ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2019, том 55, № 6, с. 588–592

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.26:661.183:615.47.014.47:615.281.9

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ФОРМОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. Л. Г. Пьянова[1, 2, *, **], М. С. Дроздецкая[1], А. В. Лавренов[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Омский государственный технический университет", ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

**e-mail: medugli@rambler.ru*

***e-mail: medugli@ihcp.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.
После доработки 05.06.2019 г.
Принята к публикации 10.06.2019 г.

С целью создания новых сорбционных материалов с биоспецифическими свойствами для применения в медицине (акушерстве и гинекологии) предложена методика химического модифицирования формованного углеродного сорбента молочной кислотой путем поликонденсации на его поверхности без использования катализаторов. Полноту протекания процесса поликонденсации молочной кислоты на формованном углеродном сорбенте контролировали с использованием физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции азота, термического анализа). Определяющий фактор полноты протекания процесса модифицирования – количество нанесенного модификатора (олигомера молочной кислоты), которое устанавливали по результатам термогравиметрического анализа образцов. По результатам проведенных исследований выбраны оптимальные условия пропитки и термообработки формованного углеродного сорбента, при которых количество нанесенного модификатора максимальное и составляет 7.2–10.5 мас. %. Изучен элементный состав и содержание поверхностных функциональных групп двух наиболее перспективных образцов модифицированных формованных углеродных сорбентов. Данные модифицированные образцы представляют интерес для дальнейших исследований и изучения их адсорбционных свойств.

Ключевые слова: углеродные материалы, формованный сорбент, молочная кислота, модифицирование, поликонденсация, физико-химические свойства

DOI: 10.1134/S0044185619060251

ВВЕДЕНИЕ

Гранулированные, порошкообразные, тканевые сорбционные материалы широко используются в сорбционной терапии [1–6]. Но применение таких изделий в гинекологии, акушерстве часто становится проблемой, т.к. для более удобного применения в клинической практике сыпучие или гранулированные сорбенты требуется помещать в особые контейнеры, а тканевые материалы специальным образом складывать или сворачивать. Такая подготовка материалов отрицательно влияет на их адсорбционные свойства и на эффективность лечения в целом. Поэтому создание новых сорбционных аппликационных материалов для применения в медицине, в частности в гинекологии, является актуальным направлением исследования.

В результате совместной работы ученых ИППУ СО РАН и Омского государственного медицинского университета были разработаны, получены, испытаны и зарегистрированы в Министерстве здравоохранения РФ новые медицинские изделия – формованные углеродные сорбенты для лечения и профилактики гнойно-септических осложнений в акушерстве и гинекологии. Это формованный сорбент ВНИИТУ-1 (регистрационное удостоверение № РЗН 2015/2967) и формованный сорбент ВНИИТУ-1 ПВП (регистрационное удостоверение № РЗН 2015/2967) (рис. 1).

В настоящее время в институте продолжаются научно-исследовательские работы по созданию модифицированных формованных изделий со специфическими свойствами: кроме детоксикационных свойств изделия проявляют антибактериальные, антимикотические и др. Одним из перспективных модификаторов формованного сорбента является молочная кислота (МК, 90.08 г/моль,

