

УДК 541(64+49):547.979

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАБОТАННОГО ПЛАЗМОЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2008 г. В. А. Титов*, Е. С. Кривых**, Т. А. Агеева*, Т. Г. Шикова*,
А. Б. Соловьева***, В. А. Тимофеева***, И. А. Вершинина**,
В. В. Рыбкин*, Н.-С. Choi****

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

**Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

****Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
Daejeon 305-764, Korea

Поступила в редакцию 25.04.2007 г.
Принята в печать 30.01.2008 г.

Методами инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного внутреннего отражения, электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфина, его цинкового и марганцевого комплексов на поверхности полипропилена, модифицированного путем плазмохимической обработки с последующей прививочной сополимеризацией акриламида и 4-винилпиридина. Показано, что иммобилизованные молекулы тетрафенилпорфина и его металлокомплексов проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую fazу.

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и металлопорфирины, иммобилизованные на поверхности полимерных носителей, используются при создании новых элементов электронных устройств, газовых сенсоров, гетерогенных катализаторов, медицинских материалов и препаратов [1]. В частности, на их основе могут быть получены препараты для дезактивации крови и ее компонентов от патогенных вирусов с использованием метода фотодинамической терапии [2, 3]. Преимущество иммобилизованных фотосенсибилизаторов состоит в том, что при высокой эффективности генерации синглетного кислорода они не загрязняют кровь, предназначенную для переливания.

Иммобилизация порфиринов реализуется через образование ковалентных или ионных связей с активными функциональными группами на поверхности полимера-носителя, а для металлопорфиринов существует возможность координации

центрального связывания за счет взаимодействия центрального иона металла с электронодонорной группой полимера [1]. Характер связи определяет выбор полимеров-носителей, а для химически инертных полимеров – необходимость предварительной модификации их поверхности для связывания макрогетероциклических соединений.

Эффективным методом модификации полимерных материалов является их обработка в неравновесной газоразрядной плазме, которая приводит к образованию в тонком поверхностном слое полимера требуемых функциональных групп без изменения объемных свойств материала [4]. В работах [5–7] показано, что окисление поверхности пленок ПП в кислородной плазме пониженного давления или в системе плазма атмосферного давления–раствор электролита позволяет иммобилизовать порфирины с активными функциональными заместителями на периферии макрогетероциклических молекул.

E-mail: tageeva@isuct.ru (Агеева Татьяна Арсеньевна).

Функциональные слои для последующей иммобилизации биологически активных веществ могут быть созданы также методом прививочной сополимеризации на активированной под действием плазмы поверхности [8–12]. Преимущество такого метода – преобладание на модифицированной поверхности активных функциональных групп одного типа, природа которых определяется исходным составом прививаемого мономера.

Известно [6], что обработка ПП в плазме пониженного давления в кислороде, а также в системе плазма атмосферного давления–раствор электролита приводит к окислению поверхности. Это дает основание использовать плазмохимическую обработку ПП-пленок как стадию активации, инициирующую процессы радикальной сополимеризации на поверхности материала. В работах [8, 10, 11] показано, что образующиеся при плазмохимическом окислении ряда полимеров гидропероксидные группы способны инициировать прививочную сополимеризацию виниловых мономеров.

Цель настоящей работы – исследование иммобилизации тетрафенилпорфина, его цинкового и марганцевого комплексов на поверхности ПП, модифицированного путем прививочной сополимеризации акриламида или 4-винилпиридина, а также проверка активности иммобилизованных молекул по отношению к фотогенерации синглетного кислорода. Активацию поверхности ПП перед прививочной сополимеризацией проводили в кислородной плазме пониженного давления и в системе плазма атмосферного давления–раствор электролита. Для сравнения осуществлено также термическое окисление полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали пленку изотактического ПП толщиной 20 мкм, полученную в условиях одноосной вытяжки. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждали в цилиндрическом стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении кислорода 30–300 Па. Образцы ПП площадью 1800 мм² размещали на термостатированной стенке реактора. Температуру образца поддерживали равной $40 \pm 3^\circ\text{C}$. Ток разряда составлял в разных опытах 20–50 мА, объемный расход газа

соответствовал линейной скорости потока 30 см/с, время обработки изменяли от 30 до 300 с.

