

Для цитирования:

Вершинина И.А., Горнухина О.В., Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А. Получение и свойства комбинированных полимерных материалов на основе 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирина и его медного комплекса. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 84–91.

For citation:

Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Kuvshinova E.M., Golubchikov O.A. Obtaining and properties of combined polymeric materials based on the 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)-porphyrin and its copper complex. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 84–91.

УДК 66-4:691.175.518+661.77

И.А. Вершинина, О.В. Горнухина, Е.М. Кувшинова, О.А. Голубчиков

Ирина Алексеевна Вершинина

Лаборатория новых материалов на основе гетероциклических соединений, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: vershinina_ia@mail.ru

Ольга Владимировна Горнухина (✉), Елизавета Михайловна Кувшинова,

Олег Александрович Голубчиков

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ov_gor@mail.ru (✉), golubch@isuct.ru, kuvshinovae@isuct.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛ-2,8,12,18-ТЕТРАЭТИЛ-5,15-БИС(4'-НИТРОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА И ЕГО МЕДНОГО КОМПЛЕКСА

Получены комбинированные материалы на основе химически активированных полимеров, 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирина и его медного комплекса. Методами электронной, ИК спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследованы поверхностные свойства модифицированных материалов и определена их антибактериальная активность по отношению к грамотрицательным и грамположительным микроорганизмам.

Ключевые слова: комбинированные материалы, полимеры, химическая активация, порфирины, биологически активные материалы

I.A. Vershinina, O.V. Gornukhina, E.M. Kuvshinova, O.A. Golubchikov

Irina A. Vershinina

Laboratory of New Materials based on Heterocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: vershinina_ia@mail.ru

Olga V. Gornukhina (✉), Elizaveta M. Kuvshinova, Oleg A. Golubchikov

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: ov_gor@mail.ru (✉), golubch@isuct.ru, kuvshinovae@isuct.ru

OBTAINING AND PROPERTIES OF COMBINED POLYMERIC MATERIALS BASED ON THE 3,7,13,17-TETRAMETHYL-2,8,12,18-TETRAETHYL-5,15-BIS(4'-NITROPHENYL)-PORPHYRIN AND ITS COPPER COMPLEX

The experimental results showing a possibility of obtaining the combined materials on the basis of polymers with chemically activated surface and 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)porphyrine and its copper complex are presented. The chemical activation of polymers was shown to result in a change in topography and chemical structure of a near-surface layer. By means of the new functional groups formed on a surface of polymeric matrixes the immobilization of 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)porphyrine and its copper complex was carried out, and the number of the immobilized compounds was determined. It is shown that conditions of preliminary activation of polymeric matrixes, and conditions of immobilized porphyrine and its copper complex strongly affect efficiency of their binding with a polymeric surface. Research of anti-microbe activity of the modified materials in relation to gram-negative and gram-positive microorganisms was conducted. As the results of the conducted microbiological research it was established that the received materials possess the expressed anti-microbe activity. And, the samples modified by a copper complex show twice greater bactericidal activity than modified by ligands.

Key words: composite (combined) materials, polymers, chemical activation, porphyrines, biologically active materials

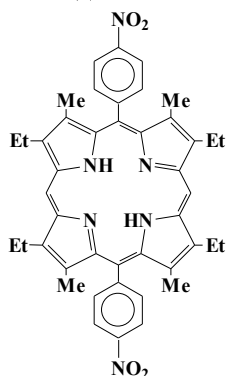
В последнее время значительно возрос интерес к синтетическим полимерным материалам, применение которых связано с жизнедеятельностью человека – медицина, биотехнология, микробиология, косметология, различные отрасли сельского хозяйства и т. д. [1-7]. Круг таких материалов достаточно широк, и одно из важных мест среди них занимают полипропилен [8] и полиэтилентерефталат [9]. Однако сами по себе эти полимеры являются био- [7] и хемоинертными [10], поэтому становится необходимым предварительная активация их поверхности для изменения химической структуры и морфологии поверхностного слоя. Наиболее эффективны в данном случае химические методы, приводящие к образованию

на поверхности полярных групп типа -COOH, -OH, -NH₄⁺ и др., которые могут быть использованы для дальнейшей модификации [11].