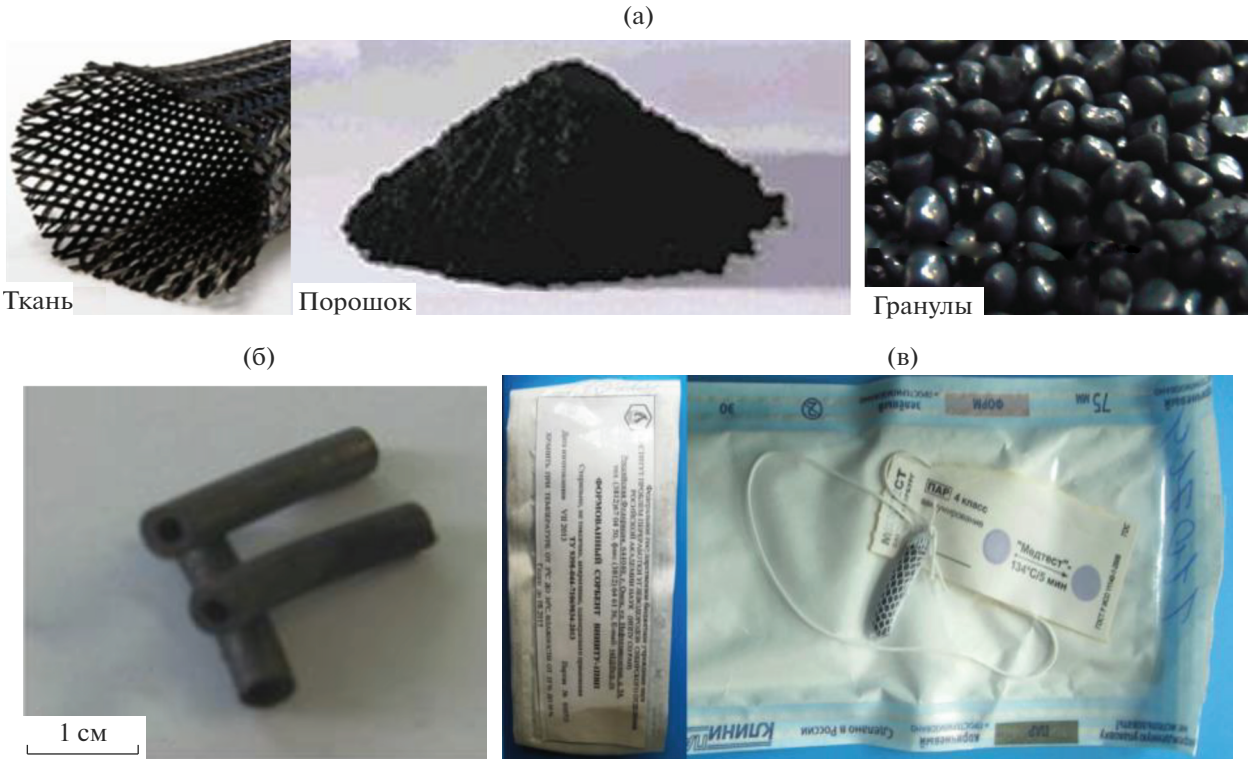

Рис. 1. Вид углеродных сорбционных материалов: (а) традиционные углеродные сорбенты; (б) формованный сорбент ВНИИТУ-1ПВП; (в) формованный сорбент ВНИИТУ-1ПВП в виде готовой продукции.

5.2 × 3.8 Å) – α-гидроксикислота с биологически активными свойствами, имеет в своей структуре карбоксильную и гидроксильную функциональные группы [7–9]. Молочная кислота и ее биоразлагаемые олиго- и полимеры разрешены к применению в медицине и используются в косметологии, хирургии, гинекологии: кислотный пилинг, антибактериальные средства, пролонгированная доставка лекарственных средств, шовные нити, имплантаты и др. [8–13]. Она является основным продуктом жизнедеятельности полезных микроорганизмов – лактобактерий (палочки Додерлейна), входящих в состав вагинального микробиоценоза. Это обеспечивает необходимую кислую среду слизистых органов репродуктивной системы [7, 12, 13].

Цель данной работы – изучение процесса модифицирования формованного углеродного сорбента молочной кислотой физико-химическими методами исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

Объект исследования – формованный сорбент в виде цилиндра длиной 15–25 мм, диаметром 3 мм с одним внутренним каналом, характеризующийся мезопористой структурой и следующими характеристиками: удельная площадь поверхности 413 ± 10 м^2/г, содержание углерода не менее 99.5%, зольность не более 0.30%, прочность на раздавливание не менее 20 кгс/см^2 (ТУ 9398-043-71069834-2013).

Модификатор – молочная кислота (80%-ный раствор, МОСРЕАКТИВ, Россия).

