

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2021 г. О. В. Садыкова^{а,*}, А. В. Кривандин^б, Н. А. Аксенова^{а,с}, В. А. Тимофеева^а,
О. В. Шаталова^б, С. Л. Котова^{а,с}, А. Б. Соловьева^а

^а *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

^б *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

^с *Институт регенеративной медицины. Сеченовский университет
119048 Москва, ул. Трубецкая, 8, Россия*

**e-mail: olga280794hasanova@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 19.10.2020 г.

Методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии исследована структура образцов полимерных порфиринасодержащих фотосенсибилизирующих систем с разным содержанием тринатриевой соли хлорина е6 (Хе6Na), альгината натрия и поливинилпирролидона. Образцы представляли собой пленки, полученные испарением водных растворов, содержащих в разных пропорциях эти соединения. Методом рентгеновской дифракции установлено, что в двухкомпонентных пленках Хе6Na–альгинат натрия формируется отдельная фаза первого вещества и фаза второго с такой же структурой, как в однокомпонентных пленках этого полимера. Вместе с тем, в двухкомпонентных пленках Хе6Na–поливинилпирролидон и трехкомпонентных пленках Хе6Na–альгинат натрия–поливинилпирролидон, судя по данным рентгеновской дифракции, основная часть Хе6Na не образует отдельной фазы, но при этом наблюдается изменение структуры поливинилпирролидона по сравнению с однокомпонентными пленками этого полимера. Также с помощью данного метода показано, что в пленках, содержащих альгинат натрия и поливинилпирролидон, эти полимеры образуют две отдельные фазы. Такой вывод следует и из данных атомно-силовой микроскопии. Существенного влияния Хе6Na на структуру поверхности пленок, полученных на основе альгината натрия, поливинилпирролидона и их смеси, методом атомно-силовой микроскопии выявлено не было.

DOI: 10.31857/S2308112021020103

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем антимикробной фотодинамической терапии – интенсивно развивающегося в последние годы метода лечения локализованных инфекций – является создание эффективных фотосенсибилизирующих систем, вводимых в патогенные ткани и продуцирующих при фотовозбуждении активные формы кислорода, обладающие цитотоксической активностью. Фотосенсибилизаторы (ФС) в таких системах должны иметь способность проникать через клеточные стенки микроорганизмов, обычно труднопроходимые для антибактериальных агентов [1]. Одним из путей улучшения проникновения ФС в клетки патогенов является создание конъюгатов фотосенсибилизаторов с поликатионами. Так, обработка

дейтеропорфирина поликатионным пептидом полимиксином В помогает проникновению такого комплекса через мембрану грамотрицательных бактерий [2], а применение конъюгатов анионных красителей (фталоцианинов) с катионным полилизинном способствует повышению их антимикробной фотодинамической активности [3]. В качестве поликатионных носителей для ФС используют полисахариды, в частности хитозан, что наряду с повышением проницаемости для ФС клеточных стенок микроорганизмов позволяет снижать их исходную токсичность [4, 5]. При этом обычно ФС связан с полимером-носителем химической или ионной связью.

Ранее было показано, что при лечении модельных ран у крыс методом фотодинамической тера-

пии применение в качестве ФС совместных растворов димегина (динатриевая соль 3,8-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX) с амфифильным полимером (плюроником F127 или поливинилпирролидоном (ПВП)) и хитозаном повышало эффективность лечения. В частности, при такой терапии полностью устранялись геморрагические осложнения, обычно возникающие при фотодинамической терапии [6]. Интересно отметить, что хитозан в модельных процессах фотоокисления органических субстратов в водных растворах полностью подавлял фотокаталитическую активность димегина в отсутствие плюроника, которая могла быть восстановлена при введении в систему этого амфифильного полимера.

Для установления природы влияния указанных полимерных компонентов на фотосенсибилизирующую активность полимерсодержащих фотосенсибилизирующих систем в водных средах были использованы методы оптической и флуоресцентной спектроскопии [7–12], а также ЯМР ^1H -спектроскопии [12, 13]. Так, методом спектроскопии ЯМР ^1H установлено образование водородных связей и наличие гидрофобных взаимодействий в системе ФС–ПВП, которые, по-видимому, приводят к дезагрегации молекул ФС в водном растворе и, соответственно, к увеличению фотокаталитической активности этого вещества. В работе [14] было изучено взаимодействие хлориновых ФС с ПВП методом ЯМР ^1H -спектроскопии с использованием двумерных методик, а также установлены места предпочтительной локализации ФС в структуре носителя. В работе [15] методами динамического светорассеяния, спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии была исследована агрегация заряженных хлориновых ФС в воде и водном растворе ПВП. Показано, что при минимальных концентрациях ПВП происходит разрушение крупных (200–300 нм) агрегатов ФС. При этом, согласно спектрам поглощения, агрегаты небольшого размера не разрушаются полностью даже при 100-кратном мольном избытке полимерного ПАВ.

Однако при исследовании методом ЯМР ^1H -спектроскопии растворов смеси двух полимеров (ПВП и хитозана) возникли трудности в описании структуры этих полимеров. Причиной тому послужило сильное уширение пиков спектров ЯМР ^1H для таких растворов, затрудняющее их расшифровку. Поэтому был применен следующий “косвенный” подход. При испарении водных растворов, содержащих полимерные компоненты и ФС, получали пленки, структуру которых изучали методами АСМ и рентгеновской дифракции [16–18], на основании чего делали выводы о структурной организации полимерных макромолекул и об их взаимодействии с молекулами ФС в водных растворах. При этом исходили

из того, что в водных растворах полимерсодержащих ФС-систем слабыми межмолекулярными взаимодействиями может реализоваться определенная взаимная координация фрагментов макромолекул и их координация относительно молекул ФС, которые могут найти свое отражение в структуре пленок, сформированных из таких растворов.