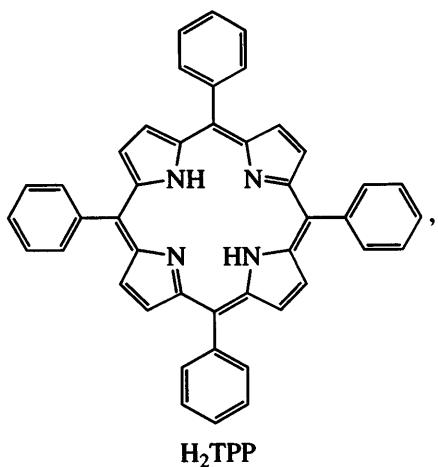
При обработке в плазменно-растворной системе образец ПП 1500 мм², закрепленный в держателе из ПММА, помещали в 0,5 М водный раствор KCl на глубину 2–3 мм. Объем раствора 70 мл. Тлеющий разряд возбуждали в воздухе при атмосферном давлении между анодом из бронзы и поверхностью раствора, которая служила катодом. Расстояние между анодом и жидким катодом составляло 3 мм; ток разряда изменяли от 10 до 50 мА, время обработки – от 1 до 30 мин. Более подробно процедуры плазмохимической обработки и экспериментальные установки описаны в работах [6, 7].

Для сравнения использовали также окисление ПП-материала кислородом воздуха в этиленгликоле при 120°C в течение 3–5 ч. Такой способ использовали в работе [13] для активации поверхности ПП перед прививочной сополимеризацией акриловой кислоты.

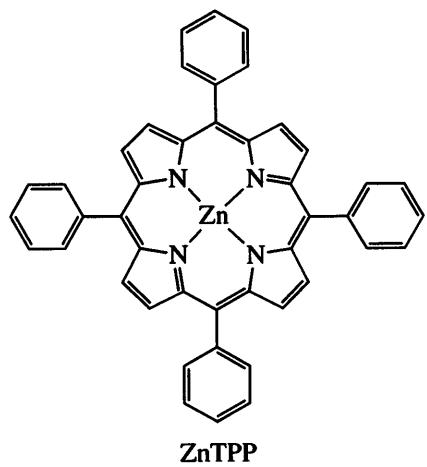
Прививочную сополимеризацию мономеров к активированной поверхности осуществляли в 5–30%-ном растворе в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Модификацию акриламидом проводили в водном растворе в присутствии пероксида водорода, 4-винилпиридином – в хлороформе в присутствии пероксида бензоила или ДАК при 60–80°C в течение 3–6 ч. После завершения процесса пленки отмывали от остаточного мономера и гомополимера чистым растворителем и высушивали при комнатной температуре.

Результаты окисления полимера и прививочной сополимеризации контролировали по ИК-спектрам МНПВО, которые получали на ИК-Фурье спектрофотометре марки Avatar 360 FT-IR ESP фирмы “Nikolet”. Использовали призму МНПВО из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45°, число отражений – 12. Спектры регистрировали с накоплением сигнала по результатам 32 сканирований. Отнесение полос в спектрах выполняли в соответствии с работой [14].

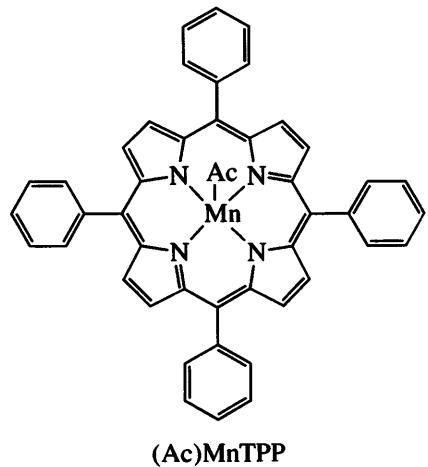
На модифицированную прививочной сополимеризацией поверхность иммобилизовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфин



его цинковый



или марганцевый комплексы



Иммобилизацию проводили, выдерживая модифицированный ПП в растворе H_2TPP или его металлокомплекса в хлороформе (концентрация растворов 3×10^{-4} моль/л) при $18 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3–24 ч. Результаты контролировали по электрон-

ным спектрам поглощения образцов, которые регистрировали на спектрофотометре "Lambda 20" фирмы "Perkin-Elmer". Для повышения уровня полезного сигнала использовали пакеты из четырех–шести пленок. Спектры регистрировали после обработки пленки в растворе порфирина, а также после промывки в хлороформе, в результате которой удалялись молекулы, связанные с поверхностью только слабыми силами физической адсорбции. Поверхностную концентрацию иммобилизованных молекул определяли по оптической плотности характеристических полос в предположении, что сечения фотопоглощения молекул в растворе и на поверхности полимера одинаковы. Для тетрафенилпорфирина и его цинкового комплекса использовали полосу Соре ($\lambda_{\max} = 419$ нм, $\epsilon = 4.985 \times 10^5$ л/(моль см) и 424 нм, $\epsilon = 4.626 \times 10^5$ л/(моль см) для H_2TPP и ZnTPP соответственно), а для $(\text{Ac})\text{MnTPP}$ – полосу переноса заряда ($\lambda_{\max} = 478$ нм, $\epsilon = 9.58 \times 10^4$ л/(моль см)).

