МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПУТЕМ ПОСТПЛАЗМЕННОЙ ПРИВИВКИ ПОРФИРИНОВ

^{*}Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия ^{**}Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия

Введение

Использование изделий из синтетических полимерных материалов в медицине требует придания им биосовместимости и других свойств: антимикробных, противовоспалительных и т.д. Это достигается введением в объем полимера или прививкой на поверхность биологически активных веществ. Химическая инертность большинства полимеров вызывает необходимость предварительной активации поверхности. Для ее достижения, а также иммобилизации биологически активных веществ используют радиационно-химическую, фотохимическую и плазмохимическую обработку полимеров [1 - 13]. В последние годы появились работы, в которых рассматриваются возможности применения плазменно-растворных систем для модифицирования высокомолекулярных соединений. С использованием таких систем возможна стерилизация растворов и медицинских изделий, отбелка льняного волокна, делигнификация древесины, модифицирование гидрогелей крахмала, улучшение адгезии полиэфирного корда к резине [14 - 17].

Цель данной работы – исследование прививки биологически активных молекул (порфиринов) на поверхность полипропилена, предварительно активированную в плазме пониженного давления или в системе плазма-раствор электролита.

Методика экспериментов

Характеристики порфиринов, использованных в данной работе, приведены в табл. 1. Их прививку осуществляли к поверхности коммерческих пленок изотактического полипропилена (ПП) толщиной 15 мкм из раствора в хлороформе.

Полимерные образцы предварительно обрабатывали в кислородной плазме пониженного давления или в зоне ее потокового послесвечения (в потоке газа, прошедшего через зону плазмы), а также в системе плазма – раствор, то есть в водных растворах электролитов, которые в процессе обработки активировались под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

Схема установки для обработки образцов в плазме пониженного давления приведена на рис. 1. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждали при давлении 30 – 250 Па в проточном цилиндрическом реакторе из стекла марки С 52 диаметром 30 мм. Образец размерами 20×95 мм размещали в виде кольца на термостатированной стенке реактора. Ток разряда 20 – 100 мА, скорость потока газа – 30 см/с при нормальных условиях. Время обработки изменяли в разных опытах от 10 до 90 с. При обработке в послесвечении образец находился на расстоянии 5 см от зоны плазмы.

Обработка в плазменно-растворной системе с использованием тлеющего разряда атмосферного давления выполнялась в ячейке, схема которой показана на рис. 2. Полимерный образец размерами 20×75 мм, закрепленный в держателе из полиметилметакрилата, размещался в растворе на глубине 3 мм. Объем раствора 70 мл. Использовались водные растворы КС1 с концентрацией 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 2,0 моль/л, а также растворы КІ и КВг (C = 0,5 моль/л). Медный электрод погружался в раствор, а бронзовый – располагался над поверхностью электролита на расстоянии 2 - 4 мм. Роль катода выполняла поверхность раствора. Время обработки 5 - 50 мин. Ток разряда 10 - 40 мА.

Состав поверхностного слоя полипропилена исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО). Измерения проводили

[©] Титов В.А., Шикова Т.Г., Агеева Т.А., Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А., Электронная обработка материалов, 2004, № 6, С. 53–60.

на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹. Использовалась призма МНПВО из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45°, число отражений – 12. Спектры регистрировались с накоплением сигнала по результатам 32 сканирований.



Таблица 1. Порфирины, использованные для модификации полипропилена

Продолжение таблицы 1.

1		3	4	5
5, 10, 15, 20-тетра (п-аминофенил) порфин (H ₂ TAPP)				
H ₂ N NH ₂		Ι	654	5,5
N	674,8	Π	599	5,5
		III	562	12,0
		IV	524	12,5
H ₂ N NH ₂		Cope	428	312,5
5, 15-ди(4`-аминофенил)-3, 7, 13, 17-тетраметил-2, 8, 12, 18-татраэтилпорфин (H ₂ DATMTEP)				
Et Et		Ι	626	1,8







Рис. 1. Схема установки для обработки полимеров в плазме пониженного давления. 1 – реактор; 2 – образец; 3 – теплообменник,

 1 – реактор; 2 – образец; 5 – тепловоменник,
соединенный с термостатом; 4 – термопара в
стеклянном капилляре, 5 – датчик ПМТ-2, 6 –
U-образный манометр; 7 – вращательный масляный насос; 8 –- капиллярный расходомер; 9 –
натекатель; 10 – источник питания разряда;
11 – электроды