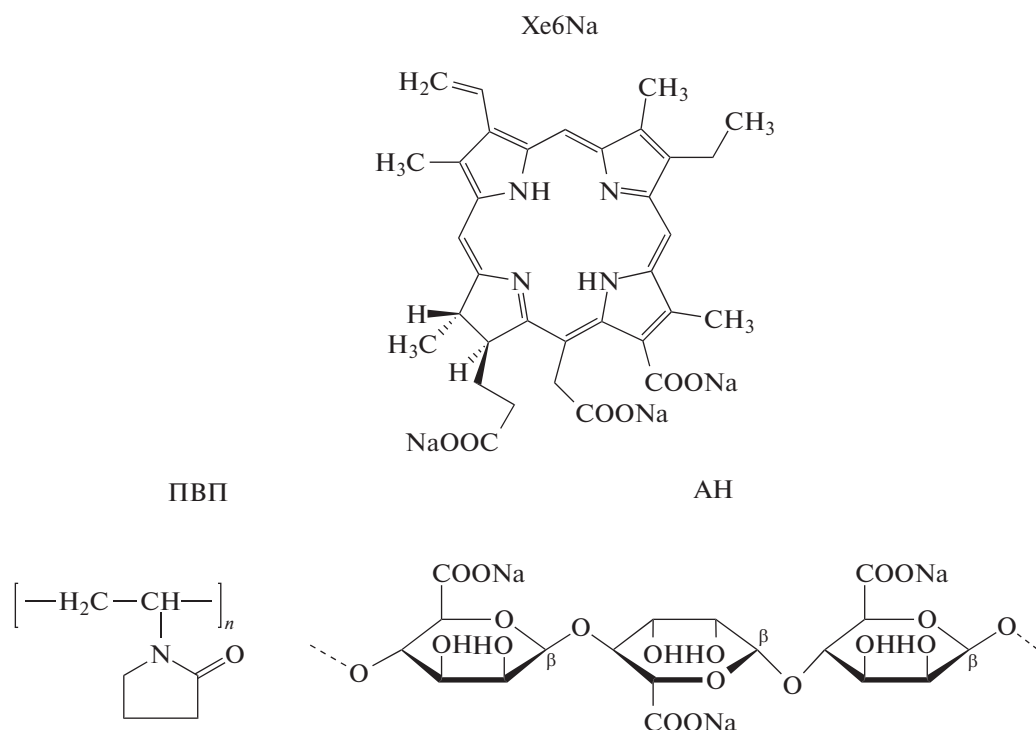
В частности, при изучении методом рентгеновской дифракции структуры пленок, полученных испарением водных растворов, содержащих плюроник F-127 и хитозан в разных соотношениях, было показано, что в присутствии хитозана плюроник, в зависимости от его концентрации в растворе, либо образовывал отдельную фазу (при содержании более 25 мас. %), либо (при меньшем содержании) растворялся в фазе хитозана [17]. Это означает, что между двумя полимерами возникали те или иные межмолекулярные взаимодействия. Методом АСМ было установлено, что в тройных системах димегин–плюроник–хитозан ФС локализовался в фазе плюроника, и при этом в дендритоподобной структуре плюроника формировались наноразмерные структурные образования, возможно, представлявшие собой комплексы плюроника с димегином [16, 18]. Формирование таких структур ранее наблюдали методом АСМ при введении тетрафенилпорфирина в плюроники [19]. Таким образом, на основе анализа изменяющейся надмолекулярной структуры полимеров можно полагать, что амфифильный полимер взаимодействует и с ФС, солюбилизируя его и повышая его активность в присутствии хитозана, приводя тем самым к стабилизации всей системы.

В настоящей работе указанный выше подход к выявлению особенностей межмолекулярных взаимодействий в полимерных фотокаталитических системах в растворах, основанный на исследовании структуры пленок, полученных из таких растворов, использован для изучения фотокаталитической системы на основе тринатривой соли хлорина еб, поливинилпирролидона и альгината натрия. Такая система проявляет высокую фотосенсибилизирующую активность как в модельном процессе фотоокисления органического субстрата в водной среде, так и при лечении модельных ран у крыс [12, 20]. При этом полианионный альгинат натрия, в отличие от хитозана, повышает активность ФС в генерации синглетного кислорода и в отсутствие амфифильного полимера. Если в систему дополнительно вводится амфифильный полимер (плюроник F127, поливинилпирролидон), то активность ФС возрастает существенно больше, чем от суммарного эффекта влияния каждого из полимеров [12]. Для исследования структуры пленок были использованы методы рентгеновской дифракции и АСМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали фотосенсибилизатор хлорин е6 (Хеб) компании “Frontier Scientific” (Великобритания) в виде его водорастворимой тринатриевой соли (ХебNa), поливинилпирролидон (“Dr. Theodor Schuchardt”, Германия) с $M_w = 40 \times 10^3$ и альгинат натрия (АН) фирмы “Sigma-Aldrich” (США)

с $M_w = (15-19) \times 10^4$. Для получения ХебNa порошок Хеб растворяли в водном растворе гидрокарбоната натрия (соотношение Хеб : $\text{NaHCO}_3 = 2 : 1$ по массе). Полимеры в исходном состоянии представляли собой порошки. Структурные формулы использованных веществ представлены ниже.