Структуру поверхности полимера на различных стадиях модификации исследовали методом АСМ. Для получения АСМ-изображений использовали сканирующий зондовый микроскоп "Sмена" (NT-MDT, г. Зеленоград) и сканирующий зондовый микроскоп "MultiModeTM Nanoscope IIIa(tm)" (Digital Instruments/Veeco Metrology Group). АСМ-исследования осуществляли в полуkontakteчной mode (tapping mode) в режимах "высоты" (топографии) и "фазового контраста". Режим топографии фиксирует изменение амплитуды колебаний кантилевера из-за вариаций рельефа поверхности, режим фазового контраста фиксирует сдвиг фазы колебаний при взаимодействии кантилевера с участками поверхности, имеющими различные локальные физико-механические свойства (модуль упругости, адгезию и т.д.). Все измерения проводили кантилевером серии NSG 11 (типа В, радиус закругления 10 нм).

Кинетику генерации синглетного кислорода изучали с помощью методики, подробно изложенной в работах [15, 16]; концентрацию ${}^1\text{O}_2$ определяли методом полупроводниковых сенсоров. Рабочее давление триплетного кислорода составляло 0.1 мм рт. ст. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-500 со светофильтром БС-8. Для калибровки измерительной системы использовали реакцию разложения эндопероксида 9,10-дифенилантрацена, в результате которой образуется контролируемое количество ${}^1\text{O}_2$ [17].

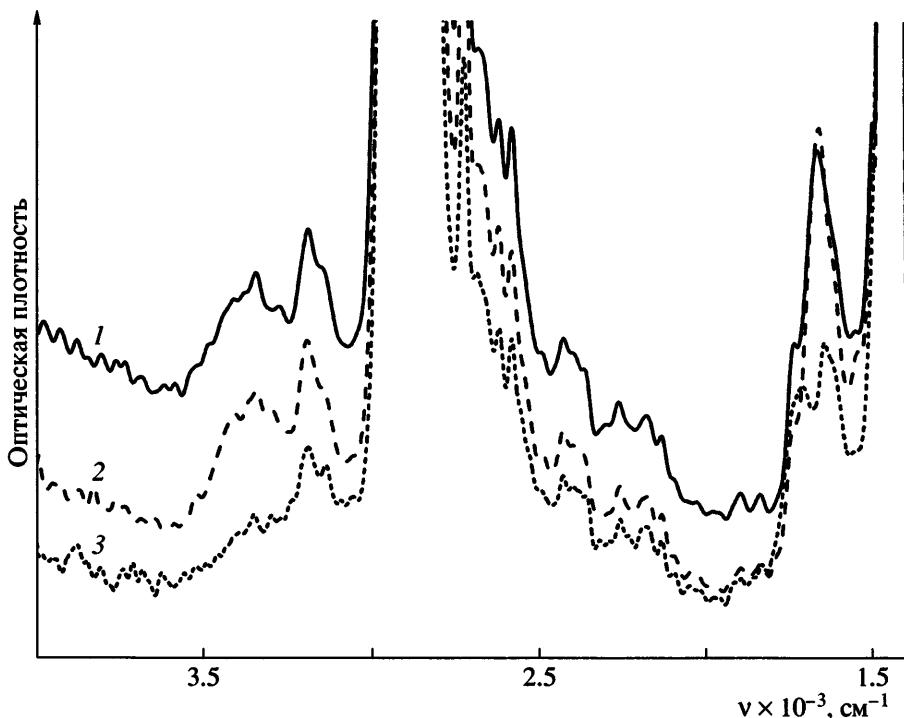


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО пленок ПП с привитым ПАА: 1 – образец ПП после предварительной обработки в плазменно-растворной системе (дистиллированная вода, время обработки 20 мин, ток разряда 40 мА), 2 – образец после окисления в плазме кислорода (время обработки 5 мин, ток разряда 80 мА, давление 100 Па), 3 – образец сравнения, подвергнутый окислению в плазме O_2 , без прививки ПАА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры МНПВО показали, что обработка пленок ПП как в плазме кислорода при пониженном давлении, так и в плазменно-растворной системе ведет к окислению поверхностного слоя. Полосы поглощения в области 1600–1680 и 1700–1750 cm^{-1} указывают на колебания связи C=O в составе различных функциональных групп. С увеличением продолжительности обработки возрастает интенсивность полос, которые отвечают деформационным колебаниям групп OH и валентным колебаниям связей C–O (1000–1400 cm^{-1}). Накопление групп OH в поверхностном слое материала подтверждается также ростом поглощения в области 3000–3800 cm^{-1} .