Рис. 2. Схема разрядной ячейки для обработки полимеров в системе плазма-раствор: 1 – полимер; 2 – раствор; 3 – держатель образца; 4 – зона плазмы; 5 – электроды;

6 – миллиамперметр; 7 – источник питания разряда

После плазмохимической обработки образцы полимера помещали на 24 часа в раствор порфирина в хлороформе с концентрацией $3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при этом происходила сорбция макрогетероциклических молекул на поверхности полимерного носителя. Результаты сорбции контролировали по оптической плотности полосы Соре в электронном спектре поглощения порфирина, иммобилизованного на полипропилене. Спектры регистрировали на спектрофотометре «Perkin Elmer Lambda 20» после высушивания пленок, извлеченных из раствора. Для повышения уровня полезного сигнала использовали пакеты из 4–6 пленок. Повторная регистрация спектра проводилась после промывки образцов в хлороформе. Такая промывка удаляла слабо связанные с поверхностью молекулы порфирина. Соотношение оптических плотностей полосы Соре после сорбции порфирина (A_s) и промывки образца (A_w) использовали для оценки доли (Y) прочно связанных с поверхностью полимера молекул макрогетероцикла: $Y = A_w/A_s$.

Результаты и обсуждение

Инфракрасные спектры МНПВО исходных (необработанных) пленок ПП показывают, что полимер содержит в поверхностном слое незначительное количество гидроксильных и карбонильных групп. Их наличие может быть обусловлено как естественными процессами «старения» полимерного материала, так и присутствием в образцах неконтролируемых добавок, связанных с технологией получения пленок. Обработка в плазме кислорода при пониженном давлении и в плазменно-растворной системе ведет к качественно сходным изменениям. Увеличивается поглощение в области 1700–1750 см⁻¹, что отражает рост концентрации групп C=O в различном химическом окружении; растет оптическая плотность полосы, обусловленная наличием карбонильной группы в составе сложных эфиров (1740 см⁻¹); увеличивается поглощение в области 1600–1680 см⁻¹, связанное с образованием енольных дикетонов или ненасыщенных оксикетонов. Вместе с этим растет интенсивность полос поглощения, которые отвечают деформационным колебаниям групп ОН и валентным колебаниям связей С-О (1000-1400 см⁻¹). При воздействии плазмы кислорода увеличивается оптическая плотность полос 1420 и 1095 см⁻¹, что можно связать с образованием вторичных спиртов. Обработка полимера в плазменно-растворной системе приводит к образованию первичных спиртовых групп. На это указывают полосы поглощения в области 1240 и 1020 см⁻¹. Накопление гидроксильных групп в поверхностном слое материала подтверждается изменениями в области спектра, которая отвечает валентным колебаниям групп OH (3000–3800 см⁻¹). При обработке в плазме пониженного давления образуются двойные связи винильного и винилиденового типа, максимум поглощения которых приходится на 910 и 890 см⁻¹ соответственно, однако накопления двойных связей не наблюдается при модифицировании полимера в системе плазма-раствор. Следует отметить, что обработка ПП в плазменно-растворной системе ведет к большей интенсивности полос поглощения в области 1740 см⁻¹, чем воздействие плазмы пониженного давления. Это может быть связано с более высокой концентрацией карбонильных групп в поверхностном слое модифицированного полимера. Кроме того, после обработки ПП в плазменно-растворной системе в спектре появляется полоса поглощения в области 1560–1580 см⁻¹, которая, вероятнее всего, обусловлена образованием карбоксилат-ионов.

На рис. 3 приведены электронные спектры пропускания образцов после плазмохимической активации и выдержки в растворе порфирина. Полоса Соре в спектрах указывает на наличие молекул порфирина на поверхности. Отметим, что сорбция из раствора происходит и на необработанной пленке, однако прочная связь макрогетероциклических молекул с полимером при этом отсутствует. Порфирин легко удаляется с поверхности при промывке образцов в хлороформе и полоса Соре в спектрах практически пропадает. Очевидно, что на неактивированной полимерной поверхности порфирин удерживается лишь слабыми силами физической адсорбции.

Иная ситуация наблюдается при плазмохимической активации полипропилена: количество сорбированного порфирина, как и доля прочно связанных с полимером макроциклических молекул растет с увеличением времени предварительной обработки пленки (рис. 4, 5) и зависит от параметров процесса активации полимера.