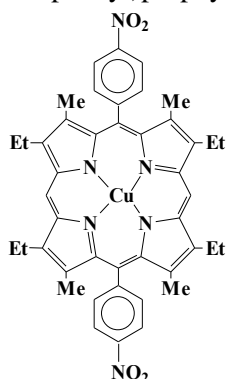
С целью получения комбинированных полимерных материалов с антибактериальными свойствами нами исследован процесс модификации полимеров порфиринами. Порфирины обладают собственной биологической активностью [12], и их области применения весьма разнообразны [13, 14]. Благодаря наличию в молекулах порфиринов реакционных центров как протон-, так электронодонорного и акцепторного характера, возникает возможность их специфических взаимодействий с химически активными функциональными группами полимеров-носителей [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимеров-носителей в работе использованы: пленка из изотактического полипропилена (ПП) двухосноориентированная толщиной 20 мкм, нетканый полипропиленовый материал “Спанбонд” (НПП) толщиной 1 мм и удельной плотностью 70 г/м²; лавсановая пленка (ЛВ) толщиной 20 мкм и нетканый лавсановый материал (НЛВ) толщиной 3 мм и удельной плотностью 203 г/м². Для поверхностной модификации ПП и ЛВ образцов были использованы 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)-порфирин (P) и его медный комплекс (CuP) [16].



3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-
бис(4'-нитрофенил)-порфирин (P)
3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-
bis(4'-nitrophenyl)porphyrine (P)



3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-
бис(4'-нитрофенил)-порфиринат меди (CuP)
3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-
bis(4'-nitrophenyl)porphyrinate of copper (CuP)

Предварительную химическую активацию поверхности полипропиленовых материалов проводили методом бромирования (методика 1) и бромирования с последующим щелочным травлением (методика 2) [17], поверхность лавсановых материалов активировали 1,25 М водным раствором NaOH при температуре 20-80 °С в течение

0,5-4 ч (оптимальные условия активации: 60 °С, 3 ч) (методика 3).

Электронные спектры поглощения записывали на сканирующем спектрофотометре *Shimadzu UV-1800* с точностью установки длины волны $\pm 0,1$ нм. Измерения проводили в диапазоне длин волн 300-900 нм.

Состав поверхностного слоя материалов исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО). Измерения проводили на ИК-Фурье спектрофотометре “*Avatar 360*” FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Спектры регистрировались с накоплением сигнала по результатам 32 сканирований для пленок и 64 сканирований для нетканых материалов.

Структуру и топографию модифицированных пленок исследовали по микрофотографиям поверхности, полученным на атомно-силовом микроскопе *Solver P-47 Pro*. Образцы сканировались в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов NSG 11.

Исследования бактериостойкости модифицированных образцов проводились *in vitro* с использованием водной суспензии агар-агара, инфицированного в отношении следующих культур: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк); *Escherichia coli* (кишечная палочка); *Bacillus subtilis* (сенная бацилла); *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка) при микробной нагрузке 10⁶ кл/мл. Образцы выдерживали в условиях, оптимальных для роста и развития бактериальных культур, учет результатов проводили через 24 ч [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическая активация полимерных матриц приводит к изменению как химической, так и физической структуры их поверхности, которые можно охарактеризовать, применяя исследования методами ИК МНПВО и АСМ.

Так, методом ИК спектроскопии определено, что активация лавсановых материалов по методике 3 приводит к образованию полос поглощения в области 3680-3590 см⁻¹ (валентные колебания групп О...Н в ассоциированных соединениях). Образуются две полосы поглощения в области 1560 см⁻¹ (симм. и асимм. валентные колебания в RCOO) Кроме того, образуются полосы поглощения в области 1450-1250 см⁻¹ (деформационные колебания групп ОН в Н-свободных RC(O)-ОН), полосы поглощения в области 1050 см⁻¹ и 920 см⁻¹ (валентные колебания групп СОС, деформационные колебания групп ОН и валентные СО⁻²) [19, 20].

Активация поверхности полипропилена по методике 1 приводит к образованию полосы поглощения в области 600 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям С-Br [21]. Последующий щелочной гидролиз связей углерод-галоген (методика 2) приводит к тому, что полоса в спектре при 600 см^{-1} полностью исчезает и появляются широкая и интенсивная полоса в области 3400 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп (внутримолекулярные Н-связи в полимерах), и полоса в области $1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям ОН-групп. А также в результате обработки раствором щелочи происходит значительное увеличение концентрации кислородсодержащих групп в поверхностном слое ма-

териала. Так, полоса в области 2900 см^{-1} , вероятно характеризует О-Н валентные колебания в Н-связанных RC(O)O-H соединениях, а полоса в области 1740 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильных групп [20, 21].

