

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.26:661.183:615.47.014.47:615.281.9

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ

© 2020 г. Л. Г. Пьянова¹, *, **, А. В. Лавренов¹, Н. В. Корниенко¹, Д. Н. Огурцова¹

¹Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук” (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН), Омск, Россия

*e-mail: medugli@rambler.ru

**e-mail: medugli@ihcp.ru

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 15.11.2019 г.

Проведен синтез углеродного сорбента, модифицированного молочной и гликолевой кислотами с применением вакуумного ротационного испарителя. Оптимизированы параметры процесса модифицирования углеродного сорбента: продолжительность синтеза, температура поликонденсации, расход модификатора. Исследованы физико-химические свойства исходного и модифицированного сорбентов до и после оптимизации синтеза. Проведены микробиологические исследования, по определению биоспецифических свойств углеродных сорбентов.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, гликолевая кислота, молочная кислота, модифицирование, поликонденсация, физико-химические свойства, биоспецифические свойства

DOI: 10.31857/S0044185620060182

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из актуальных направлений разработки новых углеродных материалов медицинского назначения остается модифицирование их поверхности веществами с биоспецифическими свойствами. В качестве модификаторов, отвечающих всем требованиям медицины широкое распространения получили полимеры, белки, аминокислоты, гидроксикислоты и т.д. [1–4]. Сочетание таких характеристик как биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность, растворимость в биологических средах, антибактериальные, противогрибковые, антиоксидантные свойства обеспечили благоприятные условия для биомедицинского применения олиго- и полимеров гидроксикислот (молочной и гликолевой) [5–8].

Существующие методики синтеза олигомеров гидроксикислот имеют ряд ограничений и недостатков. Синтез олигомеров часто ведут в присутствии катализаторов (металлы и их оксиды), что является неприемлемым для получения олигомеров медицинского назначения. Процесс получения олигомеров гидроксикислот – многостадийный (концентрирование растворов кислот, поликонденсация, стадии очистки полученного олигомера) и энергозатратный. Это приводит к невысокому выходу продукта и большим расхо-

дам реактивов. Существенным недостатком прямого синтеза олигомеров из раствора гидроксикислот на стадии их концентрирования являются трудности удаления из реакционной массы воды, присутствие которой оказывает негативное влияние на молекулярную массу полимера, существенно снижая ее [9–13].

В последние годы для получения олигомеров молочной и гликолевой кислот широко применяют вакуумные ротационные испарители различных моделей, что позволяет исключить недостатки синтеза олигомеров. Использование данного оборудования позволяет интенсифицировать процессы массо- и теплообмена в реакционной среде. Возможность проведения одновременно процесса концентрирования растворов гидроксикислот (отгонка воды) с поликонденсацией способствует сокращению продолжительности синтеза. Вращение реакционной колбы оказывает влияние на процесс олигомеризации гидроксикислот и способствует увеличению выхода продукта. Регулирование скорости перемешивания реакционной массы (постепенное уменьшение скорости вращения до минимальной по мере увеличения вязкости реакционной массы), так же позволяет сократить время процесса и расход реактивов [14–19].

Цель данной работы – оптимизация параметров синтеза углеродных сорбентов, модифициро-

Таблица 1. Параметры процесса модифицирования и физико-химические характеристики углеродных сорбентов

Образец*	Концентрация кислоты, %	Время синтеза, ч	Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Количество нанесенного модификатора по данным термического анализа, мас. %
УС	—	—	345	—
УС-МК	50	50	29	30
УС-ГК	50	31	205	11
УС-МК-О	50	28	33	17
УС-ГК-О	25	28	55	13

* УС – исходный углеродный сорбент; УС-МК, УС-ГК – модифицированные углеродные сорбенты до оптимизации параметров процесса модифицирования; УС-МК-О, УС-ГК-О – модифицированные углеродные сорбенты после оптимизации параметров процесса модифицирования.

ванных молочной и гликолевой кислотами с применением вакуумного ротационного испарителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

Объект исследования – гранулированный углеродный сорбент (УС), характеризующийся мезопористой структурой, удельной поверхностью 300–400 м²/г и преобладающим размером гранул 0.50 мм. В качестве модификаторов использовали молочную (80%-ный раствор, МОСРЕАКТИВ, Россия) и гликолевую (99 мас. %, “Merk Schuchardt OHG”, Германия) кислоты.