Рис. 3. Спектр поглощения пленки полипропилена после обработки в системе плазма – раствор (1), после прививки тетра (паминофенил)порфина к активированной поверхности (2) и после промывки образца в хлороформе (3). Условия активации: раствор KCl (0,5 M), ток разряда 30 мА, время обработки 10 мин





Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы Соре тетра(п-аминофенил)порфина, сорбированного на полипропилене, от времени предварительной обработки пленки в системе плазма-раствор. Условия активации: раствор KCl (C=0,5 M), ток разряда – 30 мА. 1 – после сорбции порфирина из раствора, 2 – после промывки образцов в хлороформе

Рис. 5. Зависимость доли связанного с поверхностью протопорфирина X д.м.э. от времени предварительной активации пленки ПП в плазме кислорода (1) и в зоне потокового послесвечения (2). Условия активации: давление – 30 Па, ток разряда – 30 мА

Исследовано влияние тока разряда и концентрации раствора KCl при обработке полипропилена в плазменно-растворной системе на результаты прививки молекул тетра-*n*-аминофенилпорфина. Эксперименты показали, что изменение тока разряда от 10 до 40 мА при фиксированном времени плазмохимического воздействия увеличивает как полное количество сорбированных полимером молекул, так и долю порфирина, прочно связанного с поверхностью и не экстрагируемого хлороформом (рис. 6). Подобное влияние оказывает и изменение концентрации раствора (рис. 7). Результаты обработки практически не зависят от состава электролита (табл. 2).



Рис. 6. Зависимость оптической плотности полосы Соре тетра(п-аминофенил)порфина, сорбированного на полипропилене, от тока разряда при активации пленки в системе плазма-раствор. Условия активации: раствор KCl (C=0,5 M), время обработки 30 мин. 1 – после сорбции порфирина из раствора, 2 – после промывки образцов в хлороформе



Рис. 7. Зависимость доли связанного с поверхностью тетра(п-аминофенил)порфина от концентрации раствора KCl при активации пленки ПП в системе плазма-раствор. Условия активации: время обработки – 20 мин, ток разряда – 30 мА

Изменение параметров процесса активации ПП в плазме пониженного давления и в зоне послесвечения также позволяет регулировать долю связанного с поверхностью порфирина (табл. 3). 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 в зоне послесвечения при относительно коротких временах экспозиции указывают на тенденцию к росту степени прививки с увеличением тока разряда.

Таблица 2. Результаты прививки 5-(п-аминофенил) 10, 15, 20-трифенилпорфина к полипропилену, активированному в системе плазма-раствор

Раствор	Ток разряда, мА	Время обработки, мин	$Y = A_W / A_S$
KCl	30	30	0,55±0,06
KBr	30	30	0,53±0,12
KI	30	30	$0,58\pm0,05$

Таблица 3. Результаты прививки протопорфирина IX, д.м.э.к полипропилену, активированному в зоне плазмы и в послесвечении кислородного разряда

Давление, Па	Ток разряда, мА	Время обработки, с	$Y = A_W / A_S$		
Обработка в плазме					
30	20	90	1,00		
100	20	90	0,77		
150	20	90	0,66		
200	20	90	0,50		
Обработка в послесвечении					
30	20	15	0,94		
100	20	15	0,95		
150	20	15	0,74		
200	20	15	0,60		
30	20	15	0,82		
30	50	15	0,77		
30	80	15	0,86		
30	100	15	0,90		

Для того чтобы оценить влияние различных функциональных групп на периферии макроцикла на степень прививки, использовалась величина отношения оптической плотности слоя иммобилизованного порфирина в максимуме полосы Соре к коэффициенту поглощения излучения (*A*/ɛ). Это отношение отражает эффективную поверхностную концентрацию поглощающих молекул. Данные табл. 4 показывают, что состав периферийных функциональных групп не оказывает сильного влияния на степень прививки, хотя лучшие результаты достигаются в случае тетра-*n*-аминофенилпорфина. На наш взгляд, это свидетельствует об отсутствии единственного механизма селективного химического связывания макроциклических молекул с модифицированным полимером. Выяснение вопроса о природе связи – задача дальнейших исследований.