На рис. 1 представлены ИК-спектры МНПВО модифицированных образцов ПП после прививочной сополимеризации акриламида и отмычки гомополимера. Типичный спектр образца после сополимеризации 4-винилпиридина приведен на рис. 2. Наличие полиакриламида (ПАА) на поверхности ПП подтверждают характерные полосы поглощения в области 3200 и 3300 cm^{-1} (рис. 1),

которые обусловлены валентными колебаниями групп NH, а также полосы 1648 и 1560 cm^{-1} (валентные колебания C=O и деформационные колебания NH в амидной группе Амид I и Амид II соответственно). После прививки поли-4-винилпиридина (ПВП) в спектрах наблюдаются характерные полосы в области 1560, 1415 и 3020 cm^{-1} (валентные колебания C–C, C–N и C–H в ароматическом кольце).

Исследования методом АСМ показали, что характерную ламелярную структуру на поверхности исходной пленки различить достаточно сложно, хотя известно, что поверхность использованных ориентированных пленок ПП имеет именно такую структуру с ламелями, расположеннымими перпендикулярно направлению ориентационной вытяжки. Обработка в системе плазма–раствор электролита в течение 15 мин приводила к вытравливанию инородных включений и аморфных фрагментов поверхности ПП, “обнажая” структурные элементы ламелей – “зерна”. Зернистость может быть связана с различиями в пространственной ориентации отдельных кристаллических фрагментов структуры полимера при их

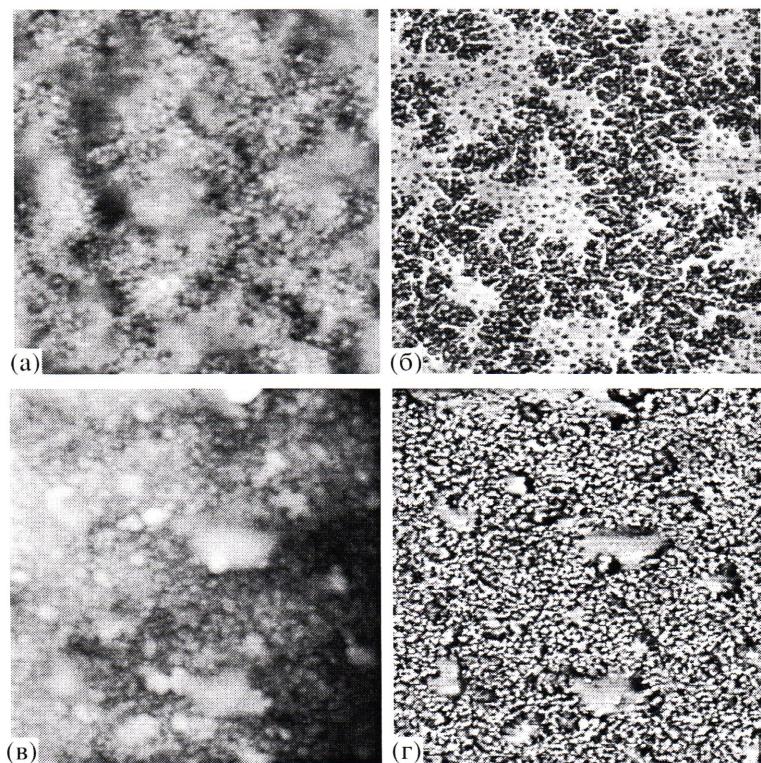


Рис. 3. ACM-изображение размером 2×2 мкм поверхности пленки ПП после обработки кислородной плазмой и прививочной сополимеризации акриламида (а, б) и 4-винилпиридина (в, г): а, в – топография, б, г – фазовый контраст.

но сказываются на эффективности связывания порфиринов с поверхностью полимера. Систематическое изучение такого влияния и выбор оптимальных режимов предварительной обработки – задача дальнейших исследований. Отметим лишь, что плазмохимическая обработка представляется предпочтительной, поскольку по сравнению с термическим окислением длительность процесса значительно меньше и модификации подвергается лишь тонкий поверхностный слой образца без изменения его объемных свойств. Обработка в си-

стеме плазма–раствор требует несколько большего времени, чем в кислородной плазме пониженного давления, но не сопровождается заметной убылью массы материала за счет образования газообразных или растворимых низкомолекулярных продуктов окисления.