Исследование структуры активированной поверхности полимеров проведено методом АСМ. Так как полипропиленовые и лавсановые пленки имеют пониженную поверхностную жесткость, применяли режим прерывистого контакта АСМ, который позволяет значительно уменьшить латеральные силы между зондом и образцом.

На рис. 1 приведены графики распределения агрегатов по размерам на полимерной поверхности (по данным АСМ).

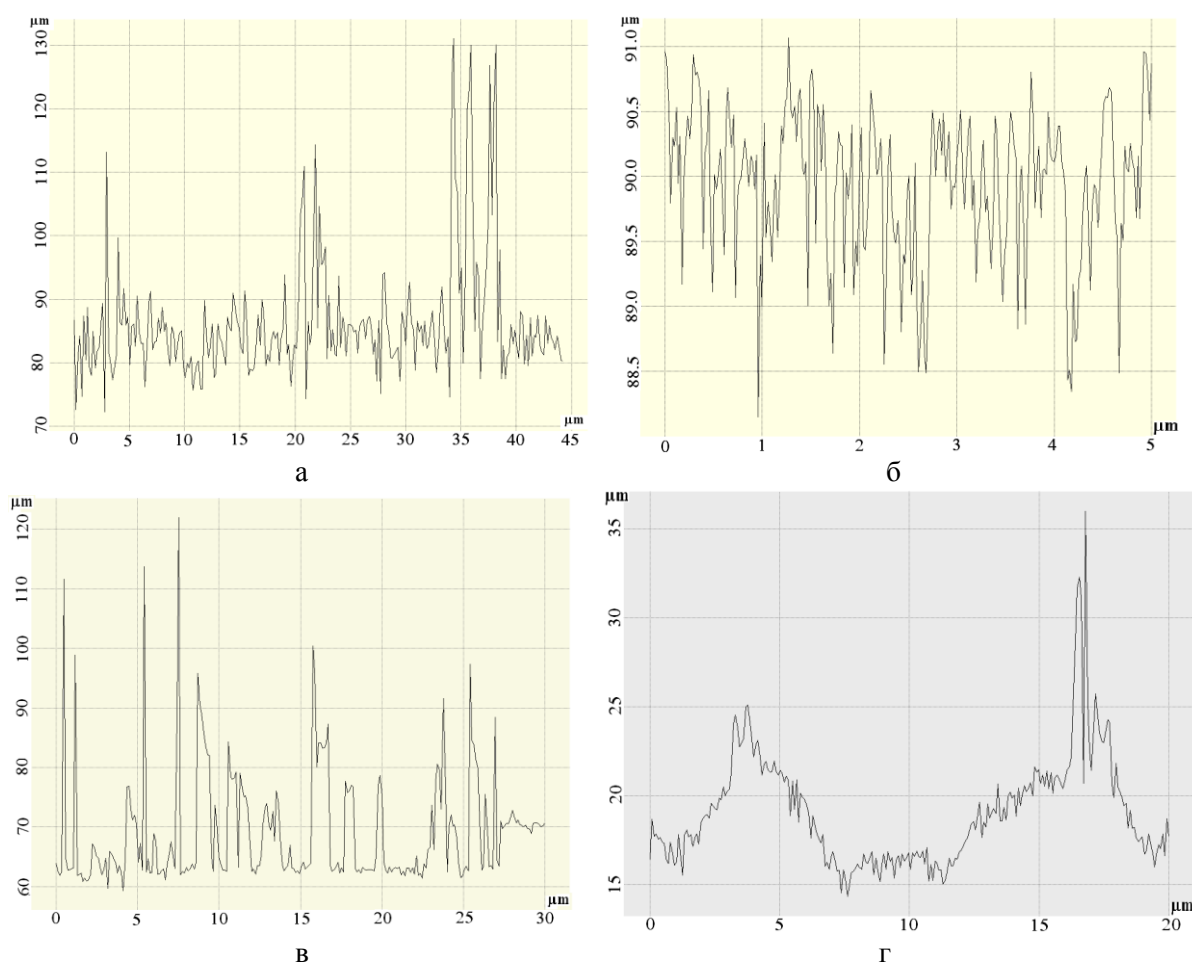


Рис. 1. Распределение по размерам агрегатов на поверхности (по данным АСМ): а – ПП исходный; б – ПП активированный по методике 1; в – ЛВ исходный; г – ЛВ активированный по методике 3