Таблица 4. Поверхностная концентрация молекул порфиринов (в единицах 10¹³ см⁻²) на пленке полипропилена после различных видов обработки в кислородной плазме пониженного давления

Crace of the ferror	Тип порфирина			
Спосоо обработки	H_2PP	H_2TPP	H ₂ DATMTEP	H ₂ TAPP
Плазма О2	5,5	11,3	5,33	18,8
Послесвечение плазмы О ₂	7,5	10,1	7,33	18,3

Примечание. Условия обработки ПП в плазме пониженного давления: $p = 30 \, \Pi a$, $I = 30 \, \text{мA}$, $t = 60 \, c$.

Активация полимера в системе плазма–раствор менее эффективна, чем в плазме пониженного давления. Поверхностная концентрация молекул тетра-*n*-аминофенилпорфина, иммобилизованного на ПП, активированном в системе плазма–раствор, составляет ~ $2 \cdot 10^{13}$ см⁻², в то время как на полимере, обработанном в плазме пониженного давления, эта величина на порядок выше (см. табл. 4).

Дополнительная информация об особенностях прививки тетра-*n*-аминофенилпорфина на активированной поверхности ПП получена при регистрации спектров флуоресценции иммобилизованного порфирина методом конфокальной спектроскопии с высоким пространственным разрешением [18]. Эксперименты показали, что поверхность полимера после плазмохимической активации становится неоднородной: порфирин распределен на ней случайным образом в виде островков, в пределах которых индивидуальные молекулы не взаимодействуют сильно друг с другом и не образуют агрегатов.

Таким образом, активация инертных пленок полипропилена с использованием кислородной плазмы пониженного давления или системы плазма–раствор позволяет прививать на поверхность полимерного носителя молекулы биологически активных веществ – порфиринов с различными функциональными группами на периферии макромолекулы. Связывание порфиринов с поверхностью частично обратимо. Исследовано влияние параметров плазмохимической активации полимера на степень прививки. Найдено, что обработка полипропилена в кислородной плазме пониженного давления или в зоне ее послесвечения эффективнее, чем активация полимера в системе плазма–раствор.

This work was partially supported by the Korea Research Foundation Grant for local laboratory project (KOSEF-2004-0150).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dogue I.L.J., Boiron M.N.G., Staveris S.* Improvement of polypropylene film adhesion in multilayers by various chemical surface modifications // Int. J. Adhesion and Adhesives. 1995. V. 15. № 4. P. 205 – 210.

2. Loh F.C., Tan K.L., Kang E.T., Uyama Y., Ikada Y. Structural studies of polyethylene, poly (ethylene terephthalate) and polystyrene films modified by near u.v. light induced surface graft copolymerization // Polymer. 1995. V. 36. N_{2} 1. P. 21 – 27.

3. *Choi H.-S., Kim Y.-S., Zhang Y., Tang S., Myung S.-W., Shin B.-C.* Plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface // Surf. and Coat. Technol. 2004. V. 182. № 1. P. 55 – 64.

4. *Kim J.E., Kang I.-K., Jang K.M., Park B.Y.* Preparation of insulin-immobilized polyurethanes and their interaction with human fibroblasts // Biomaterials. 1998. V. 19. N_{2} 1 – 3. P. 239 – 249.

5. *Lei J., Liao X.* Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge // European Polymer Journal. 2001. V. 37. № 4. P. 771 – 779.

6. *Yasuda H., Gazicki M.* Biomedical applications of plasma polymerization and plasma treatment of polymer surfaces // Biomaterials. 1982. V.3. № 2. P. 68 – 77.

7. *Bae J.-S., Seo E.-J., Kang I.-K.* Synthesis and characterization of heparinized polyurethanes using plasma glow discharge // Ibid. 1999. V. 20. № 6. P. 529 – 537.

8. *Kang I.-K., Choi S.-H., Shin D.-S., Yoon S.C.* Surface modification of polyhydroxyakanoate films and their interaction with human fibroblasts // Int. J. of Biological Macromolecules. 2001. V. 28. № 3. P. 205 – 212.

9. Lee S.-D., Hsiue G.-H., Chang P.C.-T., Kao C.-Y. Plasma-induced grafted polymerization of acrylic acid and subsequent grafting of collagen onto polymer film as biomaterials // Biomaterials. 1996. V.17. № 16. P. 1599 – 1608.