Контроль процесса модифицирования формованного углеродного сорбента проводили с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США) и термического анализа (прибор DTG-60H, SHIMADZU, Япония). Состав и содержание функциональных групп исследуемых образцов изучали с помощью ИК спектроскопии (спектрометр NICOLET-5700, Thermo Fisher Scientific, США) и CHNOS-анализа в объеме материала (анализатор Vario EL Cube, Elementar, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка методики модифицирования формованного сорбента молочной кислотой

При постановке методики за основу процесса были взяты разработанные в Институте способы получения гранулированных углеродных сорбентов, модифицированных олигомерами гидроксикислот [14]. Модифицирование формованного сорбента проводили путем поликонденсации молочной

Таблица 1. Условия модифицирования и физико-химические характеристики формованных углеродных сорбентов

Образец*	Концентрация кислоты, %	Время пропитки, ч	Суммарное время термообработки, ч	Удельная поверхность по адсорбции азота, $м^2/г$	Количество нанесенного модификатора по данным термического анализа, мас. %
ФС-Н	–	–	–	413	–
ФМ80-1	80	4	24	135	3.2
ФМ80-2	80	8	24	69	7.3
ФМ80-3	80	24	12	68	9.1
ФМ80-4	**80**	**24**	**24**	**67**	**10.5**
ФМ40-5	40	4	24	281	2.6
ФМ40-6	40	**8**	**24**	**191**	**7.2**
ФМ40-7	40	24	24	250	1.9

*ФС-Н – исходный формованный углеродный сорбент; ФМ80-1,2,3,4 – формованный углеродный сорбент, пропитанный 80% раствором молочной кислоты при времени пропитки 4, 8, 24 ч с последующей термообработкой в течение 12–24 ч; ФМ40-5,6,7 – формованный углеродный сорбент, пропитанный 40% раствором молочной кислоты при времени пропитки 4, 8, 24 ч с последующей термообработкой в течение 24 ч.

кислоты без использования катализаторов. Известно, что данным способом можно получить только олигомеры молочной кислоты невысокой молекулярной массы [8, 9, 15].

Разработка методики модифицирования включала выбор оптимальных условий пропитки и термообработки формованного сорбента (образец ФС-Н). При этом определяющим фактором полноты протекания процесса модифицирования является количество нанесенного модификатора – олигомера молочной кислоты. Пропитку формованного сорбента осуществляли при 20–23°С на воздухе в статических условиях 40 и 80%-ным водным раствором молочной кислоты (МК) при соотношении сорбент : раствор МК 1 : 2 по объему в течение 4–24 ч. Затем проводили термообработку формованных образцов в течение 12–24 ч на песчаной бане (130–150°С) и в трубчатой печи (170°С) в инертной среде (аргон) в присутствии цеолита в качестве осушителя. Условия модифицирования и физико-химические характеристики полученных образцов представлены в табл. 1.

Термический анализ полученных образцов показал, что на кривых дифференциально-термического анализа модифицированных формованных сорбентов присутствует один экзотермический пик в области 300–400°С с максимумом при 350°С, обусловленный окислительной деструкцией нанесенного олигомера молочной кислоты. В данном интервале температур на кривой термогравиметрического анализа для каждого образца в зависимости от условия его получения наблюдается потеря массы, что соответствует количеству нанесенного модификатора. При этом пиков, соответствующих исходным продуктам реакции, в том числе низкомолекулярным димерам, тримерам, не обнаружено. Полученные данные термического анализа подтверждают протекание реакции поликонденсации при выбранных параметрах синтеза без применения катализатора.

По данным низкотемпературной адсорбции азота и термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) установлено, что при пропитке исходного формованного сорбента ФС-Н 80%-ным раствором молочной кислоты с увеличением продолжительности пропитки от 4 до 24 ч закономерно снижается его удельная площадь поверхности от 413 до 67 $м^2/г$ и увеличивается количество нанесенного модификатора от 3.2 до 10.5 мас. % (табл. 1). При этом на примере синтезированных образцов ФМ80-3 и ФМ80-4 показано, что увеличение продолжительности термообработки в трубчатой печи при 170°С от 12 до 24 ч приводит к увеличению нанесенного олигомера молочной кислоты – на 1.4 мас. % (табл. 1). В связи с этим общая продолжительность термообработки формованного сорбента должна быть не менее 24 ч, т.к. это обеспечивает максимальное нанесение модификатора в данных условиях синтеза. Таким образом, при использовании 80%-ной молочной кислоты для дальнейших физико-химических и медико-биологических исследований был выбран образец ФМ80-4: продолжительность пропитки и термообработки составляет по 24 ч.

