): порфиринами, аспирином, солями серебра и меди.

Установлено, что иммобилизация БАВ на поверхности полипропилена осуществляется за счет комбинации специфических и неспецифических взаимодействий. Специфически связанные соединения не ассоциированы, степень заполнения ими поверхности достигает 25 – 30 % монослойного покрытия.

Практическая значимость. Разработан метод поверхностной модификации полипропилена ацетилсалициловой кислотой. На этой основе получены хирургические нити, обладающие противовоспалительным эффектом.

Разработаны методы прививочной сополимеризации активированного полипропилена с акриловой кислотой. Показано, что полипропилен, модифицированный полиакриловой кислотой, за счет хелатообразования связывает катионы серебра и меди. Полученные материалы обладают антимикробными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на XXIV и XXV Российском семинаре по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2003, 2004 г.г.); IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003 г.); X Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии» (Волго-



град, 2004 г.); VII и VIII Молодежных научных школах-конференциях по органической химии (Екатеринбург, 2004 г.; Казань, 2005 г.); IV Всероссийской конференции по химии кластеров (Иваново, 2004 г.); IV Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (New Orleans, USA, 2004 г.); III Китайско-Российско-Корейском симпозиуме по химической технологии и новым материалам науки (Корея, 2004 г.); IV Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи, 1 патент, тезисы 9 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (76 наименований). Материалы работы изложены на 114 страницах машинописного текста и содержат 23 таблицы, 21 рисунок и 6 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определена научная новизна и сформулирована цель работы.

I. Обзор литературы

В литературном обзоре проанализированы данные по методам активации и модификации полимеров. На основании обзора литературы и поставленной задачи исследования выбраны методы активации поверхности полипропиленовых материалов и последующей их модификации.

II. Экспериментальная часть

II. 1. Выбор и обоснование объектов исследования

В данном разделе охарактеризованы используемые в работе реактивы и материалы, приведены их основные физико-химические характеристики.

II. 2. Методики эксперимента

При плазменно-растворной активации полипропиленовую (ПП) пленку помещали в раствор электролита, в котором находится медный катод. На высоте 3 – 4 мм над раствором укрепляли бронзовый анод. При напряжении 1 – 2 кВ зажигали тлеющий разряд, действию которого подвергался раствор и находящийся в нем образец ПП. При активации ПП в газовой плазме пониженного давления использовали стандартные методы. Активированные пленки выдерживали в растворе БАВ в течение 8 – 12 час, складывали в 6 раз для увеличения светопоглощения, измеряли оптическую плотность на максимуме полосы БАВ, смывали физически связанное соединение и вновь снимали ЭСП.

Представлены методики пост-плазменной прививочной сополимеризации ПП с акриловой кислотой, методы последующего введения в поверхностный слой солей Ag и Cu, методы измерений методом ИК-спектроскопии и механических испытаний модифицированного полипропилена.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

III.1. Влияние плазмообработки на физико-механические свойства и поверхностную структуру ПП пленки

Из данных о влиянии плазмоактивации на физико-механические характеристики ПП (табл. 1) видно, что у образцов, активированных в низкотемпературной плазме в среде кислорода и аргона происходит уменьшение значения удлинения при разрыве. Воздействие плазменно-растворной системы не ухудшает физико-механические показатели полимера. Это говорит о том, что обработка в плазменно-растворной системе более мягкая, чем в низкотемпературной газовой плазме.

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний образцов ПП после различных видов обработки (усредненные данные по результатам 15 измерений)*

Измеряемый параметр	Исходный образец	Разряд O ₂ , P = 30 Па, I _p = 20 мА, t = 90 с	Разряд Ar, P = 300 Па, I _p = 20 мА, t = 15с	ПРС*, 0.5 М раствор KCl, I _p = 30 мА, t = 10 мин
Рабочая нагрузка при разрыве (Н)	6.5 ± 0.3	7.1 ± 0.3	6.9 ± 0.2	6.9 ± 0.1
Удлинение при разрыве (мм)	21.8 ± 1.1	18.0 ± 0.9	19.3 ± 1.0	22.1 ± 0.2

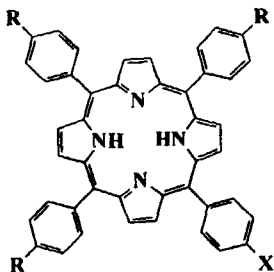
* рабочая скорость при разрыве 100 мм/сек; ** - плазменно-растворная система.

Изменения рельефа поверхности пленки ПП на всех стадиях плазмоактивации контролировали методом атомно-силовой микроскопии (выполнено под руководством проф. Соловьевой А. Б.). Эксперименты показали, что после активации в плазме поверхность ПП пленки становится более однородной, уменьшается ее шероховатость.

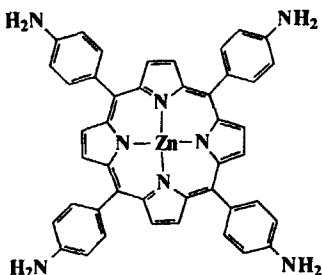
III.2. Обработка образцов ПП в плазменно-растворной системе

По данным спектроскопии ИК МНПВО обработка пленок ПП в ПРС приводит к образованию в поверхностном слое групп -ОН и -СООН. На это указывает усиление полос поглощения в области 1240, 1020, 1740, 3300 – 3600 см⁻¹. Увеличивается интенсивность поглощения в области 1560 – 1580 см⁻¹, обусловленного образованием карбоксилат-ионов.

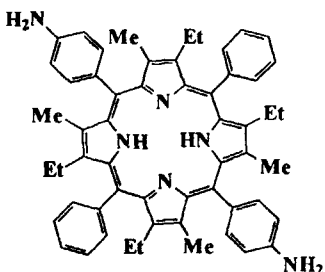
Активация в ПРС не изменяет характер ЭСП полимера, а после сорбции *ms*-тетра(*n*-аминофенил)порфирина (ТАП) в спектре появляется характерная полоса поглощения с максимумом в области 440 нм (рис. 1). После промывки пленки хлороформом интенсивность поглощения существенно снижается. Аналогичные данные получены для тетрафенилпорфирина (ТФП); 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (МАП); 5,15-ди-(*n*-аминофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина (ДАП); 5-(4-гидроксифенил)-15-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина и цинкового комплекса *ms*-тетра(*n*-аминофенил)порфирина (ZnТАП).