Эксперименты показали, что иммобилизованные на модифицированном ПП молекулы тетрафенилпорфина и его цинкового комплекса при фотовозбуждении генерируют в газовую фазу

Интервалы концентрации $\text{H}_2\text{ TPP}$ и его металлокомплексов, иммобилизованных на поверхности ПП, модифицированного прививочной сополимеризацией

Способ обработки поверхности ПП	Привитой слой	Поверхностная концентрация $c \times 10^{-13}$, см $^{-2}$		
		$\text{H}_2\text{ TPP}$	ZnTPP	$(\text{Ac})\text{MnTPP}$
Окисление кислородом воздуха	ПАА	–	3.8–89.0	1.5–3.1
	ПВП	3.1	1.3–82.0	1.6
Обработка в плазме кислорода	ПАА	–	3.0–25.0	9.1–35.0
	ПВП	0.5–8.0	3.0–140	0.3–13.0
Обработка в системе плазма–раствор	ПАА	1.3–1.8	1.8–4.4	–
	ПВП	2.6–8.0	1.1–18.0	1.1–13.0

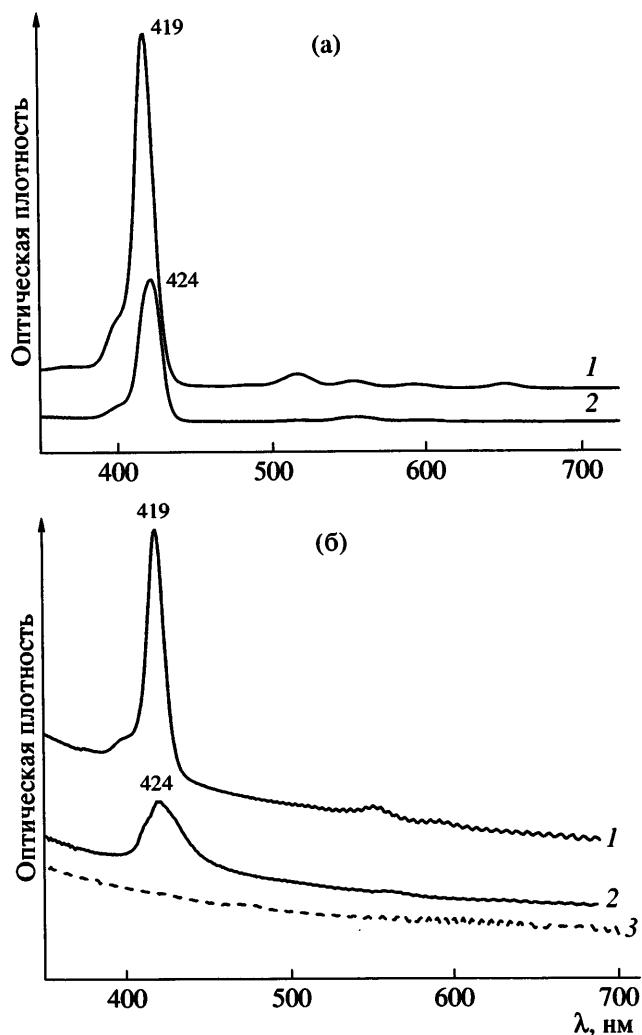


Рис. 4. Электронный спектр поглощения растворов H₂TPP и ZnTPP в хлороформе (а) и сополимера ПП с акриламидом, содержащего иммобилизованные молекулы H₂TPP и ZnTPP (б): 1 – H₂TPP, 2 – ZnTPP, 3 – спектр ПП пленки до иммобилизации макрогетероциклов.

синглетный кислород ${}^1\text{O}_2$. Температурные зависимости скорости генерации ${}^1\text{O}_2$, полученные с H₂TPP и ZnTPP на поверхности сополимера ПП с акриламидом показаны на рис. 6. Скорость генерации в присутствии иммобилизованных молекул H₂TPP при комнатной температуре составляет 2.2×10^{-11} моль/(см² с), что несколько ниже максимальных значений, полученных в работах [15, 16] с использованием тетрафенилпорфина, нанесенного на кварцевые подложки методом термического испарения в вакууме. Эффективные энергии активации процесса составляют 32.2 ± 6 и 23.4 ± 4.6 кДж/моль для ZnTPP и H₂TPP соответственно. Эти значения не противоречат данным