Методами низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США) и термического анализа (термоанализатор DTG-60H, SHIMADZU, Япония) осуществлялся контроль процесса модифицирования углеродного сорбента и определение количества нанесенного модификатора. Качественный состав поверхностных функциональных групп, исследуемых образцов изучали с помощью ИК спектроскопии (спектрометр IRPrestige-21, SHIMADZU, Япония). Медико-биологическую оценку биоспецифических свойств проводили с применением метода секторных посевов (метод Голда) для количественного учета роста микроорганизмов после контакта с исходным и модифицированными углеродными сорбентами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация параметров модифицирования углеродного сорбента гидроксикислотами

В ЦНХТ ИК СО РАН разработаны методики модифицирования углеродного сорбента молочной и гликолевой кислотами [20–24]. Разработанные методы синтеза позволяют получить модифицированные углеродные сорбенты, проявля-

ющие биоспецифические свойства с заданными физико-химическими характеристиками. Процесс получения модифицированных сорбентов включает в себя стадию пропитки раствором гидроксикислоты оптимальной концентрации, поликонденсацию без использования катализаторов и термообработку в инертной среде. Продолжительность процесса получения углеродного сорбента, модифицированного молочной кислотой составляет 50 ч, модифицированного гликолевой кислотой 31 ч. Анализ литературных данных показал, что использование вакуумного ротационного испарителя для поликонденсации гидроксикислот, позволяет оптимизировать параметры синтеза: сократить продолжительность процесса, увеличить выход продуктов, снизить расход реактивов [14–19].

Поликонденсацию гидроксикислот проводили на ротационном (ротаторном) испарителе RV 05 basic 1-B (IKA, Германия) с химической вакуумной системой MZ 2C (Vacuubrand, Германия). Процесс модифицирования гранулированного углеродного сорбента молочной кислотой проходил в три стадии. Первая стадия заключалась в пропитке сорбента 50% раствором молочной кислоты в течении 24 ч в статических условиях. Вторая стадия – поликонденсация при установленном вакууме в 16–18 мм рт. ст. при температуре $130 \pm 5^\circ\text{C}$ в течении 2 ч с постепенным снижением скорости вращения колбы с 260 до 50 об./мин. Третья стадия – термообработка образца с использованием трубчатой печи в инертной среде (аргон) в течении 2 ч при температуре $170 \pm 5^\circ\text{C}$.

Методика модифицирования гранулированного углеродного сорбента гликолевой кислотой осуществлялась в две стадии. Первая стадия – пропитка сорбента 25% раствором гликолевой кислоты в течении 24 ч в статических условиях. Вторая стадия – поликонденсация при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ в течении 4 ч с постепенным сниже-