Fig. 1. The distribution on the sizes of aggregates on the surface (according to AFM): а – the original polypropylene, б – polypropylene activated by epy method 1; в – original Dacron; г – Dacron activated by the method 3

Так из рис. 1 видно, что химическая активация образцов приводит к изменению рельефа поверхности и гранулометрического состава. Поверхность неактивированных ПП пленок характеризуется наличием крупных пиков и впадин, вы-

сота отдельных агрегатов достигает $10\text{--}45\text{ мкм}$ при диаметре $0,8\text{--}2,0\text{ мкм}$ (рис. 1а). В результате химической активации полимера происходит сглаживание рельефа поверхности, которое отчетливо видно на рис. 1б, где высота отдельных агрегатов

достигает 1,0-2,5 мкм при диаметре 0,5-1,0 мкм. Для образцов, активированных по методике 2, наблюдается аналогичная картина, высота отдельных агрегатов достигает 1,5-2,5 мкм при диаметре 0,1-0,3 мкм.

Для лавсановых пленок наблюдается аналогичный эффект. Высота отдельных агрегатов достигает 18,0-60,0 мкм при диаметре 0,3-2,0 мкм (рис. 1в) и 4,0-15,0 мкм при диаметре 1,0-5,0 мкм (рис. 1г). Как видно, химически активированные образцы обладают более ровной структурой поверхности как в случае микрогеометрии, так и в случае распределения глобулярных структур.

Из рис. 1 видно, что подобный анализ особенно полезен при исследовании образцов с неоднородными свойствами. Также исследования показали, что образование глобулярных структур при жидкофазном травлении полимеров обусловлено наличием в материале областей с повышенным содержанием поперечных связей, что вполне согласуется с литературными данными [22]. Однако серьезных изменений прочностных характеристик материалов в ходе химической обработки не происходит (потеря массы полимера не превышает 2%).

Конечным результатом такого процесса будет локальная активация отдельных участков поверхности полимерных матриц с образованием химически активных неоднородно гидроксированных фрагментов, специфически связывающих молекулы порфирина и его металлокомплекса.

Посредством новых функциональных групп, образовавшихся на поверхности полимерных матриц, **P** и **CuP** из их растворов в хлороформе. Определение количества иммобилизованных соединений проводилось по электронным спектрам поглощения на полосах: **P** ($\lambda = 417$ нм, $\epsilon = 9,77 \cdot 10^4$ л/(моль·см)) и **CuP** ($\lambda = 407$ нм, $\epsilon = 8,76 \cdot 10^4$ л/(моль·см)).

По данным, полученным из ЭСП, было рассчитано количество иммобилизованных частиц **P** и **CuP** на поверхности полимерной матрицы (см. таблицу). Расчет поверхностной концентрации тетрапиррольных макрогетероциклов проводили по методике, приведенной в [23].

Как показали исследования, промывка образцов в хлороформе уменьшает интенсивность полос поглощения за счет удаления молекул, связанных с полимерной поверхностью слабыми силами физической адсорбции. Соотношение оптических плотностей полос поглощения в спектрах образцов после сорбции и после промывки изменяется в пределах 0,01-0,3 в зависимости от условий предварительной активации полимеров. На

основании полученных данных следует вывод, что иммобилизация **P** происходит в основном за счет физической адсорбции. В случае металлокомплекса наблюдается другая картина. Так как наиболее активным в реакционном плане центром в **CuP** является металл, то в первую очередь стоит ожидать реакции с его участием. Вероятно, иммобилизации **CuP** на химически активированную поверхность полимерной матрицы происходит по типу экстраординации [24]. В свою очередь, это предполагает ориентацию **CuP** параллельно поверхности полимерной матрицы.

Модифицированные материалы были протестированы на бактериостойкость по отношению к патогенной микрофлоре. Результаты данных исследований приведены в таблице.