10. König U., Nitschke M., Mennng A., Sperling C., Simon F., Arnold C., Werner C., Jacobasch H.-J. Plasma modification of polytetrafluoroethylene for immobilization of the fibrinolitic protein urokinase // Surf. and Coat. Technol. 1999. № 116 – 119. P. 1011 – 1015.

11. *Kang I.-K., Kwon O.H., Rim M.K., Lee Y.M., Sung Y.K.* In vitro blood compatibility of functional groupgrafted and heparin-immobilized polyurethanes prepared by plasma glow discharge // Biomaterials. 1997. V.18. № 16. P. 1099 – 1107.

12. *Sun M.W., Liao J.D., Wang M.C., Chen C.Y.* Immobilized protein on polypropylene non-woven fabric initiated by microwave plasma // Proc. of 14th Int. Symp. on Plasma Chem. Prague, Czech Republic, 1999. V. 4. P. 1779 – 1784.

13. *Гильман А.Б., Потапов В.К.* Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Прикладная физика. 1995. № 3 – 4. С. 14 – 22.

14. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А.* Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 1. С.103 – 115.

15. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // Доклады Российской академии наук. 1997. Т. 357. № 6. С. 782 – 786.

16. Захаров А.Г., Максимов А.И. Экологически чистые плазменные технологии модифицирования и облагораживания текстильных и полимерных материалов // Текстильня химия. 1998. № 1. С. 42 – 46.

17. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudec I., Stefecka M. Surface modification of polyester cord by diaphragm underwater electrical discharge // Proc of XXI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. 2001. Nagoya, Japan. V. 4. P. 63 – 64.

18. *Martin J., Cichos F., Zenkevich E., at. al.* Spatially-resolved fluorescence detection of porphyrin properties and distribution on polymer film surfaces (тезисы доклада) // Труды XI Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003). Иваново, 2003. С. 162 – 164.

Поступила 02.04.04

Summary

Experimental results are presented showing the possibility of porphyrins immobilization on the surface of polypropylene activated by plasma chemical methods. Treatment of polymer in low-pressure oxygen plasma, in plasma afterglow or in plasma – solution system was used for the surface activation. Bonding of porphyrins with the activated surface was found to be partially reversible. Influence of the parameters of plasma chemical activation on the efficiency of porphyrin grafting has been studied. Results obtained by the modification of polymer in the plasma – solution system and in the low-pressure oxygen plasma are compared.

О.Н. Сизоненко, Э.И. Тафтай, А.К. Ткаченко, И.С. Швец

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЫСОКОВЯЗКИЕ СРЕДЫ

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина

В последние годы особую актуальность приобрело использование высоковязких сред в связи с расширяющимся применением таких систем в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, горнодобывающей, обогатительной, металлургической, строительных материалов, в сельском хозяйстве и др.

Важное значение высоковязких сред определяется также тем, что многие из них служат основой для получения большинства дисперсных материалов. К числу таких материалов относятся, например, такие нетрадиционные виды топлива, как биологическое, являющееся продуктом термической переработки отходов древесины, абразивные материалы, сорбенты и катализаторы, цементные и асфальтовые бетоны, бумага, картон и искусственные кожи, лаки, краски, наполненные полимерные материалы, керамика и металлокерамика, материалы на основе графита, в том числе электродные.

Исключительное многообразие дисперсных систем, их важное прикладное значение предопределяет необходимость изучения их свойств и разработки методов физико-химического управления свойствами на разных стадиях технологических процессов получения и их переработки.

Рассмотрению свойств дисперсных систем и, в частности, высоковязких сред, закономерностей их образования, условий существования и изменения под действием различных факторов посвящены многие специальные монографии и курсы коллоидной химии, из которых необходимо выделить фундаментальные труды [1 – 7]. Эти работы внесли крупный вклад в разработку современных представлений о дисперсном состоянии вещества, в учение о термодинамике поверхностных и электроповерхностных явлений, механизме адсорбции, свойствах граничных межфазных слоев и т.д.

Современные тенденции в развитии техники и различных технологий, связанных с применением высоковязких сред, выдвигают на первый план необходимость нового подхода к разработке методов управления их свойствами с учетом кинетических закономерностей физико-химических явлений и процессов в таких средах.

[©] Сизоненко О.Н., Тафтай Э.И., Ткаченко А.К., Швец И.С., Электронная обработка материалов, 2004, № 6, С. 60-64.