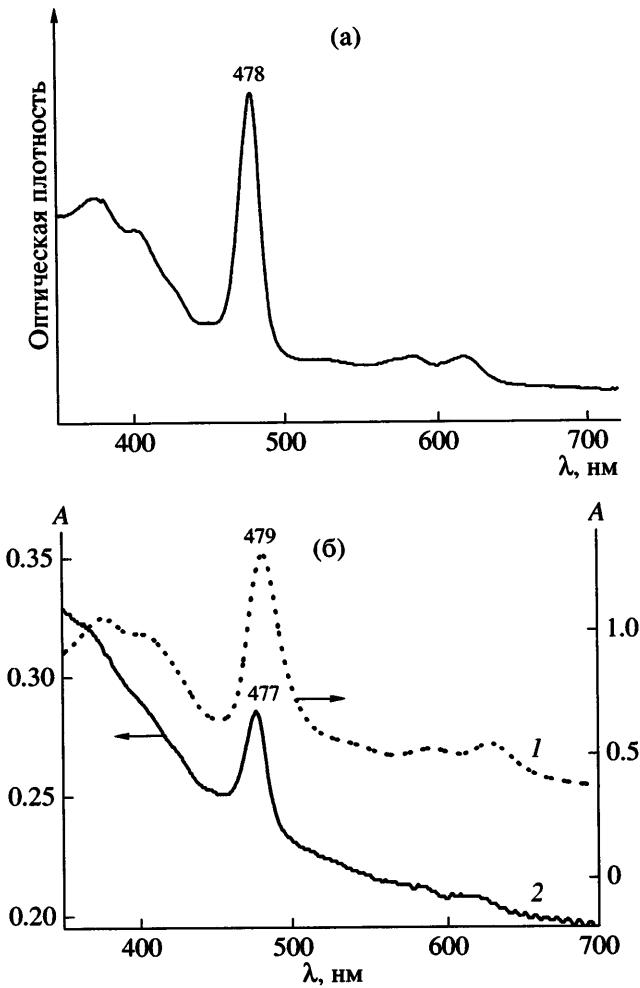


Рис. 5. Электронный спектр поглощения раствора (Ac)MnTPP в хлороформе (а) и сополимера ПП с акриламидом, содержащего иммобилизованные молекулы (Ac)MnTPP (б): 1 – спектр образца до промывки в хлороформе, 2 – после промывки.

работы [19]. В работах [15, 16, 19] найдено, что скорость генерации ${}^1\text{O}_2$ проходит через максимум с ростом поверхностной концентрации порфирина; в оптимальной области концентраций ($c_s \sim (4-12) \times 10^{-11}$ моль/см²) эффективная энергия активации составляет 8–12 кДж/моль, однако уменьшение или увеличение концентрации H₂TPP по отношению к оптимальной сопровождается не только уменьшением скорости процесса, но и изменением энергии активации до 20–24 кДж/моль. Зависимость эффективности генерации ${}^1\text{O}_2$ от поверхностной концентрации авторы [15, 16] связывают с влиянием структуры молекулярно-кристаллических слоев порфирина на константы

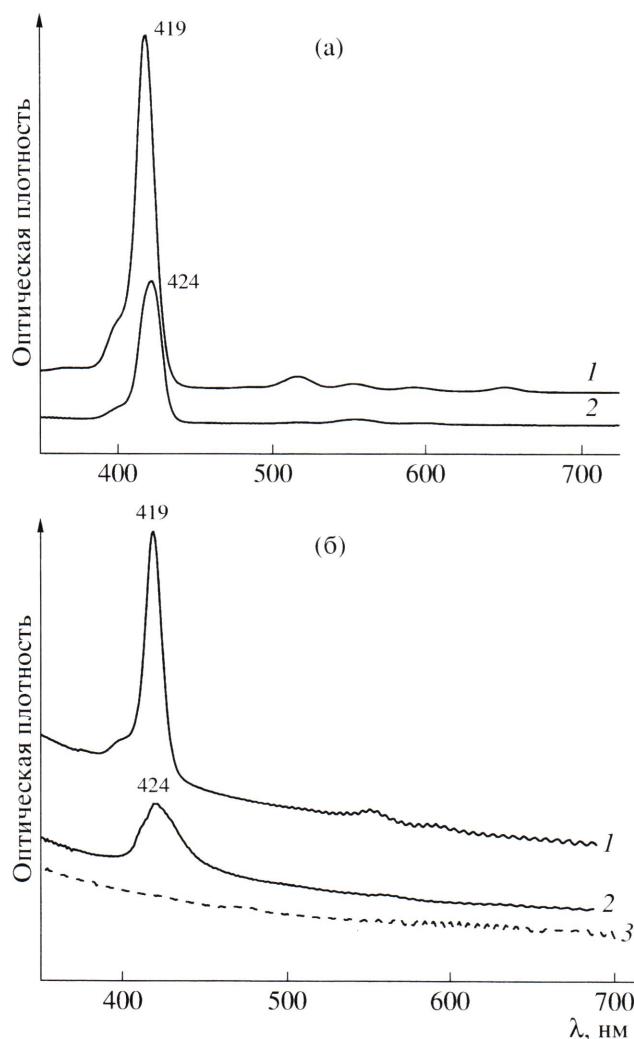


Рис. 4. Электронный спектр поглощения растворов $\text{H}_2\text{ TPP}$ и ZnTPP в хлороформе (а) и сополимера ПП с акриламидом, содержащего иммобилизованные молекулы $\text{H}_2\text{ TPP}$ и ZnTPP (б): 1 – $\text{H}_2\text{ TPP}$, 2 – ZnTPP , 3 – спектр ПП пленки до иммобилизации макрогетероциклов.