Из таблицы видно, что модифицированные материалы обладают бактерицидными свойствами по отношению ко всем видам используемых патогенных микроорганизмов.

Как и ожидалось, условия предварительной активации полимерных матриц, и условия иммобилизации сильно сказываются на эффективности связывания порфиринов с их поверхностью. Из полученных данных видно, что поверхностная концентрация привитого медного комплекса возрастает в 10 раз относительно поверхностной концентрации лиганда. Также наблюдается зависимость поверхностной концентрации привитого макроцикла от структуры полимерного носителя (пленка или нетканый материал). Образцы, модифицированные медным комплексом, показывают вдвое большую бактерицидную активность, чем модифицированные лигандом. Однако можно отметить, что существенная зависимость бактерицидных свойств полученных материалов от поверхностной концентрации привитого МГЦ наблюдается до $\sim 7 \cdot 10^{-15}$ частиц/см².

Таким образом, в количественном отношении антибактериального вещества может оказаться настолько мало, что его отщепление никак не скажется на свойствах полимера-носителя, между тем его вполне достаточно для того, чтобы поражать патогенные микроорганизмы.

ВЫВОДЫ

Методом ИК МНПВО установлено, что химическая активация образцов приводит к изменению химической структуры приповерхностного слоя и образованию химически активных функциональных групп, посредством которых возможно присоединение порфирина и его металлокомплекса.

Свойства поверхностно модифицированных полимерных материалов*
 Table. Properties of surface-modified polymeric materials*

Материал	Методика активации	Условия иммобилизации	Условия испытаний	Поверхностная концентрация, частиц/см ² С·10 ⁻¹⁴	Диаметр** зоны подавления роста тест-культуры, мм			
					St.au.	E.c.	Vac.s.	Ps.ae.
3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфина								
НЛВ	3	20°C, 12 ч	А	2,87	12	13	12	12
			Б	0,06	10	10	10	11
НПП	2	20°C, 12 ч	А	1,05	12	11	11	11
			Б	0,04	10	10	10	10
		50°C, 4 ч	А	0,87	12	12	12	11
			Б	0,09	10	11	10	10
ЛВ	3	20°C, 12 ч	А	1,10	11	12	12	12
			Б	0	Рост под образцом			
ПП	1	20°C, 12 ч	А	1,46	12	11	11	12
			Б	0	Рост под образцом			
		50°C, 4 ч	А	1,35	12	11	11	11
			Б	0,06	10	10	10	10
	2	50°C, 4 ч	А	1,25	11	12	11	11
			Б	0,04	10	10	10	10
3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирилат меди								
НЛВ	3	20°C, 12 ч	А	8,68	21	22	22	21
			Б	5,81	19	18	18	18
		50°C, 4 ч	А	17,97	24	24	22	22
			Б	6,16	20	19	19	19
НПП	2	20°C, 12 ч	А	2,52	18	18	18	17
			Б	2,10	18	18	17	17
		50°C, 4 ч	А	2,86	19	19	18	18
			Б	2,51	18	18	18	18
ПП	1	20°C, 12 ч	А	1,75	17	16	17	16
			Б	0,15	14	12	14	14
		50°C, 4 ч	А	1,80	17	17	17	16
			Б	0,90	16	16	16	15
	2	20°C, 12 ч	А	1,53	17	17	16	16
			Б	0,14	14	12	14	14
50°C, 4 ч	А	2,52	18	18	18	18		
	Б	0,68	15	15	15	15		

Примечания: * Усредненные данные по 4 опытам, А – непосредственно после иммобилизации макрогетероцикла, Б – после отмычки образцов хлороформом. ** Здесь указывается в том числе и диаметр зоны, занимаемой полимерным образцом (~10 мм)

Notes: * the average data on 4 experiments, A - direct after immobilization of macroheterocycle, B - after cleaning by chloroform.

** Here diameter of the zone occupied by the polymer sample (~10 mm) is also indicated

Методом АСМ установлено, что происходит сглаживание рельефа поверхности химически активированных полимеров, высота агрегатов снижается ~ в 10 раз.

Исследован процесс иммобилизации 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирина и его медного комплекса на химически активированную поверхность полипропиленовых и лавсановых материалов. Выявлена зависимость поверхностной концентрации иммобилизованных соединений от условий предварительной активации полимеров.