Пленки для исследования методом рентгеновской дифракции получали высушиванием на подложке из полиэтилена в течение 4–5 суток водных растворов, содержащих в разных пропорциях ХебNa, ПВП и АН (толщина пленок ~50–100 мкм). Массовое соотношение компонентов составляло: в двойных системах ХебNa : ПВП = 3 : 1, ХебNa : полимер = 1 : 5 и 1 : 10, АН : ПВП = 1 : 2 и 1 : 1; в тройных системах ХебNa : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 и 1.5 : 5.0 : 5.0.

Исследование структуры пленок методом рентгеновской дифракции выполняли в Центре рентгенодифракционного анализа Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН на рентгеновском дифрактометре с координатным детектором, описание которого приведено в работе [21] (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, расстояние образец–детектор 105 мм, ширина рентгеновского пучка в плоскости образца и ширина окна детектора 4 мм). Интенсивность рентгеновского рассеяния измеряли “на просвет” в интервале значений модуля дифракционного вектора $0.04 \text{ nm}^{-1} < S < 4.5 \text{ nm}^{-1}$ ($S = 2 \sin \theta / \lambda$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излуче-

ния). В экспериментально измеренные значения интенсивности рассеяния образцами $I_{\text{эксп}}$ вводили поправку на интенсивность фонового рассеяния (в нашем случае это в основном интенсивность рассеяния воздухом). Для этого измеряли интенсивность фонового рассеяния без образца $I_{\text{фон}}$ и для каждого образца измеряли коэффициент поглощения рентгеновского излучения K_{abs} . “Чистую” интенсивность рассеяния образцом $I_{\text{обр}}$ (без вклада фонового рассеяния) получали как $I_{\text{обр}} = K I_{\text{эксп}} - I_{\text{фон}}$. При сравнении дифрактограмм полимерных пленок с дифрактограммами аналогичных пленок, содержащих добавки ХебNa, значения интенсивности нормировали по интенсивности дифракционного максимума при $S \sim 2.5 \text{ nm}^{-1}$.

Методом АСМ исследовали структуру поверхности пленок, полученных на слюде испарением при комнатной температуре в боксе в течение 12–15 ч водных растворов АН, ПВП, АН–ПВП, ХебNa–АН, ХебNa–ПВП и ХебNa–АН–ПВП*¹.

¹ Эксперименты по АСМ выполнены студенткой 6 курса Московского физико-технического института А.С. Павловой.

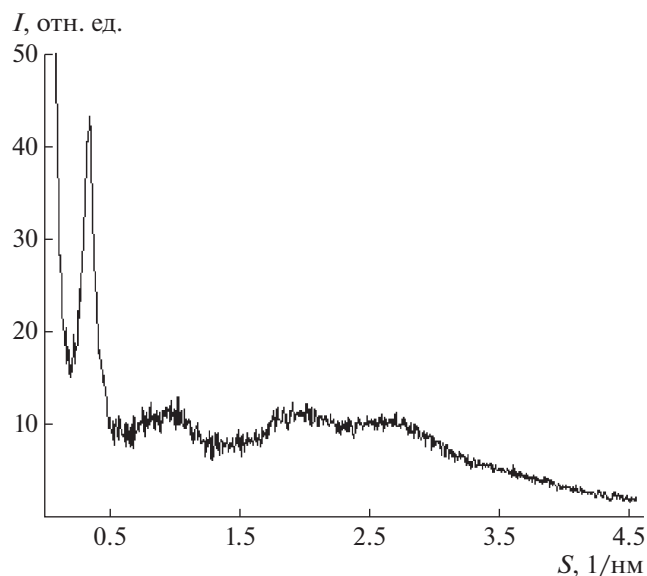


Рис. 1. Дифрактограмма пленки Хе6Na : ПВП = 3 : 1. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Массовое соотношение компонентов составляло: в двойных системах Хе6Na : полимер = 1 : 5, АН : ПВП = 1 : 2; в тройной системе Хе6Na : АН : ПВП = 1 : 5 : 5. Толщина пленок ≤ 10 нм.

Применяли сканирующий зондовый микроскоп “Solver P47” производства “NT-MDT” (Россия, г. Зеленоград). Изображения фрагментов поверхности образцов исследуемых пленок получали в режимах топографии в полуконтактной моде. Все измерения осуществляли кантилеверами серии “etalon HA-NC” с жесткостью 3.5–12.0 Н/м и резонансной частотой 140–235 кГц (радиус закругления 10 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифракция

О структурном состоянии Хе6Na, АН и ПВП в пленках, полученных из растворов смеси этих веществ, можно судить по данным рентгеновской дифракции.

В пленках, сформированных из раствора Хе6Na или из раствора, содержащего полимерные составляющие и избыточное количество Хе6Na, образуется низкоупорядоченная фаза Хе6Na с характерным дифракционным максимумом высокой интенсивности, лежащим при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$. На рис. 1 приведена одна из таких дифрактограмм для пленки Хе6Na : ПВП = 3 : 1, содержащей избыточное количество Хе6Na и небольшое количество ПВП. Дифракционный максимум при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$ использован для идентификации фазы Хе6Na в многокомпонентных пленках, получен-

ных на основе полимеров с незначительными добавками Хе6Na.