синглетный кислород ${}^1\text{O}_2$. Температурные зависимости скорости генерации ${}^1\text{O}_2$, полученные с $\text{H}_2\text{ TPP}$ и ZnTPP на поверхности сополимера ПП с акриламидом показаны на рис. 6. Скорость генерации в присутствии иммобилизованных молекул $\text{H}_2\text{ TPP}$ при комнатной температуре составляет 2.2×10^{-11} моль/(см 2 с), что несколько ниже максимальных значений, полученных в работах [15, 16] с использованием тетрафенилпорфина, нанесенного на кварцевые подложки методом термического испарения в вакууме. Эффективные энергии активации процесса составляют 32.2 ± 6 и 23.4 ± 4.6 кДж/моль для ZnTPP и $\text{H}_2\text{ TPP}$ соответственно. Эти значения не противоречат данным

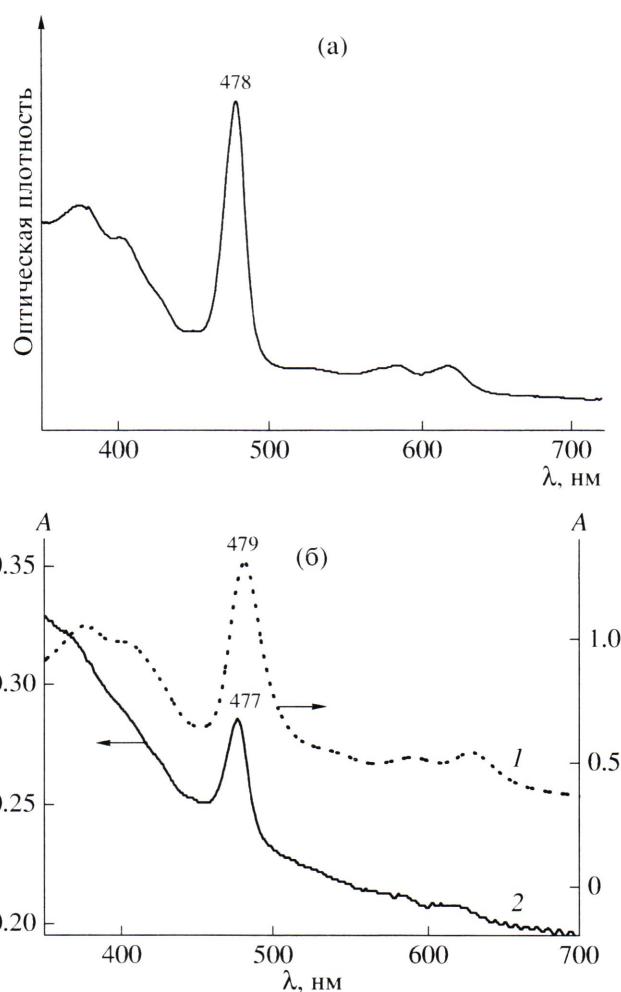


Рис. 5. Электронный спектр поглощения раствора $(\text{Ac})\text{MnTPP}$ в хлороформе (а) и сополимера ПП с акриламидом, содержащего иммобилизованные молекулы $(\text{Ac})\text{MnTPP}$ (б): 1 – спектр образца до промывки в хлороформе, 2 – после промывки.

работы [19]. В работах [15, 16, 19] найдено, что скорость генерации ${}^1\text{O}_2$ проходит через максимум с ростом поверхностной концентрации порфирина; в оптимальной области концентраций ($c_s \sim (4-12) \times 10^{-11}$ моль/см 2) эффективная энергия активации составляет 8–12 кДж/моль, однако уменьшение или увеличение концентрации $\text{H}_2\text{ TPP}$ по отношению к оптимальной сопровождается не только уменьшением скорости процесса, но и изменением энергии активации до 20–24 кДж/моль. Зависимость эффективности генерации ${}^1\text{O}_2$ от поверхностной концентрации авторы [15, 16] связывают с влиянием структуры молекулярно-кристаллических слоев порфирина на константы