В случае использования 40%-ной молочной кислоты на стадии пропитки при увеличении

Таблица 2. Элементный состав формованных углеродных сорбентов

Образец	Среднее весовое содержание элемента, мас. %			
	C	O	H	S
ФС-Н	98.46 ± 0.26	0.96 ± 0.07	0.27 ± 0.08	0.22 ± 0.08
ФМ40-6	94.01 ± 0.11	4.48 ± 0.14	0.55 ± 0.01	0.14 ± 0.03
ФМ80-4	92.24 ± 0.05	5.87 ± 0.16	0.70 ± 0.01	0.15 ± 0.04

продолжительности от 4 до 8 ч удельная площадь поверхности формованного сорбента ФС-Н снижается от 413 до 281 м^2/г, а количество нанесенного модификатора возрастает от 2.6 до 7.2 мас. %. При дальнейшем увеличении времени пропитки от 8 до 24 ч наблюдается обратная зависимость: увеличивается площадь поверхности материала от 191 до 250 м^2/г и снижается количество олигомера МК от 7.2 до 1.9 мас. %. Вероятно, в данном случае при более длительном времени пропитки происходит частичная десорбция модификатора с поверхности сорбента в раствор. Поэтому необходимая продолжительность пропитки формованного сорбента 40%-ной МК составляет 8 ч, общая продолжительность многостадийной термообработки – 24 ч. Образец ФМ40-6 (количество нанесенного олигомера – 7.2 мас. %) был выбран для дальнейших исследований.

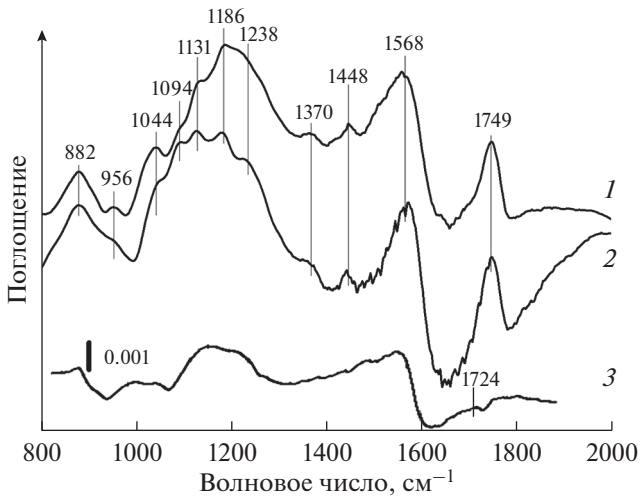

Рис. 2. ИК спектры формованных углеродных сорбентов: образец *1* – формованный сорбент, пропитанный 80%-ным раствором МК с последующей поликонденсацией (ФМ80-4); образец *2* – формованный сорбент, пропитанный 40%-ным раствором МК с последующей поликонденсацией (ФМ40-6); образец *3* – формованный сорбент до модифицирования (ФС-Н).

Исследование элементного состава и содержания поверхностных функциональных групп модифицированных формованных углеродных сорбентов

Изучен элементный состав в объеме материалов двух наиболее перспективных образцов модифицированных формованных сорбентов ФМ40-6 и ФМ80-4, для которых количество нанесенного модификатора максимальное и составляет 7.2–10.5 мас. % (табл. 2).

Анализ показал, что при модифицировании формованного сорбента 40 и 80%-ной молочной кислотой с последующей поликонденсацией в составе полученных образцов в 6 раз возрастает содержание кислорода (от 0.96 до 5.87 мас. %), в 2.6 раза – содержание водорода (от 0.27 до 0.70 мас. %).

Методом инфракрасной спектроскопии определен качественный состав функциональных групп на поверхности модифицированных формованных сорбентов (рис. 2).