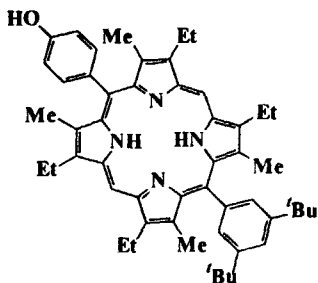
R = X = H - тетрафенилпорфирин
 R = H, X = NH₂ - 5-(*n*-аминофенил)-
 10,15,20-трифенилпорфирин
 R = X = NH₂ - тетра(*n*-аминофенил)-
 порфирин



Цинковый комплекс *ms*-тетра-
 (*n*-аминофенил)порфирина



5,15-ди(*p*-аминофенил)-10,20-
 дифенил-3,7,13,17-тетраметил-
 2,8,12,18-тетраэтилпорфирин



5-(*p*-гидроксифенил)-15-бис-
 (3,5-ди-*tert*-бутилфенил)-
 3,7,13,17-тетраметил-
 2,8,12,18-тетраэтилпорфирин

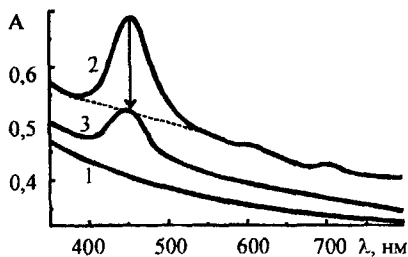


Рис. 1. Спектры поглощения ПП пленок.
 1 - активированная в плазменно-растворной
 системе (0,5 М КСl, $I_p = 30$ мА, $t = 10$ мин),
 2 - то же после сорбции ТАП из раствора в
 хлороформе,
 3 - то же после отмывки в хлороформе

Сорбция порфиринов происходит и на неактивированной пленке ПП, однако они практически полностью смываются соответствующим растворителем. Очевидно, что на неактивированной полимерной поверхности порфирин удерживается лишь слабыми силами физической адсорбции.

Предполагая, что при переходе от раствора к порфирину, сорбированному на пленке, величина ϵ не меняется, можно рассчитать поверхностную концентрацию хромофора: $N_s = (A/\epsilon) \cdot N_A \cdot 10^{-3}$ [см⁻²], N_A - число Авогадро (см., например, рис. 2, 3).

Из рис. 2, 3 видно, что 1) с увеличением продолжительности активации поверхности полипропилена в плазменно-растворной системе количество прочно связанных молекул увеличивает; 2) из бензольного раствора порфирина сорбируется несколько хуже, чем из раствора в хлороформе; 3) увеличение количества аминогрупп от одной до четырех также благоприятствует сорбции порфиринов.

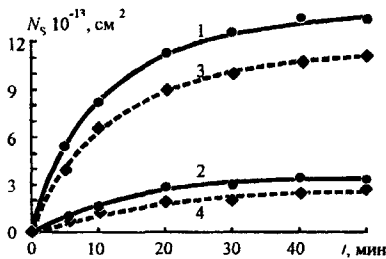


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации ТАП на плёнке ПП от времени активации разрядом в ПРС (0,5 М КСl, $I_p = 30$ МА). 1 – после сорбции из раствора в хлороформе; 2 – после промывки хлороформом; 3 – после сорбции из раствора в бензоле; 4 – после промывки бензолом.

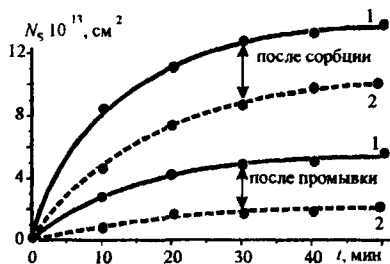


Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации ТАП (1) и МАП (2) на ПП плёнке от времени её активации в ПРС 0,5 М КСl, $I_p = 30$ МА; далее сорбция порфирина из бензольного раствора и промывка бензолом.

Увеличение тока разряда от 10 до 40 МА при фиксированном времени плазмохимического воздействия почти не влияет на полное количество адсорбированных молекул, но доля ТАП, прочно связанного с поверхностью растёт (рис. 4).

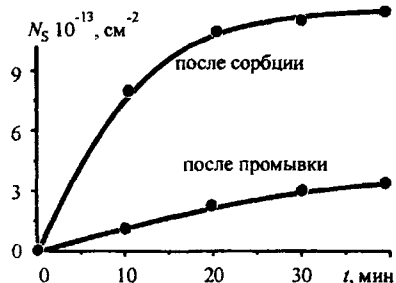


Рис. 4. Зависимость поверхностной концентрации ТАП, сорбированного на ПП, от тока разряда при активации пленки в ПРС (0,5 М КСl, $t_{обр} 10$ мин)

Таблица 2. Влияние природы электролита ПРС на последующую сорбцию МАП из раствора в хлороформе, $I_p = 30$ МА

Соль	$t_{обр}$, мин	A_{06} , среднее из 5 опытов	
		после сорбции	после промывки
КСl	10	0.699 ± 0.010	0.431 ± 0.006
	30	1.086 ± 0.016	0.621 ± 0.009
КВг	10	0.643 ± 0.010	0.456 ± 0.007
	30	0.906 ± 0.014	0.483 ± 0.007
Кl	10	0.693 ± 0.010	0.471 ± 0.007
	30	0.786 ± 0.012	0.459 ± 0.007

Принципиальных отличий в результатах активации в разных галогенсодержащих электролитах нет (табл. 2). Однако при использовании КСl результаты

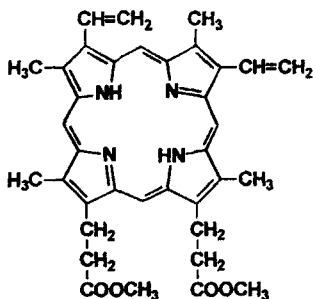
оказались несколько лучше, этим и был обусловлен выбор раствора КСl в качестве рабочего электролита при проведении основной массы экспериментов.