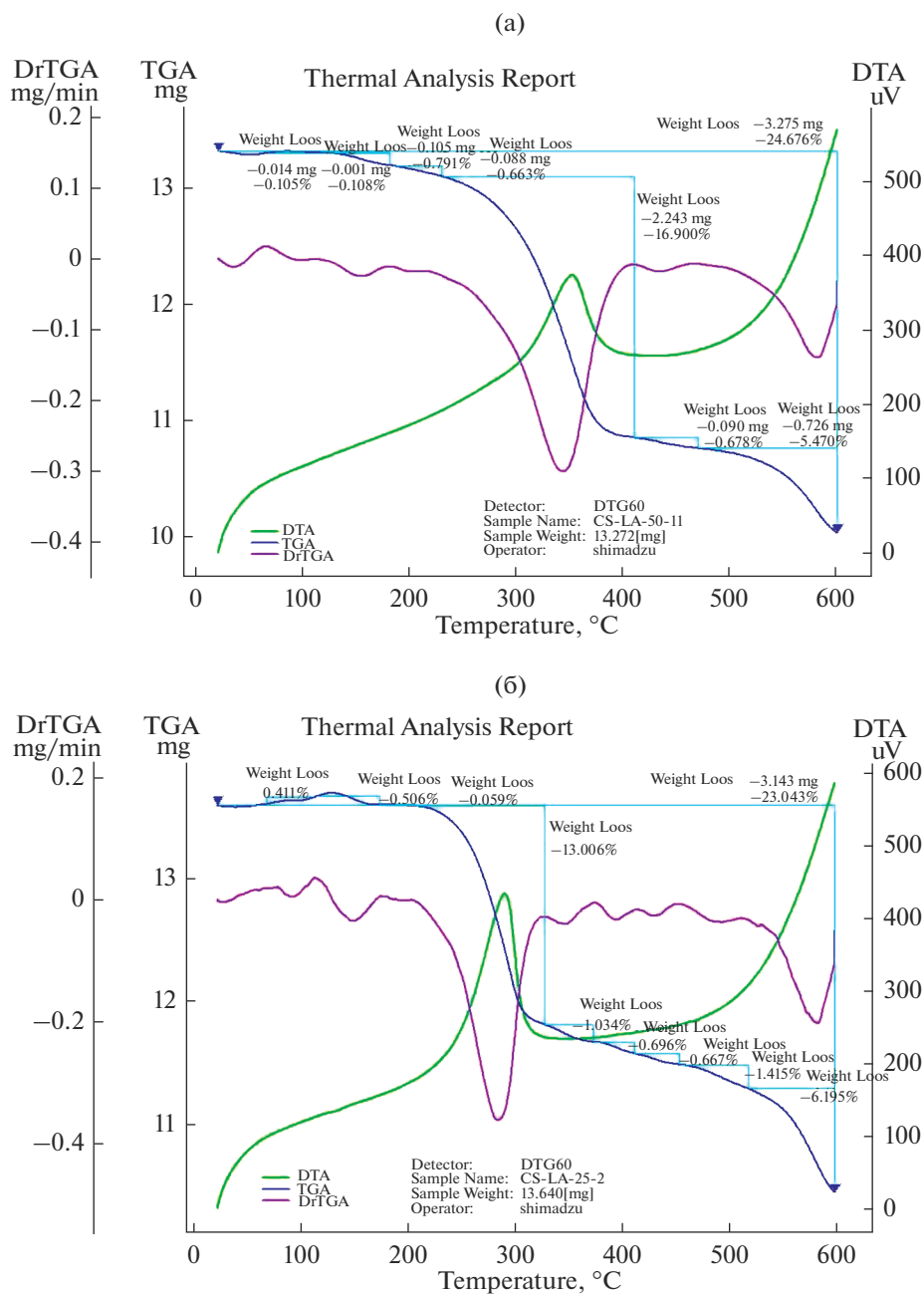


Рис. 1. Термограммы углеродных сорбентов, модифицированных молочной (а) и гликолевой (б) кислотами.

нием скорости вращения колбы с 260 до 50 об./мин и установленном вакууме в 16–18 мм рт. ст.

Комплексом физико-химических методов изучены свойства исходного и модифицированных углеродных сорбентов до и после оптимизации параметров процесса модифицирования (табл. 1).

На рис. 1 представлены термограммы модифицированных гидроксикислотами углеродных сорбентов.

На дифференциально-термических кривых (DTA) термограммах модифицированных образ-

цов наблюдаются однородные и равномерные экзотермические пики в области температур 280–300°C, характеризующие потерю нанесенных олигомеров гликолевой кислоты и в области температур 300–400°C, характеризующие потерю нанесенных олигомеров молочной кислоты, что согласуется с литературными данными [25, 26].

Установлено, что при оптимизации параметров модифицирования углеродного сорбента молочной кислотой, полученный образец характеризуется удельной поверхностью 33 м²/г, количе-

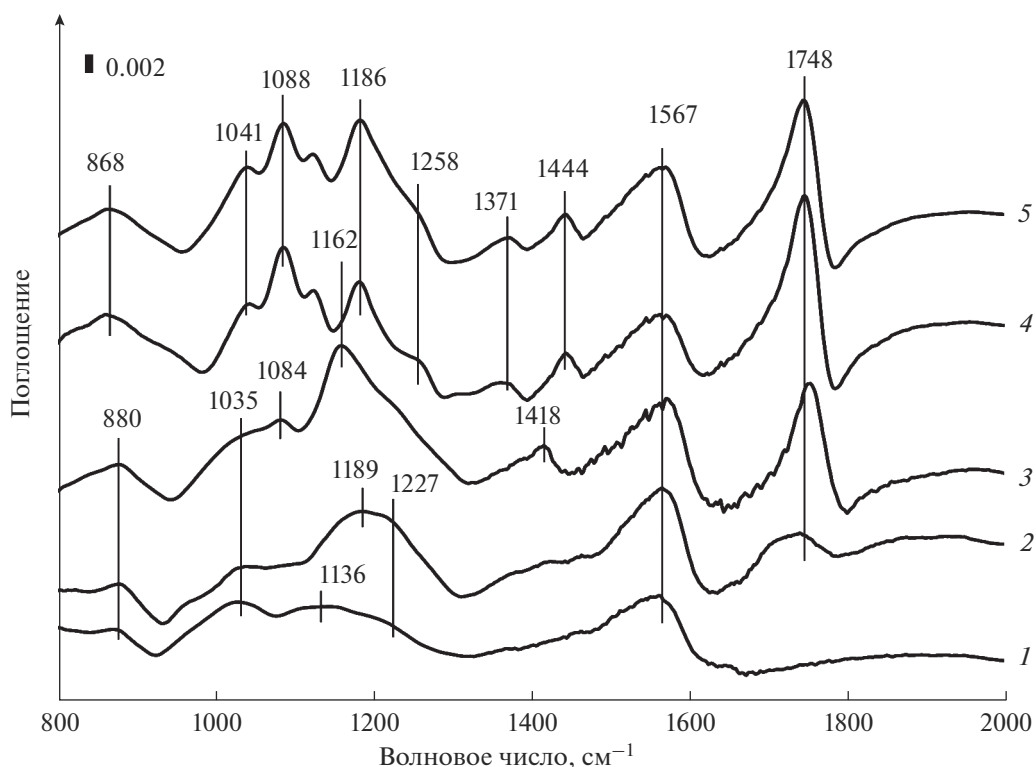


Рис. 2. ИК спектры углеродных сорбентов: 1 – УС; 2 – УС-ГК; 3 – УС-ГК-О; 4 – УС-МК; 5 – УС-МК-О.