В пленках Хе6Na–АН, судя по наличию дифракционного максимума при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$, в широком диапазоне содержаний Хе6Na образуется упорядоченная фаза Хе6Na. Для примера на рис. 2 приведена дифрактограмма пленки Хе6Na : АН = 1 : 10, содержащей 10% Хе6Na от массы АН (кривая 1). Интенсивность дифракционного максимума $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$, а следовательно, и содержание упорядоченной фазы Хе6Na в пленках Хе6Na–АН прямо пропорциональны содержанию в них Хе6Na. Такой максимум наблюдался и для пленок Хе6Na–АН, в которых содержание Хе6Na было в несколько раз ниже, чем в пленке Хе6Na : АН = 1 : 10. Это показывает, что даже в пленках Хе6Na–АН с низким содержанием Хе6Na образуются включения отдельной фазы Хе6Na.

Дифракционные кривые для пленки Хе6Na : АН = 1 : 10 и пленки АН в области дифракционных максимумов АН (при $S > 1 \text{ нм}^{-1}$) практически совпадают (рис. 2, кривые 1 и 2). Значит, присутствие в таких пленках Хе6Na не оказывает существенного влияния на структуру АН. На основании того, что структура АН в присутствии Хе6Na не меняется и Хе6Na образует в пленках Хе6Na–АН отдельную фазу, можно заключить, что в растворах, из которых были получены эти пленки, Хе6Na не взаимодействует с АН.

Иная картина структурообразования составляющих прослеживается для пленок на основе ПВП с добавками Хе6Na (были исследованы пленки Хе6Na : ПВП с соотношением 1 : 10 и 1 : 5). На рис. 3 (кривая 1) приведена дифрактограмма пленки Хе6Na : ПВП = 1 : 10. Видно, что дифракционный максимум при $S \sim 0.3 \text{ нм}^{-1}$ для этой пленки имеет очень незначительную величину. Это свидетельствует о том, что основная часть Хе6Na в такой пленке не образует отдельной фазы.

Вместе с тем, интенсивность первого дифракционного максимума ПВП ($S \approx 1.3 \text{ нм}^{-1}$) для пленок Хе6Na–ПВП и ПВП заметно отличается (рис. 3). По-видимому, это отражает изменение структуры ПВП в пленках в присутствии Хе6Na. Можно полагать, что такое изменение структуры ПВП в пленках происходит в результате взаимодействия ПВП с Хе6Na в растворах, из которых были получены эти пленки. Возможно, Хе6Na в молекулярном или мелкодисперсном виде связывается в растворе с ПВП и при образовании из этого раствора пленок входит в виде дефектов в полимерную фазу ПВП. За счет наличия таких дефектов могут уменьшаться размеры областей когерентного рассеяния ПВП в пленках, причем неодинаково в разных направлениях, и вследствие этого может происходить уменьшение интенсив-

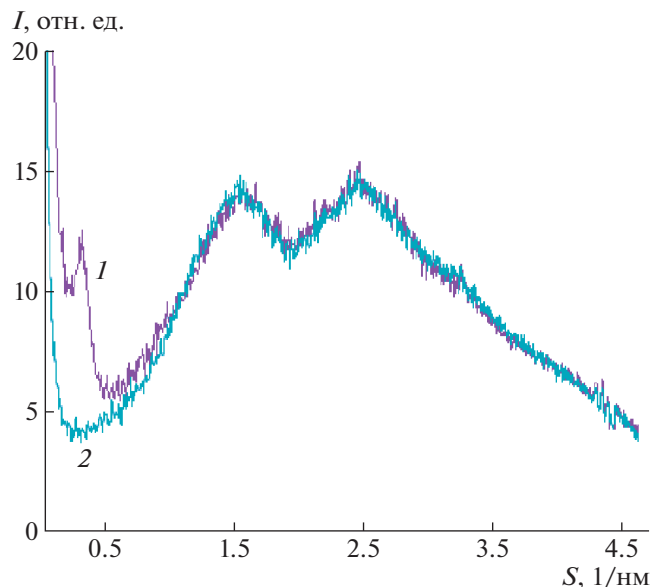


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Хе6Na : АН = 1 : 10 (1) и АН (2).

ности одного из дифракционных максимумов этого полимера.

Результаты проведенного рентгенодифракционного исследования трехкомпонентных пленок Хе6Na : АН : ПВП с соотношением 1.5 : 5.0 : 10.0 и 1.0 : 5.0 : 5.0 похожи на результаты, представленные для пленок Хе6Na–ПВП. Дифрактограмма пленки Хе6Na : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 показана на рис. 4 (кривая 1). Для исследованных трехкомпонентных пленок Хе6Na–АН–ПВП дифракционный пик при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$, характерный для упорядоченной фазы Хе6Na, не выявляется или имеет незначительную величину, но при этом наблюдается уменьшение интенсивности дифракционного пика ПВП при $S \approx 1.3 \text{ нм}^{-1}$ по сравнению с пленкой ПВП. Значит, в таких трехкомпонентных пленках, как и в пленках Хе6Na–ПВП, почти не образуется включений отдельной упорядоченной фазы Хе6Na, но происходит некоторое изменение структуры ПВП по сравнению с пленками ПВП, не содержащими Хе6Na.