Изменение концентрации раствора КСl при плазмохимической активации ПП мало сказывается на количестве сорбированного порфирина, но с ростом концентрации от 0,01 М до 1 М доля вещества, прочно связанного с поверхностью ПП увеличивается в 1,3 раза.

На наш взгляд, аминопорфирины фиксируются активированным ПП за счет образования водородных связей с поверхностными карбоксильными группами и дисперсионных взаимодействий макроциклической молекулы с полимером. Вариант образования ковалентных амидных связей исключается: во-первых, в силу того, что условия взаимодействия мягкие, а во-вторых, и моно-, и ди-, и тетрааминопорфирины полностью смываются с поверхности активированной ПП пленки 1 – 5 % раствором соляной кислоты.

МАП способен образовать только одну водородную связь, ТАП, – как минимум, две, если активированный ПП имеет достаточно высокую концентрацию поверхностных групп -COOH. Поэтому не удивительно, что при переходе от МАП к ТАП, во-первых, увеличивается поверхностная концентрация порфирина и, во-вторых, растет количество прочно связанных молекул (рис. 3).

Поверхностный слой активированной ПП пленки, вероятно, содержит радикальные частицы, образующиеся при разрыве связей $\equiv\text{C}-\text{N}$ и $-\text{CH}_2-\text{N}$ под действием гидроксильных радикалов (OH^*) и водорода (H^*).



Для проверки роли радикалов как активных центров сорбции порфиринов мы использовали диметилловый эфир протопорфирина IX, который имеет на периферии молекулы две винильные группы. Эти группы должны обеспечивать прививку по радикальному механизму. Оказалось, что связывания порфирина с поверхностью ПП, активированного в плазменно-растворной системе, не наблюдается: весь сорбированный порфирин полностью смывается хлороформом.

Возможный вклад гидроксильных групп в связывание порфиринов проверили следующим образом. После активации ПП в ПРС (КОН, 0,5 М, $I_p = 30$ мА, $t_{\text{обп}} = 10$ мин) пленку эпокси-активировали действием эпихлоргидрина, а затем выдержали в хлороформовом растворе МАП. Поверхностная концентрация порфирина после такой активации оказалась несколько больше, чем при “прямой” прививке $1,8 \cdot 10^{13}$ и $1,7 \cdot 10^{13}$ см⁻² соответственно.

Доказательством появления на поверхности полимера ОН-групп могут служить данные по сорбции Zn комплекса ТАП, который наряду с водородными связями $\text{COOH} \cdots \text{NH}_2$ способен образовывать связи $\text{Zn} \leftarrow \text{O}$ по типу экстраординации. Рис. 5 показывает, что с увеличением времени обработки от 15 до 30 мин количество порфирина, оставшегося на пленке после различных видов отмычки увеличилось почти в 2,5 раза.

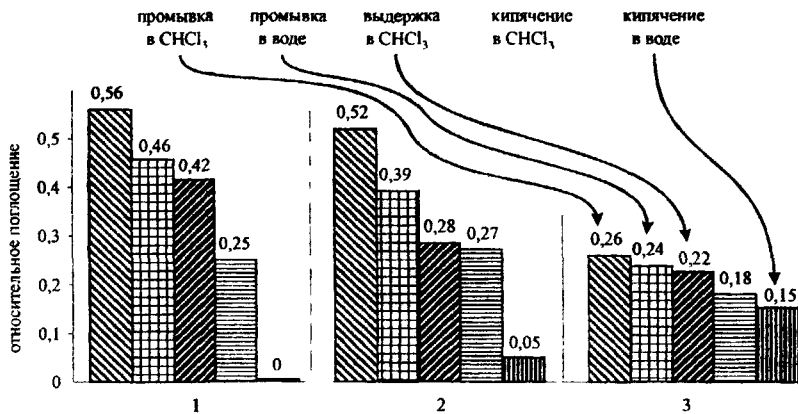


Рис. 5. Зависимость величины относительного поглощения слоя ZnTAP на пленке ППТ от времени активации в ПРС (0,5 М КСl, $I_p = 30$ мА): 1 - $t = 0$, 2 - $t = 15$, 3 - $t = 30$ мин

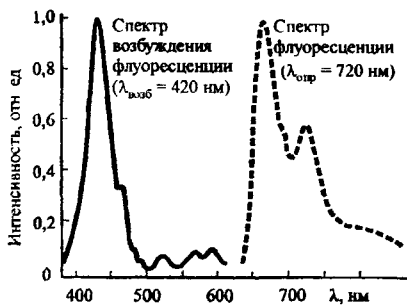


Рис. 6. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции ПП пленки, модифицированной ТАП.

На рис. 6 представлены спектр флуоресценции и спектр возбуждения флуоресценции ПП пленки, модифицированной ТАП (Эксперимент выполнен под руководством проф. Э. И. Зенькевича). Судя по тому, что пленка флуоресцирует, причем со спектром возбуждения флуоресценции, идентичным спектру поглощения порфирина в идеальных растворах, молекулы ТАП на поверхности пленки ассоциатов и агрегатов не образуют. Аналогичные результаты получены для диаминозамещенного порфирина и цинковых комплексов этих порфиринов.

Интересные результаты получены при

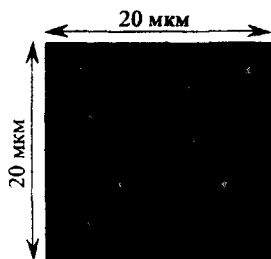


Рис. 7. Распределение ТАП на активированной поверхности полипропилена.

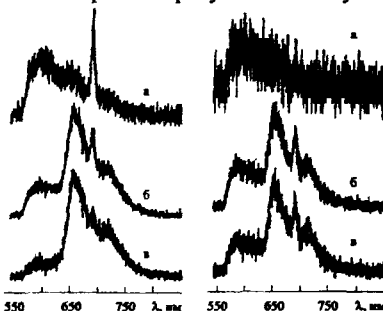


Рис. 8. Спектры возбуждения люминисценции ПП пленки (а), пленки ПП, покрытой ТАП (б) и разностный спектр (в).