Установлено, что модифицирование формованного сорбента олигомером молочной кислоты по разработанной методике приводит к существенным изменениям в ИК спектрах. В ИК спектре модифицированных формованных сорбентов ФМ40-6 и ФМ80-4 (рис. 2) проявляются полосы поглощения (п. п.), характерные для валентных колебаний связей C=C в ароматическом кольце сопряженных систем (область 1550–1590 см$^{-1}$), C–O в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 см$^{-1}$), C–O в лактонах и эфирах фенола (область 1200–1230 см$^{-1}$). Кроме того наблюдается интенсивная п.п. в области 1700–1750 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи C=O в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах (функциональные группы модификатора). По сравнению с исходным сорбентом п.п. смещена в сторону более высокого волнового числа (от 1724 до 1749 см$^{-1}$).

Дополнительно в ИК спектрах регистрировали п. п., соответствующие, вероятно, деформационным колебаниям C–H в CH_2 группах (область 1410–1480 см$^{-1}$) и CH группах (область 1350–1380 см$^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При разработке новых модифицированных материалов одним из основных этапов является исследование полноты протекания процесса модифицирования и выбор оптимальных условий синтеза с использованием современных физико-химических методов анализа (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, инфракрасная спектроскопия и др.). На основе полученных результатов было установлено, что модифицированные образцы формованного углеродного сорбента ФМ40-6 и ФМ80-4 представляют наибольший интерес для проведения дальнейших физико-химических исследований и изучения их адсорбционных свойств в модельных условиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИППУ СО РАН О.Н. Баклановой за предоставление образцов формованного сорбента, А.Б. Арбузову за проведение исследований образцов методом ИК спектроскопии, Н.В. Антоничевой за выполнение термического анализа, О.В. Кроль за проведение элементного анализа образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлению пункт программы 45 “Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов”, тема № V.45.2.8 “Научные и технологические основы создания новых материалов на основе наноглобулярного углерода для наноиндустрии и медицины” (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров Е.В., Корнюшенков Е.А., Кисилевский М.В., Анисимова Н.Ю.* // РВЖ. МДЖ. 2015. № 1. С. 40–42.
2. *Химкина Л., Пантелеева Г., Копытова Т.* // Врач. 2010. № 1. С. 38–40.
3. *Филиппова В.А., Лысенкова А.В., Игнатенко В.А., Довнар А.К.* // Проблемы здоровья и медицины. 2016. Т. 47. № 1. С. 41–46.
4. *Бурмистров В.А., Рачковская Л.Н., Любарский М.С., Бородин Ю.И., Коненков В.И.* // Матер. конф. “Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины”. Новосибирск. 2007. Ч. 2. С. 23–36.
5. *Постников П.С., Кутонова К.В., Мазин В.И., Штейнле А.В.* // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2010. № 5(75). С. 189–191.
6. *Рачковская Л.Н., Попова Т.В., Котлярова А.А.* // Евразийский союз ученых. Фармацевтические науки. 2015. Т. 8. № 17. С. 65–67.
7. *Мещерякова О.В., Чурова М.В., Немова Н.Н.* // Современные проблемы физиологии и биохимии водных организмов. Т. 1. Экологические физиология и биохимия водных организмов: сборник научных статей. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2010. С. 163–171.
8. *Garlotta D.* // J. Polym. Environ. 2001. V. 9. № 2. P. 64–65.
9. *Burgos N., Tolaguera D., Jime’nez S.F.A.* // J. Polym. Environ. 2014. V. 22. P. 227–235.
10. *Волков А.В.* // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2005. № 2. С. 43–45.
11. *Stevanovic´ M., Bracko I., Milenkovic M.* // Acta Biomaterialia. 2014. V. 10. P. 151–162.
12. *Шаховцева Н.Е.* // Новости медицины и фармации. 2010. Вып. 347. С. 26.
13. *Кира Е.Ф., Молчанов О.Л., Семенова К.Е.* // Акушерство и гинекология. 2014. № 12. С. 31–36.
14. Пат. 2655301 Российская Федерация, МПК A61K31/191, A61K33/44, B01J20/20, A61P31/04, A61P31/10. Углеродный сорбент с биоспецифическими свойствами и способ его получения / Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Седанова А.В., Дроздецкая М.С. (Делягина); патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Опубл. 24.05.2018, Бюл. № 15. 13 с.
15. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications / Edited by Auras R.A., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2010. 528 p.