Следует отметить, что несмотря на одинаковое содержание Хе6Na в пленках Хе6Na : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 и Хе6Na : ПВП = 1.0 : 10.0, судя по их дифрактограммам (рис. 4 и 5, кривые 1), в пленке Хе6Na–АН–ПВП не происходило никакого образования включений упорядоченной фазы Хе6Na, тогда как в пленке Хе6Na–ПВП, по видимому, все-таки содержалось небольшое количество такой фазы. На основании этого можно полагать, что присутствие полианиона АН способствует более эффективному связыванию Хе6Na с ПВП в растворе.

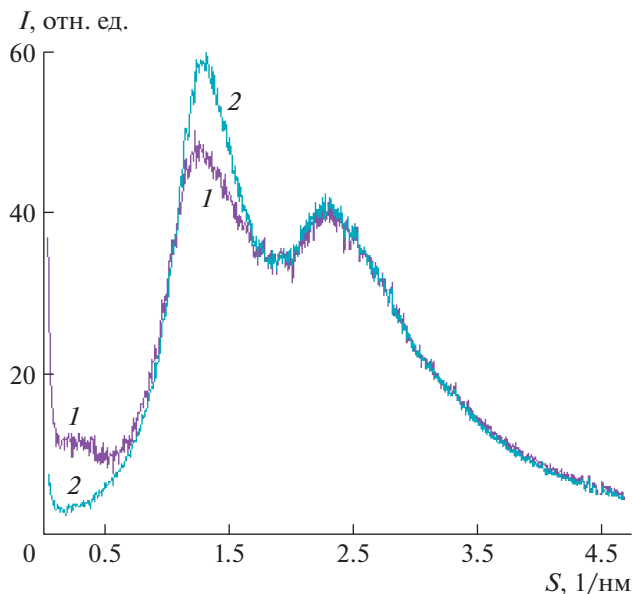


Рис. 3. Дифрактограммы пленок Хе6Na : ПВП = 1 : 10 (1) и ПВП (2).

Взаимодействие между Хе6Na и ПВП в растворе подтверждается и данными, полученными ранее методом спектроскопии ЯМР ^1H [12, 13]. В этом исследовании было установлено образование водородных связей и наличие гидрофобных взаимодействий в системе Хе6Na–ПВП (в присутствии Хе6Na были видны сдвиги сигналов протонов метиленовых групп гидрофильных пирролидоновых фрагментов ПВП в слабом поле), которые, скорее всего, приводят к дезагрегации молекул Хе6Na в водном растворе и к увеличению фотокаталитической активности этого вещества.

Исследования методом спектроскопии ЯМР ^1H были проведены и для тройной системы Хе6Na–АН–ПВП [12]. В присутствии двух полимеров наблюдались более сильные сдвиги спектров ПМР по сравнению с двойными системами Хе6Na–ПВП. Было выдвинуто предположение, что в такой тройной системе протекает дальнейшая дезагрегация молекул Хе6Na, в результате чего периферийные заместители в этих молекулах начинают испытывать более сильное экранирующее влияние полимеров. Вероятно, вследствие этого в такой системе и происходит увеличение фотокаталитической активности Хе6Na в 2 раза, что больше суммы эффектов двойных систем Хе6Na–ПВП и Хе6Na–АН. Полученные данные рентгеновской дифракции для тройной системы Хе6Na–АН–ПВП подтверждают это предположение.

Присутствие АН в тройной системе, скорее всего, не оказывает воздействия на Хе6Na. В то же время, в растворе для двойной системы Хе6Na–АН прослеживается некоторое повышение фото-

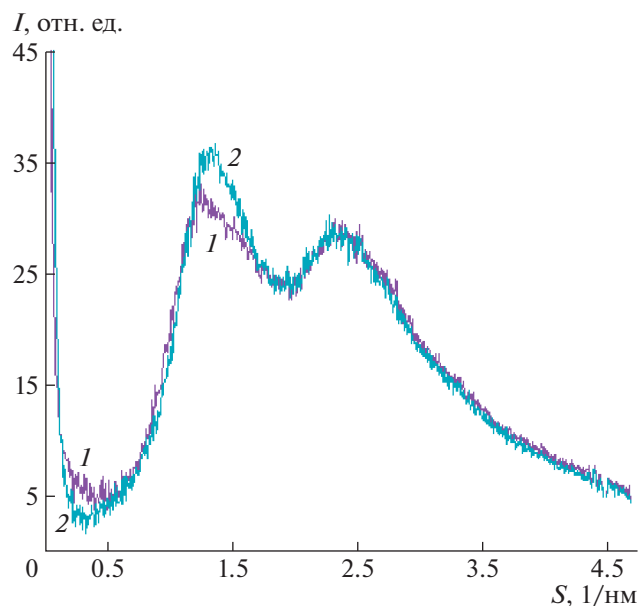


Рис. 4. Дифрактограммы пленок ХебNa : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 (1) и АН : ПВП = 1 : 2 (2).

каталитической активности [12]. Возможно, это свидетельствует о существовании альтернативного механизма влияния АН на кинетику фотоокисления, не связанного с образованием комплексов ФС–АН. В частности, это может быть влияние полианиона АН ($M_w \sim 20 \times 10^4$) на состояние водной фазы, приводящее к появлению областей

микрогетерогенности с пониженным содержанием ХебNa и триптофана, что влечет повышение локальной концентрации обоих компонентов вне этих областей и, как следствие, возрастание скорости процесса фотоокисления.