исследовании модифицированных ПП пленок методом конфокальной лазерной микроскопии. Сканирование участков поверхности размером 20×20 мкм при площади возбуждающего люминесценцию светового пятна $0,2$ мкм² показало, что порфирины распределены по поверхности пленки неравномерно. Типичный пример представлен на рис. 7, на котором светлые пятна соответствуют люминесцирующим участкам, содержащим относительно высокую поверхностную концентрацию ТАП. Аналогичные данные получены также для β -октаэтил-5,15-ди(*n*-аминофенил)порфирина.

На рис. 8 показаны спектры возбуждения люминесценции исходной пленки, пленки, покрытой порфирином и разностный спектр. Левая колонка соответствует фрагменту, размером 20×20 мкм, правая – области светлого пятна ($0,5 \times 0,5$ нм) на рис 7, т. е. зоне с высокой концентрацией порфирина. Видно, что в этой локальной области спектр не отличается от суммарного и что он практически повторяет спектр возбуждения ТАП, растворенного в хлороформе.

Можно оценить степень заполнения поверхности пленки. Площадь молекул порфиринов рассчитали методом молекулярной механики (силовое поле MM+), используя программу Nuser Chem (версия 7). Судя по интенсивности поглощения в области полосы Sore, степень заполнения поверхности прочно связанными макромолекулами порфиринов в лучших случаях достигает 25 – 30 % мономолекулярного слоя. Количество физически сорбированного порфирина в 5 – 10 раз больше.

III.3. Модификация полипропилена с помощью плазмы пониженного давления в среде кислорода

Активацию ПП плёнки проводили в плазме пониженного давления в среде кислорода (в зоне положительного столба и в зоне потокового послесвечения, т.е. в потоке газа, прошедшего через зону плазмы).

Спектры ИК МНПВО показывают, что обработка полимера в плазме кислорода при пониженном давлении приводит к увеличению поглощения в области $2900 - 3700$ см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям связи O–H; в области $1600 - 1800$ см⁻¹, что отражает рост концентрации групп C=O в различном химическом окружении. Растет интенсивность поглощения в области $900 - 1400$ см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям связи O–H и валентным колебаниям связи C=O. При активации в плазме пониженного давления образуются двойные связи винильного и винилиденового типа, максимум поглощения которых приходится на 890 и 810 см⁻¹, соответственно.

Активация образцов ПП в кислородной плазме пониженного давления, также как и в плазменно-растворной системе, не изменяет характер ЭСП, а после сорбции порфиринов из растворов в хлороформе в спектре появляется полоса Sore с максимумом в области $410 - 440$ нм.

Образование радикалов на поверхности полимеров при активации в плазме пониженного давления – процесс известный. Для проверки их роли как активных центров сорбции порфирина мы использовали диметилловый эфир протопорфирина IX (Прото), имеющего на периферии макроцикла две винильные группы.

Данные табл. 3 показывают, что в отличие от ПРС активация ПП пленки в газовой плазме пониженного давления обеспечивает эффективную прививку Прото.

Таблица 3. Влияние параметров кислородной плазмы на поверхностную концентрацию протопорфина д.м э, привитого из раствора в хлороформе

P_{O_2} , Па	$N_S \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$	
	А	Б
плазма кислорода, $I_p = 20 \text{ мА}, t = 90 \text{ с}$		
30	$12,5 \pm 2$	$11,5 \pm 1,2$
100	$12,9 \pm 1,5$	$8,8 \pm 1,0$
150	$8,9 \pm 1,1$	$7,7 \pm 1,0$
200	$6,3 \pm 0,8$	$6,3 \pm 0,7$
Зона потокового послесвечения $I_p = 20 \text{ мА}, t = 15 \text{ с}$		
30	$8,2 \pm 0,7$	$8,0 \pm 0,8$
100	$9,2 \pm 0,9$	$8,7 \pm 0,9$
150	$12,0 \pm 1,4$	$8,9 \pm 0,7$
200	$13,1 \pm 1,5$	$7,9 \pm 0,7$
Зона потокового послесвечения $P_{O_2} = 30 \text{ Па}, t = 15 \text{ с}$		
I_p мА	А	Б
50	$9,9 \pm 1,0$	$7,6 \pm 0,8$
80	$13,5 \pm 1,2$	$11,6 \pm 1,3$
100	$13,9 \pm 1,2$	$12,5 \pm 1,4$

* А - пленка, сорбировавшая порфирин, Б - та же пленка, после отмывки в хлороформе

В дальнейших экспериментах пост-плазменной прививки полиакриловой кислоты использованы именно эти условия модификации.

Таблица 4. Концентрация протопорфина на поверхности полипропилена после плазмоактивации с последующей эпокси-активацией ($N_S \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-2}$)

Плазма O_2 , $P_{O_2} = 30 \text{ Па}; t, I_p = 20 \text{ мА}; t = 90 \text{ с}$	
Зона положительного столба	4,9
Зона потокового послесвечения	9,2
Плазменно-растворная система, 0,5 М КСl, $I_p = 30 \text{ мА}, t = 10 \text{ мин}$	1,3

Таким образом, главный результат активации ПП в ПРС состоит в образовании поверхностных гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. В случае активации ПП в кислородной плазме не меньшее значение имеет образование активных радикальных центров.

Изменение параметров процесса активации ПП пленки в плазме пониженного давления позволяет регулировать долю связанного с поверхностью порфирина. При модифицировании полимера в активной зоне плазмы степень прививки снижается с ростом давления кислорода, но практически не зависит от тока разряда. Опыты с обработкой пленок ПП в зоне потокового послесвечения при относительно коротких временах экспозиции указывают на тенденцию к росту степени прививки с увеличением тока разряда (табл. 3).

Наличие радикальных центров на поверхности ПП, образовавшихся в следствии плазмоактивации, подтверждается экспериментами с эпокси-активацией (табл. 4).

Данные табл. 5 показывают, что по мере увеличения числа периферических аминогрупп поверхностная концентрация прочно связанного порфирина возрастает.