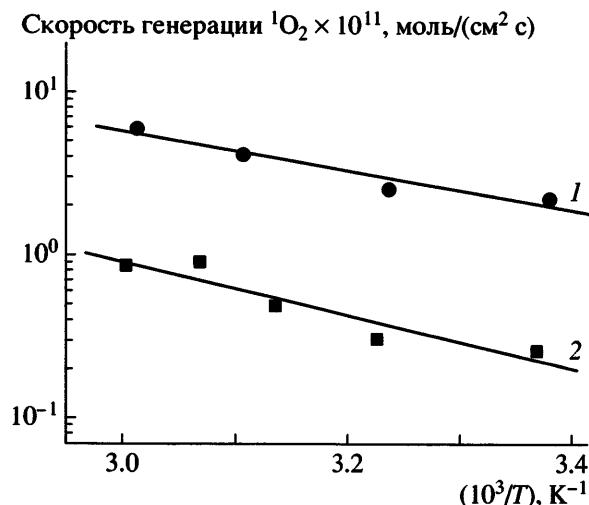


Рис. 6. Температурная зависимость скорости генерации синглетного кислорода в присутствии H₂TPP (1) и ZnTPP (2), иммобилизованных на ПП, модифицированном прививочной сополимеризацией акриламида.

скорости процессов переноса электронно-колебательного возбуждения в приповерхностных слоях фотосенсибилизатора. Наличие корреляции между поверхностной концентрацией и особенностями структуры слоя иммобилизованных молекул доказана с использованием метода АСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, активация пленок ПП с использованием кислородной плазмы пониженного давления или системы плазма–раствор позволяет модифицировать поверхность путем прививочной сополимеризации ПАА и ПВП с последующей иммобилизацией молекул тетрафенилпорфина и его металлокомплексов. Иммобилизованные молекулы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода. Поверхностная концентрация иммобилизованного фотосенсибилизатора зависит от режимов предварительной модификации полимера-носителя; выявление оптимальных режимов – задача наших дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кофман О.И., Агеева Т.А. // Высокомолек. соед. С. 2004. Т. 46. № 12. С. 2187.

2. Ageeva T.A., Berezin D.B., Koifman O.I., Valles M.A. // Abstrs. 9 Congr. of the Eur. Society for Photobiology. Lillehammer, Norway, 2001. P. 218.
3. Ziolkowski P., Jelen M., Marszalik P., Piasecki E., Koifman O.I., Ageeva T.A. // Abstrs. American Photobiology Meeting. Quebec, Canada, 2002. P. 100.
4. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004.
5. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Титов В.А. // Рес. хим. журн. 2004. Т. 48. № 4. С. 166.
6. Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.-S. // Surf. and Coat. Technol. 2005. V. 199. № 2–3. P. 231.
7. Титов В.А., Шикова Т.Г., Агеева Т.А., Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А. // Электронная обработка материалов. 2004. Вып. 6. С. 140.
8. Suzuki M., Kishida A., Iwata H., Hata Y., Ikada Y. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1804.
9. Lee S.-D., Hsue G.-H., Chang P.C.-T., Kao C.-Y. // Biomaterials. 1996. V. 17. № 16. P. 1599.
10. Bae J.-S., Seo E.-J., Kang I.-K. // Biomaterials. 1999. V. 20. № 6. P. 529.
11. Choi H.-S., Kim Y.-S., Zhang Y., Tang S., Myung S.-W., Shin B.-C. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 182. № 1. P. 55.
12. Kang I.-K., Kwon B. K., Lee J.H., Lee H.B. // Biomaterials. 1993. V. 14. № 10. P. 787.
13. Новоселова Л.Ю. // Пласт. массы. 2002. № 11. С. 42.
14. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
15. Соловьева А.Б., Котова С.Л., Тимашев П.С., Завьялов С.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 104.
16. Solov'eva A., Vstovsky G., Kotova S., Glagolev N., Zav'yakov B., Belyaev V., Erina N., Timashev P. // Micron. 2005. V. 36. № 6. P. 508.
17. Turro N.J., Chow M.-F., Rigaudy J. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 24. P. 7218.
18. Hoffman J.D., Lauritzen J.I. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1961. V. A65. P. 297.
19. Котова С.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2004.

Immobilization of Tetraphenylporphyrin and Its Metallocomplexes on the Surface of Plasma-Treated Polypropylene

V. A. Titov^a, E. S. Krivykh^b, T. A. Ageeva^a, T. G. Shikova^a,
A. B. Solov'eva^c, V. A. Timofeeva^c, I. A. Vershinina^b,
V. V. Rybkin^a, and H.-S. Choi^d

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
pr. F. Engel'sa 7, Ivanovo, 153000 Russia

^b Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia

^c Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

^d Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea
e-mail: tageeva@isuct.ru

Abstract—The immobilization of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and its zinc and manganese complexes on the surface of polypropylene modified by plasmachemical treatment and subsequent grafting copolymerization of acrylamide or 4-vinylpyridine has been studied by multiple attenuated total reflection FTIR spectroscopy, electronic absorption spectroscopy, and atomic force microscopy. It has been demonstrated that the immobilized molecules of tetraphenylporphyrin and its metallocomplexes are active in the photosensitized generation of singlet oxygen to the gas phase.