Заслуживает внимания вопрос, образуют ли АН и ПВП в пленках, содержащих оба этих полимера, одну смешанную полимерную фазу или они присутствуют в таких пленках в виде двух отдельных фаз. Для ответа на этот вопрос было проведено сравнение экспериментальной и модельной кривых интенсивности рентгеновского рассеяния для пленки АН : ПВП = 1 : 2 (рис. 5). Модельная интенсивность (кривая 4) была получена сложением экспериментальных значений интенсивности пленок АН и ПВП, взятых с весами, равными содержанию этих полимеров в пленке АН : ПВП = 1 : 2.

Экспериментальная и модельная кривые интенсивности (рис. 5, кривые 3 и 4) весьма близки в области больших углов рассеяния (при S больше $\sim 0.5 \text{ нм}^{-1}$). Вместе с тем, в области малых углов рассеяния (при S меньше $\sim 0.25 \text{ нм}^{-1}$) экспериментальная интенсивность рассеяния такой пленкой (кривая 3) во много раз больше экспериментальных значений интенсивности рассеяния отдельными полимерными составляющими такой пленки (кривые 1, 2) и модельной интенсивности (кривая 4). Близкие значения экспериментальной и модельной интенсивности в области больших углов рассеяния и значительно более

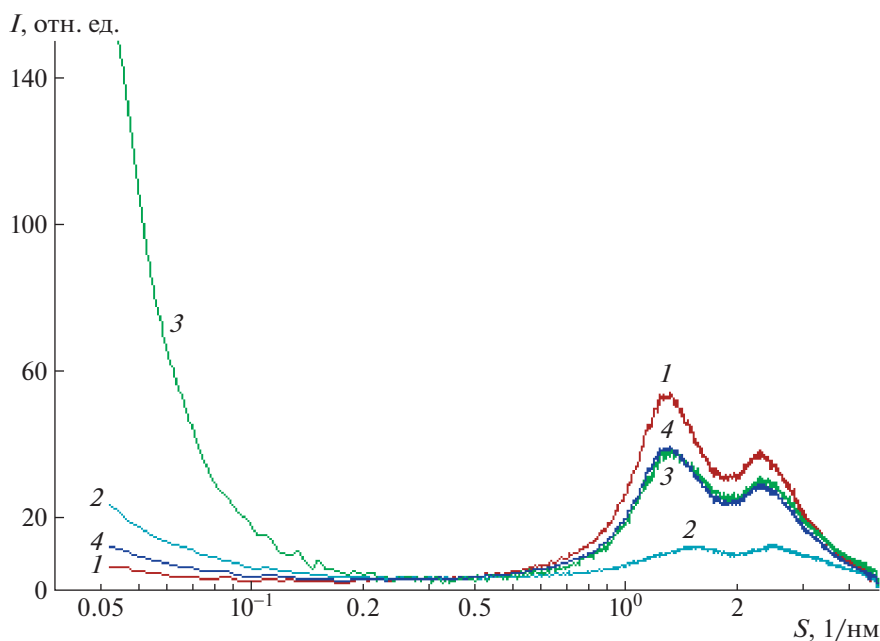


Рис. 5. Экспериментальные дифрактограммы пленок АН (1), ПВП (2), АН : ПВП = 1 : 2 (3) и модельная дифрактограмма пленки АН : ПВП = 1 : 2 (4), полученная сложением экспериментальных дифрактограмм пленок АН и ПВП. Логарифмический масштаб по оси абсцисс.

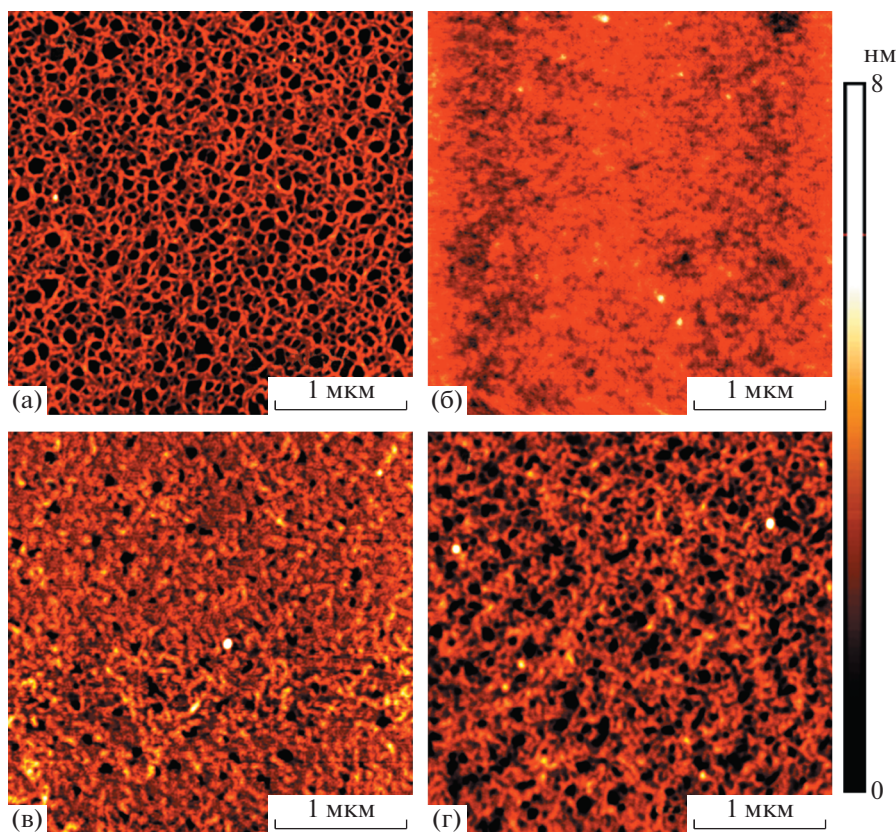


Рис. 6. Топография тонких пленок АН (а), ПВП (б), АН : ПВП = 1 : 2 (в) и Хе6Na : ПВП : АН = 1 : 5 : 5 (г).