Путем варьирования параметров плазмообработки экспериментально установлены оптимальные условия активации поверхности ПП материала в плазме пониженного давления в среде кислорода. Условия активации: ток разряда 20 мА; давление газа 30 Па; время активации 90 с.

Таблица 5. Влияние природы порфиринов на их поверхностную концентрацию на полипропилене ($N_S \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-2}$), активированном в кислородной плазме

Порфирин	Зона положительного столба	Зона потокового послесвечения
МАП	2,2	2,1
ДАП	5,3	7,3
ТАП	18,8	18,3
Прото	5,5	7,5

III.4. Модифицирование полипропилена путем пост-плазменной прививочной сополимеризации с акриловой кислотой

В работе исследована модификация поверхности ПП пленок путем их обработки в низкотемпературной плазме кислорода и аргона, а так же в ПРС при атмосферном давлении с последующей прививочной сополимеризацией с акриловой кислотой (АК). Для этого пленку, активированную в плазме, сразу же помещали в бюкс с акриловой кислотой. Сополимеризацию проводили в стандартных для данных полимеров условиях (4 часа, 80° С). Результаты сополимеризации контролировали по спектрам ИК МНПВО.

После сополимеризации пленку отмывали водным раствором щелочи для удаления несвязанной АК, ее олигомеров и полимера. У образцов, предварительно обработанных в ПРС, практически вся кислота удалялась. Это подтверждает вывод о том, что в результате воздействия системы «плазма-раствор» на поверхности ПП радикальные центры практически не образуются, либо образуются пространственно экранированные третичные радикалы.

При аналогичной обработке образцов, предварительно активированных в плазме пониженного давления, полного удаления кислоты не происходит. В ИК-спектрах резко усиливается поглощение в области 3100 – 3600 см⁻¹, соответствующее валентным колебаниям связей О–Н карбоксильных и гидратированных карбоксилатных групп. Это поглощение ОН-групп, объединенных системой водородных связей. Появляется широкая полоса карбоксилат-ионов в области 1550 – 1590 см⁻¹. Усиливаются полосы в области 1690 – 1750 см⁻¹, соответствующие карбоксильным, сложноэфирным и, возможно, ангидридным группировкам.

Представленные данные дают основания полагать, что акриловая кислота прививается к активированному полипропилену по радикальному механизму, главным образом, через посредство первичных атомов углерода. С учетом относительно высокой температуры сополимеризации не исключено появление в привитой полимерной цепи ангидридных циклов. Вероятно также, что некоторая доля олигомерных фрагментов связана с поверхностью ПП сложноэфирными связями:

Дальнейшие эксперименты по сополимеризации АК и ПП проводились только для образцов, активированных в кислородной плазме в области положительного столба и в области потокового послесвечения ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с) и в плазме аргона в области положительного столба ($P = 300$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 5$ мин). При прививочной сополимеризации АК с ПП использованы водные растворы кислоты с концентрацией от 5 до 25 %, а также 100%-ная АК. При использовании концентрированной и 100%-ной АК возрастает степень её конверсии в растворе, вязкость которого растет, что осложняет проведение эксперимента.

В качестве количественной меры степени прививки полиакриловой кислоты использовали величины оптической плотности полос поглощения при 3350, 1743, 1710 и 1570 см⁻¹, отнесенных к оптической плотности полосы валентных колебаний групп СН₂ того же самого спектра. Данные (табл. 6) показывают, что максимальное количество АК на поверхности полимера наблюдается, если прививочную сополимеризацию проводить при концентрации АК 20 – 25 %.

Таблица 6. Влияние концентрации акриловой кислоты на прививочную сополимеризацию с активированной поверхностью полипропиленовой пленки

C _{AK} , %	Плазма O ₂ , P = 30 Па, I _p = 20 мА, t = 90 с	A _i /A ₂₈₄₀ продукта сополимеризации ПП с АК*			
		3350 см ⁻¹	1743 см ⁻¹	1710 см ⁻¹	1570 см ⁻¹
10	зона положит. столба	0,0146	0,0195	0,0098	0,0049
	зона послесвечения	0,0161	0,0323	0,0269	-
15	зона положит. столба	0,0100	0,0550	0,0200	-
	зона послесвечения	0,0085	0,1068	0,0299	0,0043
20	зона положит. столба	0,0192	0,0721	0,0240	0,0337
	зона послесвечения	0,0159	0,1554	0,0398	0,0080
25	зона положит. столба	0,0407	0,1057	0,0285	0,0650
	зона послесвечения	0,1154	0,1000	0,0308	0,3077

* A_i – оптическая плотность максимума i-й полосы, A₂₈₄₀ – полосы колебаний групп CH₂ модифицированного полипропилена при 2840 см⁻¹. Ошибка измерений A_i/A₂₈₄₀ в пределах 1,5 %

При прививочной сополимеризации для увеличения скорости процесса использовали инициаторы – конц. H₂SO₄ и 1 % водный раствор FeSO₄·7H₂O как в отдельности, так и в смеси, а так же пероксид водорода (табл. 7). Полученные данные не позволяют четко увидеть влияние инициатора при проведении сополимеризации на количество привитой кислоты. Однако в ИК-спектре неактивированного ПП после прививки АК и с инициатором, и без него характеристическое поглощение карбонилсодержащих групп отсутствует.