По результатам проведенного микробиологического исследования установлено, что полученные материалы обладают выраженной антимикробной активностью.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (исследование рельефа активированных полимеров и химической природы активированной поверхности) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (микробиологические исследования).

ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М.: ИКЦ Академкнига. 2006. 400 с.
2. Вавилова С.Ю., Гарасько Е.В., Парфенюк В.И., Чуловская С.А. Полипропиленовое термозакрепленное полотно с фунгицидными свойствами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 87–90.
3. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Савинкин А.В., Осоккина О.А. Разработка технологии нетканых материалов с антимикробными и ароматическими свойствами. *Хим. волокна*. 2005. № 2. С. 24–26.
4. Chiellini E., Chiellini F., Cinelli P., Ivanova-Ilieva Biobased V. Biobased Polymeric Materials for Agriculture Applications. / Chapter in Biodegradable Polymers and Plastics. 2003. P. 185–210. DOI: 10.1007/978-1-4419-9240-6_13.
5. Akelah A. Polymeric Materials: Preparation and Properties. / Chapter in Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry. 2013. P. 1–61. DOI: 10.1007/978-1-4614-7061-8_1.
6. Gebelein C.G., Cheng T., Cosmetic Y.V. Cosmetic, Pharmaceutical and Medical Polymer Applications — the Same Players in Different Games. / Chapter in Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers. 1991. P. 1–7. DOI: 10.1007/978-1-4615-3858-5_1.
7. Biomedical Materials. Ed. by R. Narayan. Springer Science+Business Media LLC. 2009. 566 p. DOI 10.1007/978-0-387-84872-3.
8. Khanjanzadeh H., Pirayesh H. Long term hygroscopic characteristics of polypropylene based hybrid composites with and without organo-modified clay. *Eur. J. Wood Prod.* 2013. V. 71. P. 211–218. DOI 10.1007/s00107-012-0661-4.
9. Генис А.В. Тенденции развития мирового и российского рынка полиэтилентерефталата. *Пластические массы*. 2009. № 7. С. 8 – 17.
10. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. М.: Химии. 1969. 128 с.
11. Филмошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1988. 180 с.
12. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры. М.: Изд-во физ.-мат. литературы. 2006. 194 с.
13. Аверина Н.Г., Яронская Е.Б. Биосинтез тетрапирролов в растениях. Минск: Беларуская навука. 2012. 413 с.
14. Титов Д.В., Генинг М.Л., Цветков Ю.Е., Нифантьев Н.Э. Гликоконъюгаты порфиринов с углеводами: методы синтеза и биологическая активность. *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 6. С. 523–554.
15. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. 384 с.
16. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Колодина Е.А. Синтез, физико-химические и координационные свойства нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина. *ЖОХ*. 2012. Т. 82. № 3. С. 495–500.
17. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пимков И.В., Голубчиков О.А. Использование 5,10,15,20-тетраakis(4'-карбоксифенил)порфирина и его кобальтового комплекса для модификации поверхности полипропиленовых материалов, активированных различными химическими способами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 83–86.
18. Антонов Б.И., Борисова В.В., Волкова П.М. Лабораторные исследования в ветеринарии. Бактериальные инфекции: Справ. / Под ред. Б. И. Антонова. М.: Агропромиздат. 1986. 352 с.
19. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: ИЛ. 1963. 592 с.