высокая экспериментальная интенсивность по сравнению с модельной интенсивностью в области малых углов рассеяния свидетельствуют о существовании двух отдельных полимерных фаз АН и ПВП в исследованной пленке. Причиной высокой экспериментальной интенсивности малоуглового рассеяния для пленки, состоящей из смеси ПВП и АН, может быть межфазный контраст плотности этих полимеров и(или) структурные дефекты на границе раздела их фаз.

Атомно-силовая микроскопия

Методом АСМ были исследованы тонкие пленки (порядка нескольких нанометров), полученные на слюде из растворов ПВП и АН, а также из растворов их двойных и тройных смесей, содержащих и не содержащих Хе6Na. Пленки АН имеют сетчатую трехмерную структуру (рис. 6а), состоящую из отдельных тонких волокон полимера. В работе [22] тоже показано, что АН при формировании пленки из раствора образует трехмерную сетку, состоящую из волокон, сложенных из отдельных цепей полимера. ПВП образует сплошные пленки, состоящие из визуально бесструктурных глобул полимера (рис. 6б). Введение Хе6Na не влияет на вид топографии пленок

АН и ПВП, что свидетельствует о равномерном распределении фазы Хе6Na в полимерной фазе на масштабах, сравнимых с размерами волокон АН и глобул ПВП. По-видимому, включения отдельной фазы Хе6Na в пленках, выявленные методом рентгеновской дифракции, имеют значительно более мелкие размеры и поэтому не видны на изображениях пленок Хе6Na–АН, полученных методом АСМ. Нельзя также исключать, что в силу значительных различий в толщине пленок, изученных методом рентгеновской дифракции и АСМ, процессы структурообразования в этих пленках могут отличаться и молекулы Хе6Na в пленках, исследованных методом АСМ, могут равномерно распределяться в полимерной матрице АН без образования отдельной упорядоченной фазы Хе6Na.

Как показывает исследование методом АСМ топографии поверхности пленок смеси ПВП и АН, структура поверхности таких пленок представляет собой суперпозицию структур, образованных отдельными полимерами (рис. 6в). Сетчатая волокнистая структура АН заполняется фазой ПВП, при этом отдельные участки волокон АН хорошо различимы. Подобное фазовое разделение в пленках АН–ПВП, полученных поливом из раствора, было выявлено ранее методами СЭМ и

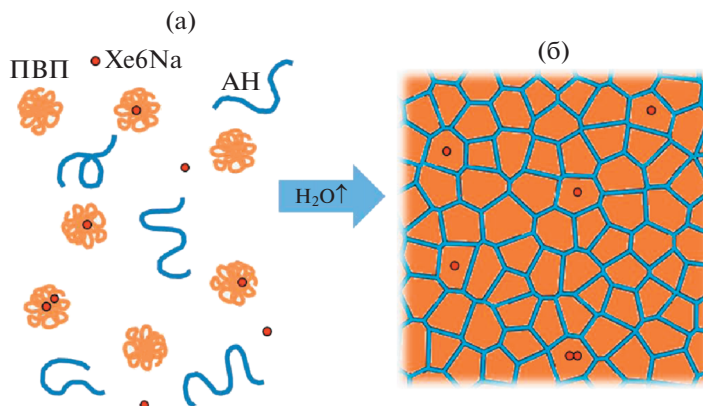


Рис. 7. Схема образования пленки (а) и раствора (б) тройной системы Хе6Na–ПВП–АН.

АСМ [23–25], причем было показано, что сетчатая структура АН, заполненная сплошной фазой ПВП, сохраняется и в толстых пленках (порядка десятков микрон). Это свидетельствует о том, что ПВП и АН не образуют общую фазу в пленках, что согласуется с приведенными выше данными рентгеновской дифракции о двухфазной структуре пленок АН–ПВП.

Введение Хе6Na в тонкую пленку смеси АН–ПВП по данным АСМ не оказывает влияния на укладку полимерных цепей в такой пленке (рис. 6г), как и в случае пленок, образованных одним из этих полимеров.

Схема образования из раствора и строения пленки тройной системы Хе6Na–ПВП–АН, которая может быть предложена на основании совокупных данных рентгеновской дифракции и АСМ, представлена на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения особенностей взаимодействия фотосенсибилизатора хлорина е6 и полимеров в многокомпонентных фотокаталитических системах методами рентгеновской дифракции и АСМ исследована структура пленок, полученных из водных растворов тринатриевой соли хлорина е6, альгината натрия и поливинилпирролидона при разных пропорциях этих составляющих.