Таблица 7. Влияние условий процесса на количество акриловой кислоты, привитой к поверхности полипропилена

Условия обработки*	A _i /A ₂₈₄₀ продукта сополимеризации ПП с АК (25%)**				
	3290 см ⁻¹	1740 см ⁻¹	1710 см ⁻¹	1585 см ⁻¹	1554 см ⁻¹
Исходная пленка + АК	0,004	0,014	0,007	0,006	0,005
O ₂ , полож столб + АК	0,072	0,042	0,039	0,0230	0,278
O ₂ , зона послесвечения + АК	0,081	0,035	0,026	0,0253	0,271
Ar, полож столб + АК	0,015	0,061	0,074	0,052	0,054
Исходная пленка + АК + иниц.	0,003	0,020	0,008	0,009	0,007
O ₂ , полож столб + АК + иниц	0,024	0,026	0,015	0,049	0,069
O ₂ , послесвечение + АК + иниц	0,028	0,054	0,068	0,059	0,067
Ar, полож столб + АК + иниц.	0,012	0,047	0,033	0,026	0,024

* Плазма кислорода P = 30 Па, I_p = 20 мА, t = 90 с, плазма аргона P = 300 Па, I_p = 20 мА, t = 5 минут. Инициатор – пероксид водорода (0,5 % от массы АК)

** A_i – оптическая плотность максимума i-й полосы, A₂₈₄₀ – полосы колебаний групп CH₂ модифицированного полипропилена при 2840 см⁻¹. Ошибка измерений A_i/A₂₈₄₀ в пределах 1,5 %

Количество привитой акриловой кислоты на поверхность полипропилена определяли путем кислотно-основного титрования. Образец модифицированной полипропиленовой пленки выдерживали в 0,01 М спиртовом растворе NaOH в течение 1,5 час при 60° С. При этом происходит исчерпывающая нейтрализация всех карбоксильных групп, находящихся на поверхности ПП. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и титровали 0,01 М водным раствором HCl в присутствии индикатора фенолфталеина до полного обесцвечивания индикатора.

Степень прививки определяли по уравнению:

$$СП \text{ (мкг/см}^2\text{)} = [(V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}) \cdot 10^3 \cdot M_{\text{wAK}}] / S,$$

где V_{NaOH} , V_{HCl} – объемы раствора NaOH и HCl соответственно, C – концентрация растворов NaOH и HCl соответственно; M_{wAK} – молекулярная масса акриловой кислоты; S – площадь поверхности пленки, активированной в плазме.

Степень прививки АК при активации ПП действием положительного столба и зоны послесвечения плазмы O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с) оказалось фактически одинакова, соответственно, 161 и 162 мкг/см².

Акриловая кислота на поверхности полипропилена может быть использована как спейсер для последующей иммобилизации более сложных молекул – таких как порфирины и их металлокомплексы, а так же катионы металлов, обладающие антимикробными свойствами.

Для этого пленки ПП после различных видов обработки выдерживали в течение 12 час в растворе МАП, ТАП и 5-(4-гидроксифенил)-15-(3,5-ди-*трет*-бутил-фенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетразтилпорфирина в хлороформе, после чего контролировали процесс сорбции по ЭСП. Затем образцы отмывали в хлороформе для удаления слабо связанного порфирина и вновь регистрировали ЭСП. Данные табл. 8, пред-

Таблица 8. Влияние условий модифицирования пленки ПП на поверхностную концентрацию 5,10,15,20-тетра(*n*-аминофенил)порфирина*

Условия активации	$N_s \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-2}$	
	А	Б
Неактивированный образец	2,79	Следы
Плазма O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с)	2,70	0,58
Зона послесвечения плазмы O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с)	2,26	0,77
Плазма Ag ($P = 300$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 5$ мин)	2,65	0,63
Плазма O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с) + АК	2,46	1,44
Зона послесвечения плазмы O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с) + АК	2,07	1,01
Плазма Ag + АК	2,79	1,64
Плазма O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с) + АК + иниц.	1,88	1,20
Зона послесвечения плазмы O_2 ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с) + АК + иниц	2,94	2,02
Плазма Ag ($P = 300$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 5$ мин) + АК + иниц	3,56	2,79

* А – пленка, сорбирувавшая порфирин; Б – та же пленка, промывая хлороформом Инициатор пероксид водорода (0,5 % от массы АК)

ставленные в качестве примера, показывают, что использование АК в качестве спейсера позволяет привить в 2 – 3 раза больше порфирина, чем без нее. Введение в реакцию систему инициатора прививочной сополимеризации оказывает влияние на количество физически сорбированного порфирина, но практически не сказывается на количестве порфирина, прочно связанного с модифицированной поверхностью ПП.

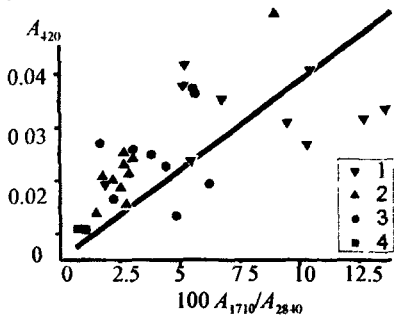


Рис. 9. Зависимость концентрации ТАП от количества карбоксильных групп на поверхности ПП
 1 – плазма Ar ($P = 300$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 5$ мин), 2 – плазма O_2 , зона послесвечения ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с), 3 – плазма O_2 , ($P = 30$ Па, $I_p = 20$ мА, $t = 90$ с), 4 – исходный образец

мого порфирина и, во-вторых, увеличить расстояние между полимерной подложкой и иммобилизуемым соединением. Это, в принципе, позволяет использовать для иммобилизации более сложные соединения, имеющие объемные реакционно-способные группы на периферии макроцикла.

III.4. Полипропиленовые материалы с противовоспалительными и антимикробными свойствами

Условия модификации полипропилена, разработанные на примере ПП пленок и порфиринов, были перенесены на хирургические шовные нити (фирма «Этикон») и ацетилсалициловую кислоту – антикоагулянт и противовоспалительный препарат.

Для активации поверхности нитей и модельных пленок были использованы только плазменно-растворные системы. Это обусловлено, во-первых, тем, что обработка ПП в газовой плазме пониженного давления ухудшает физико-механические характеристики полимера и, во-вторых, РПС обеспечивают менее агрессивное и более селективное воздействие на полимерный материал.

Данные рис. 10 показывают, что активация ПП пленок в ПРС позволяет привить к их поверхности аспирин. Это подтверждается появлением в ЭСП модифицированной пленки полос поглощения при 240 и 330 нм.

Сопоставление результатов ИК-спектроскопии и ЭСП показывает, что можно говорить о пропорциональной зависимости между количеством карбоксильных групп и содержанием порфирина на поверхности ПП. Из рис. 9 видно, что более высокое количество привитой АК позволяет связать и большее количество порфирина.