REFERENCES

1. Shtilman M.I. The polymers of biomedical destination. M.: IKC Akademkniga. 2006. 400 p. (in Russian).
2. Vavilova S.Yu., Garas'ko E.V., Parphenyuk V.I., Chulovskaya S.A. Polypropylene thermo- fasten linen with fungicidal properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 87-90 (in Russian).
3. Gorchakova V.M., Izmaiylv B.A., Savinkin A.V., Osokina O.A. Development of technology of nonwovens with antimicrobial and aromatic properties. *Khim. Volokna*. 2005. N 2. P. 24–26 (in Russian).
4. Chiellini E., Chiellini F., Cinelli P., Ivanova-Ilieva Biobased V. Biobased Polymeric Materials for Agriculture Applications. / Chapter in Biodegradable Polymers and Plastics. 2003. P. 185–210. DOI: 10.1007/978-1-4419-9240-6_13.
5. Akelah A. Polymeric Materials: Preparation and Properties. / Chapter in Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry. 2013. P. 1–61. DOI: 10.1007/978-1-4614-7061-8_1.
6. Gebelein C.G., Cheng T., Cosmetic Y.V. Cosmetic, Pharmaceutical and Medical Polymer Applications — the Same Players in Different Games. / Chapter in Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers. 1991. P. 1–7. DOI: 10.1007/978-1-4615-3858-5_1.
7. Biomedical Materials. Ed. by R. Narayan. Springer Science+Business Media LLC. 2009. 566 p. DOI 10.1007/978-0-387-84872-3.
8. Khanjanzadeh H., Pirayesh H. Long term hygroscopic characteristics of polypropylene based hybrid composites with and without organo-modified clay. *Eur. J. Wood Prod.* 2013. V. 71. P. 211–218. DOI 10.1007/s00107-012-0661-4.
9. Genis A.V. Tendencies of development of world and Russian market of polyethylene terephthalate. *Plast. Massy*. 2009. N 7. P. 8-17 (in Russian).
10. Sirota A.G. The modification of structure and properties of polyolefins. M.: Khimya. 1969. 128 p. (in Russian).
11. Filimoshkin A.G., Voronin N.I. Chemical modification of polypropylene and its derivatives. Tomsk: Izd-vo Tom. Un-ta. 1988. 180 p. (in Russian).
12. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphirinopolymers. M.: Izd-vo fiz.-mat. literatury. 2006. 194 p. (in Russian).
13. Averina N.G., Yaronskaya E.B. Tetrapirroles biosynthesis in plants. Минск: Belaruskaya navuka. 2012. 413 p. (in Russian).
14. Titov D.V., Gening M.L., Tsvetkov Yu.E., Nifantiev N.E. Glycoconjugates of porphyrins with carbohydrates: Methods of synthesis and biological activity. *Usp. Khimii*. 2014. V. 83. N 6. P. 523–554. DOI: 10.1070/RC2014v083n06ABEH004426. (in Russian).
15. Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application. Ed. by N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. 384 p. (in Russian).
16. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Kolodina E.A. Synthesis, physicochemical and coordination properties of 5,15-phenyltetramethyltetraethylporphyrin nitro derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 3. P. 488–493. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
17. Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Pimkov I.V., Golubchikov O.A. Use 5,10,15,20-tetrakis(4'-carboxyphenyl)porphyrin and it a cobalt complex for modification of surface of polypropylene materials, activated by various chemical ways. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 11. P. 83–86 (in Russian).
18. Antonov B.I., Borisova V.V., Volkova P.M. Laboratory studies in veterinary medicine. Bacterial infection. Reference-book. Ed. by B.I. Antonov. M.: Agropromizdat. 1986. 352 p. (in Russian).

20. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. / Пер. с англ. под ред. А.А.Мальцева. М.: Мир. 1965. 216 с.
21. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: Справ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. 656 с.
22. **Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.** Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия. 1988. 192 с.
23. **Горнухина О.В., Агеева Т.А., Голубчиков О.А.** Иммобилизация порфиринов на поверхности полипропиленовых пленок, модифицированных акриловой кислотой. *ЖОХ*. 2009. Т. 79. № 5. С. 832–837.
24. **Березин Б.Д.** Координационные свойства порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с.
19. **Bellamy L.J.** The infra-red spectra of complex molecules. London: Methuen & Co. Ltd. New York: John Wiley & Sons, Inc.
20. **Nakanishi K.** Infrared Absorption Spectroscopy. Tokyo: Nakokodo, Holden-Day. 1964. 223 p.
21. **Kuptsov A.H., Zhizhin, G.N.** Fourier-Raman spectra and infrared absorption of polymers: reference-book M.: FIZMATLIT. 2001. 656 p. (in Russian).
22. **Povstugar V.I., Kodolov V.I., Mikhaylova S.S.** The structure and surface properties of polymeric materials. M: Khimiya. 1988. 192 p. (in Russian).
23. **Gornukhina O.V., Ageeva T.A., Golubchikov O.A.** Immobilization of porphyrins on the surface of polypropylene films modified with acrylic acid. *Rus. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. N 5. P. 1004–1009. DOI:10.1134/S1070363209050247.
24. **Berezin B.D.** Coordination properties of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 30.06.2016

Принята к опубликованию 05.09.2016

Received 30.06.2016

Accepted 05.09.2016