Результаты рентгенодифракционного исследования показали, что Хе6Na в пленках на основе АН образует отдельную упорядоченную фазу и не влияет на структуру АН. Это свидетельствует о том, что в растворах, из которых были получены такие пленки, Хе6Na не взаимодействует с АН. В пленках на основе ПВП и смеси ПВП–АН не происходит образования отдельной упорядоченной фазы Хе6Na или такая фаза может присутствовать лишь в незначительных количествах. В таких пленках возникают изменения в структуре

ПВП по сравнению с однокомпонентными пленками этого полимера. Можно полагать, что в пленках, в состав которых входит ПВП, основная часть Хе6Na находится в виде неупорядоченных мелкодисперсных включений или в молекулярно-дисперсном виде. Это наряду с изменениями структуры ПВП в таких пленках свидетельствует о взаимодействии Хе6Na с ПВП в растворах, из которых были получены эти пленки.

Взаимодействие АН и ПВП в растворах, видимо, не происходит, так как, согласно данным рентгеновской дифракции и АСМ, в пленках, содержащих оба полимера, наблюдается образование двух отдельных фаз указанных полимеров, имеющих такую же структуру, как в однокомпонентных пленках этих полимеров.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 0082-2019-0012, 01201253305, АААА-А20-120021190043-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malik Z., Hanania J., Nitzan Y. // Photochem. Photobiol. 1990. V. 5. P. 281.
2. Nitzan Y., Gutterman M., Malik Z., Ehrenberg B. // Photochem. Photobiol. 1992. V. 55. № 1. P. 89.
3. Polo L.R., Segalla A., Bertoloni G., Jori G., Schaffner K., Reddi E. // Photochem. Photobiol. 2000. V. 59. № 1–3. P. 152.
4. Susan M., Baldea I., Senila S., Macovei V., Dreve S., Ion R.M., Cosgarea R. // Int. J. Dermatology. 2011. V. 50. I. P. 280.
5. Fontana C.R., dos Santos D.S. j., Bosco J.M., Spolidorio D.M., Marcantonio R.A.C. // Drug Delivery. 2008. V. 15. № 7. P. 417.
6. Solovieva A.B., Kardumyan V.V., Aksenova N.A. // Scientific Reports. 2018. V. 8. № 8042. P. 1.
7. Горюх Ю.А., Аксенова Н.А., Соловьева А.Б., Ольшевская В.А., Зайцев А.В., Лагутина М.А., Лузгина В.Н., Миронов А.Ф., Калинин В.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 959.

8. *Aksenova N.A., Kardumyan V.V., Glagolev N.N., Shashkova V.T., Matveeva I.A.* // J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 8. P. 1486.
9. *Аксенова Н.А., Савко М.А., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И., Тимашев П.С., Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Соловьева А.Б.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 1. С. 1.
10. *Kardumyan V.V., Aksenova N.A., Chernyak A.A., Glagolev N.N., Volkov V.I., Solovyova A.B.* // Laser Phys. 2015. V. 25. № 4. P. 046002.
11. *Zhientaev T.M., Melik-Nubarov N.C., Litmanovich E.A., Aksenova N.A., Glagolev N.N., Solovyova A.B.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 5. P. 502.
12. *Соловьева А.Б., Хасанова О.В., Аксенова Н.А., Черняк А.В., Волков В.И., Тимофеева В.А., Тимашев П.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1870.
13. *Aksenova N.A., Oles T., Sarna T., Glagolev N.N., Chernjak A.V., Volkov V.I., Kotova S.L., Melik-Nubarov N.S., Solovieva A.B.* // Laser Phys. 2012. V. 22. № 10. P. 1642.
14. *Marianne Hädener, Ilche Gjuroski, Julien Furrer, Martina Vermathen* // J. Phys. Chem. 2015. 119. P. 12117.
15. *Батов Д.В., Кустов А.В., Кручин С.О., Макаров В.В., Березин Д.Б.* // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 461.
16. *Aksenova N.A., Timofeeva V.A., Rogovina C.Z., Timashov P.S., Glagolev N.N., Solovieva A.B.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 2. P. 67.
17. *Шаталова О.В., Аксенова Н.А., Соловьева А.Б., Кривандин А.В., Роговина С.З., Сидохин Ф.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 50.
18. *Timofeeva V.A., Solovieva A.B., Misurkin P.I.* // Imag. Microscopy. 2010. V. 12. № 3. P. 26.
19. *Kotova S.L., Timofeeva V.A., Belkova G.V., Aksenova N.A., Solovieva A.B.* // Micron. 2012. V. 43. № 2–3. P. 445.
20. *Solovieva A.B., Rudenko T.G., Shekhter A.B., Glagolev N.N., Spokoinyi A.L., Fayzullin A.L., Aksenova N.A., Shpichka A.I., Kardumyan V.V., Timashev P.S.* // Photochem. Photobiol. B. 2020. IPF 4.067.
21. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova C.L., Beliaev V.E.* // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 5789.
22. *Decho A.W.* // Carbohydr. Res. 1999. V. 315. P. 330.
23. *Abdelghany A.M., Oraby A.H., Farea M.O.* // Physica B. 2019. V. 560. P. 162.
24. *Liakos I., Rizzello L., Bayer I.S., Pompa P.P., Cingolani R., Athanassiou A.* // Carbohydr. Polyme. 2013. V. 92. № 1. P. 176.
25. *Caykara T., Demirci S., Eroglu M.S., Guven O.* // J. Polym. Sci. B. 2006. V. 44. № 2. P. 426.