Эффективная поверхностная концентрация иммобилизованных молекул порфирина варьируется в пределах от $8 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{13}$ молекул/см² в зависимости от природы порфирина, условий активации полимера и прививки АК.

Завершая этот раздел, следует отметить, что прививка спейсера к поверхности модифицированного полимера позволяет, во-первых, увеличить количество прививаемого

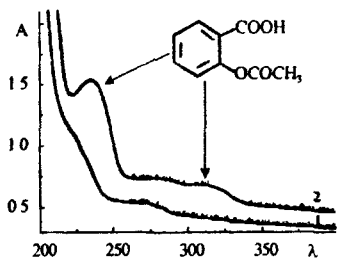
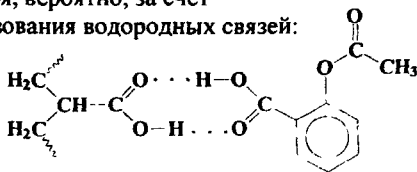


Рис. 10 ЭСП исходной пленки (1), и пленки, модифицированной аспирином и последовательно промытой спиртом и водой

Иммобилизация аспирина на поверхности активированного в плазме ПП осуществляется, вероятно, за счет образования водородных связей:



В данном случае мы не ставили цель удаления препарата, связанного неспецифическими взаимодействиями. Его количество, судя по данным, полученным на примере порфиринов, может быть в 5 – 10 раз больше, чем прочно связанного. Очевидно, что слабо связанная ацетилсалициловая кислота относительно быстро растворяется в ткани, окружающей нить, в результате терапевтическое действие препарата проявляется сразу же после операции. Препарат, привитый посредством водородных связей, отщепляется медленно, что обеспечивает его пролонгированное действие.

В эксперименте выполнялась классическая аорто-, венография, аорто-, венопластика нитями с аспирином и «обычными» нитями размером 10/0 (хирургические операции выполнены проф. А.В. Кодиным). Контроль проходимости анастомоза проводился доплерографически. На 3 – 4 сутки животное выводилось из опыта, готовился гистологический препарат. Проводилось микроскопическое цитологическое исследование полученных препаратов. Антикоагулянтные свойства модифицированных нитей определить весьма сложно. Поэтому экспериментально определяли число лейкоцитов в области модифицированных и контрольных нитей, характеризующее интенсивность воспалительных процессов.

Типичный пример микрофотографий гистологических препаратов показан на рис. 11. Черные точки – это ядра окрашенных лейкоцитов. Далее подсчитывали количество ядер лейкоцитов на единице площади для однотипных тканей.

Проведено более 150 экспериментов, и во всех случаях число лейкоцитов в области контрольных нитей оказалось больше, чем в области модифицированных. В табл. 9 приведены усредненные данные, характеризующие противовоспалительный эффект нитей, модифицированных аспирином.

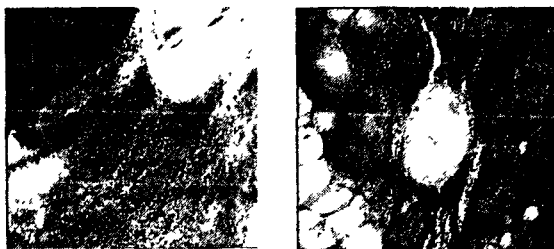


Рис. 11. Микрофотографии гистологических препаратов. а – в области нити, модифицированной ацетилсалициловой кислотой, б – фотография ткани в области контрольной нити

В области контрольных нитей оказалось больше, чем в области модифицированных. В табл. 9 приведены усредненные данные, характеризующие противовоспалительный эффект нитей, модифицированных аспирином.

Следует отметить, что количество ацетилсалициловой кислоты, которое вносится в организм человека с шовным материалом и гарантирует локальный противовоспалительный эффект, в 10 миллионов раз меньше, чем при общепринятой в настоящее время в практике.

Таблица 9. Усредненные данные клинических испытаний

Количество лейкоцитов в зоне хирургического вмешательства при использовании необработанной нити (усредненные из 18 контрольных операций)	Количество лейкоцитов в зоне хирургического вмешательства при использовании шовного материала, модифицированного ацетилсалициловой кислотой со степенью покрытия основы 20 %	Количество лейкоцитов в зоне хирургического вмешательства при использовании шовного материала, модифицированного ацетилсалициловой кислотой со степенью покрытия основы 30 %
95 - 108	35 - 36	35 - 37

Использование ПП в медицине не ограничивается только хирургическими нитями. В последнее время актуальна проблема разработки нетканых полимерных материалов типа спанбонд, которые применяются при производстве хирургической одежды и перевязочных средств и которые должны обладать антимикробными свойствами. В связи с этим в работе исследована возможность модификации нетканого полипропилена катионами серебра и меди.

Для увеличения сорбционной емкости и прочности связи катионов металлов использовали продукт прививочной сополимеризации ПП с акриловой кислотой, полученный вышеописанным способом. Катионы Ag(I) и Cu(II) вводили методом ионообменного замещения, действуя на модифицированные ПП пленки водными растворами AgNO₃ и Cu(NO₃)₂. Есть все основания полагать, что в этом случае связывание катионов металлов происходит за счет образования хелатных координационных связей, например по типу:

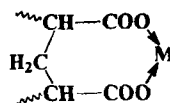


Таблица 10 Антимикробная активность модифицированных ПП

Катион	Диаметр зоны подавления роста тест-культуры, мм	
	стафилококк	синегнойная палочка
Cu ²⁺	20	12
Ag ²⁺	22	18
Контроль	0	0

* в том числе диаметр зоны, занимаемой ПП-пленкой (~ 10 мм).

Бактериологические испытания этих пленок представлены в табл. 10, из данных которой следует, что наиболее сильным антимикробным действием обладают пленки, содержащие ионы серебра. Пленки, содержащие ионы меди, проявляют меньшую активность, а немодифицированные образцы вообще не обладают антимикробными свойствами. Очевидно, несмотря на возможность образования хелатных связей, катионы серебра и меди могут мигрировать из пленки в биологические жидкости, обеспечивая тем самым антимикробный эффект.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики поверхностной активации полипропиленовых материалов действием плазменно-растворных систем и низкотемпературной плазмы в среде кислорода и аргона.
2. Установлена природа активных центров и функциональных групп, формирующихся на поверхности полипропилена при плазмохимическом воздействии.
3. Показано, что активация полипропилена в низкотемпературной плазме более эффективна, но менее селективна, чем в плазменно-растворных системах.
4. Разработаны методы поверхностной модификации активированного полипропилена биологически активными веществами: порфиринами, аспирином, солями серебра и меди.
5. Установлено, что иммобилизация БАВ на поверхности полипропилена осуществляется за счет комбинации специфических и неспецифических взаимодействий. Специфически связанные соединения не ассоциированы, степень заполнения поверхности прочно связанными БАВ достигает 25 – 30 % от емкости монослоя.
6. Разработан метод поверхностной модификации полипропилена ацетилсалициловой кислотой. На этой основе получены хирургические нити, обладающие противовоспалительным эффектом.
7. Разработаны методы прививочной сополимеризации активированного в плазме полипропилена с акриловой кислотой. Показано, что полипропилен, модифицированный полиакриловой кислотой, за счет хелатообразования связывает катионы серебра и меди. Полученные материалы обладают антимикробными свойствами.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Горнухина О. В., Агеева Т. А., Голубчиков О. А. Полипропилен модифицированный порфиринами. // Тез. докл. XXIV Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. – Иваново. – 2003. – С. 22.
2. Вершинина И. А., Горнухина О. В., Агеева Т. А., Титов В. А., Шикова Т. Г., Карпова Е. В., Голубчиков О. А. Модифицированные порфиринами полипропиленовые материалы методами плазмохимической активации и прививочной сополимеризации. // Труды IX международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. – Суздаль. – 2003. – С. 246 – 248.
3. Горнухина О. В., Митасова Ю. В., Ишунина Ю. А., Агеева Т. А., Николаева О. И., Койфман О. И. Исследование условий образования координационносвязанных порфиринполимеров на основе сополимеров стирола. // Труды IX международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. – Суздаль. – 2003. – С. 252 – 253.
4. Martin J., Cichos F., Zenkevich E., Knyukshto V., Shulga A., Schuster J., Von Borczyskowski C., Ageeva T., Titov V., Golubchikov O., Gornukhina O. Spatially resolved Fluorescence detection of porphyrin properties and distribution

- on polymer film surfaces. // Труды IX международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. – Суздаль. – 2003. – С. 162 – 164.
- 5 Горнухина О. В., Шикова Т. Г., Агеева Т. А., Титов В. А. Модифицирование полипропилена путем пост-плазменной прививочной сополимеризации. // Тезисы докладов X Международной научно-технической конференции «Научные химические технологии – 2004». – Волгоград. – 2004. – Т. 2. – С. 94 – 97.
 - 6 Горнухина О. В., Агеева Т. А., Голубчиков О. А., Титов В. А., Шикова Т. Г. Плазмохимическое модифицирование полипропилена. // Тезисы докладов VII молодежной научной школы-конференции по органической химии. – Екатеринбург. – 2004. – С. 68.
 - 7 Вершинина И. А., Клюева Е. С., Агеева Т. А., Горнухина О. В., Титов В. А., Шикова Т. Г., Голубчиков О. А. Модификация полипропиленового материала путем прививочной сополимеризации с последующей иммобилизацией порфиринов и их металлокомплексов. // Тезисы докладов XXV научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. – Иваново. – 2004. – С. 73 – 74.
 - 8 Клюева Е. С., Горнухина О. В., Агеева Т. А., Титов В. А., Вершинина И. А., Шикова Т. Г., Голубчиков О. А. Иммобилизация металлокомплексов порфиринов на плазмо- химически модифицированной поверхности полипропилена. // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химии кластеров – Иваново. – 2004. – С. 124 – 125.
 - 9 Горнухина О. В., Шикова Т. Г., Агеева Т. А., Титов В. А., Голубчиков О. А. Использование акриловой кислоты для пост-плазменной прививочной сополимеризации с полипропиленом. // Тезисы докладов VIII молодежной научной школы-конференции по органической химии. – Казань. – 2005. – С. 436.
 - 10 Ageeva T. A., Titov V. A., Verzhinina I. A., Gornukhina O. V., Shikova T. G., Golubchikov O. A. Application of porphyrins for modification of polymer materials by plasma chemical methods. // Journal of porphyrins and phthalocyanines. – New Orleans. – 2004. – V.8. – № 4, 5, 6. – P. 588 – 590. (статья)
 - 11 Титов В. А., Шикова Т. Г., Агеева Т. А., Горнухина О. В., Вершинина И. А., Голубчиков О. А. Модифицирование полипропилена путем пост-плазменной прививки порфиринов. // «Электронная обработка материалов». – Молдавия. – № 6. – 2004. – С. 53 – 60. (статья)
 - 12 Titov V. A., Rybkin V. V., Shikova T. G., Ageeva T. A., Gornukhina O. V., Golubchikov O. A., Ho-Suk Choi. Some characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode and possibilities of its application for modification of polymer materials. // Progr. of the Third China-Russia-Korea International Symposium on Chemical Engineering and New Materials Science – 2004. – Korea. – P. 86 – 89. (статья)
 - 13 Titov V. A., Shikova T. G., Rybkin V. V., Ageeva T. A., Gornukhina O. V., Golubchikov O. A., Ho-Suk Choi. Immobilization of macrocycle molecules onto the plasma chemical treated polymer surface. // Collection of work of the IV International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry. – Ivanovo. – 2005. – P. 401 – 414. (статья)
 - 14 Кодин А. В., Голубчиков О. А., Агеева Т. А., Титов В. А., Горнухина О. В., Вершинина И. А., Гришин И. Г., Смирнов Е. П. Патент РФ № 2248220, 2005. Опубл. 20.03.05. БИ. № 8.

№24 176

РНБ : эский фонд

2.706-4

26661

Подписано в печать 21.11.2005г Усл.пл. 0.93 Уч.изд.л. 1.03

Формат 60×84 1/16 Тираж 80 экз Заказ 153

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000 г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, 7.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»