ство нанесенного модификатора по данным термического анализа составило 17 мас. %. Уменьшение количества нанесенного модификатора в 1.8 раза по сравнению с образцом, полученным до оптимизации (30 мас. %) можно связать с сокращением продолжительности синтеза в 1.8 раза. Незначительное увеличение удельной площади поверхности при этом (с 29 до 33 м²/г) связано с более равномерным распределением меньшего количества модификатора на поверхности углеродного сорбента за счет эффективного перемешивания. В процессе модифицирования углеродного сорбента гликолевой кислотой получен образец с удельной поверхностью 55 м²/г и количеством нанесенного модификатора 13 мас. %. Снижение значения удельной площади поверхности модифицированного образца с 205 м²/г (до оптимизации синтеза) до 55 м²/г можно объяснить более равномерным и полным закрытием поверхности углеродного сорбента за счет интенсификации процесса (перемешивание).

Использование вакуумного ротационного испарителя позволило сократить время синтеза модифицированного молочной кислотой образца в 1.8 раза (с 50 до 28 ч). Оптимизация условий модифицирования углеродного сорбента гликолевой кислотой позволила снизить продолжительность процесса на 3 ч, сократить расход исходного модификатора в два раза и исключить из

технологической схемы стадию термообработки образца в инертной среде.

Исследование качественного состава поверхностных функциональных групп исходного и модифицированных углеродных сорбентов

Методом инфракрасной спектроскопии определен качественный состав функциональных групп на поверхности исходного и модифицированных формованных сорбентов до и после оптимизации параметров синтеза (рис. 2).

В ИК спектре исходного углеродного сорбента (рис. 2, спектр 1) присутствуют полосы поглощения (п.п.), характерные для колебания связей С=C в ароматическом кольце сопряженных систем (область 1550–1590 см⁻¹), С–О в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 см⁻¹), а также С–О в лактонах и эфирах фенола (область 1200–1230 см⁻¹). В процессе модифицирования углеродного сорбента молочной и гликолевыми кислотами (рис. 2, спектры 2–5) появляются п.п., относящихся к валентным колебаниям связей С=О (область 1700–1800 см⁻¹), и существенному увеличению интенсивностей п.п. соответствующих валентным колебаниям связей С–О в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 см⁻¹), появлению п.п., соответствующих, вероятно, деформационным колебаниям С–Н в

Таблица 2. Результаты медико-биологической оценки биоспецифических свойств исследуемых углеродных сорбентов

Тест-культуры/ Время контакта, ч	0	3	6	24	48
УС					
<i>Staphylococcus aureus</i>	Рост 10^6	Рост 10^5	Рост 10^2	Роста нет	Роста нет
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Рост 10^6	Рост 10^3	Рост 10^2	Роста нет	Роста нет
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Рост 10^6	Рост 10^4	Рост 10^4	Роста нет	Роста нет
<i>Escherichia coli</i>	Рост 10^6	Рост 10^3	Рост 10^3	Роста нет	Роста нет
Смесь <i>Candida albicans</i> / <i>Escherichia coli</i>	Рост 10^6	Рост 10^2 /Рост 10^2	Рост 10^2 /Рост 10^2	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет
УС-МК-О					
<i>Staphylococcus aureus</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
<i>Escherichia coli</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
Смесь <i>Candida albicans</i> / <i>Escherichia coli</i>	Рост 10^6	10^2 /Роста нет	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет
УС-ГК-О					
<i>Staphylococcus aureus</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
<i>Escherichia coli</i>	Рост 10^6	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
Смесь <i>Candida albicans</i> / <i>Escherichia coli</i>	Рост 10^6	Рост 10^3 /Роста нет	Рост 10^2 /Роста нет	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет

СН₂ группах (область 1410–1480 см⁻¹) и СН группах (область 1350–1380 см⁻¹).

По данным ИК спектроскопии качественный состав поверхностных функциональных групп, модифицированных молочной и гликолевой кислотами углеродных сорбентов, полученных до и после оптимизации параметров синтеза не изменяется.

*Микробиологические исследования,
по медико-биологической оценке,
биоспецифических свойств исследуемых
углеродных сорбентов*

Микробиологические исследования, по медико-биологической оценке, биоспецифических свойств исходного и модифицированных углеродных сорбентов после оптимизации параметров синтеза проводились на базе лаборатории клинической микробиологии БУЗОО “Городской клинический перинатальный центр” под руководством д. м. н., заведующей лабораторией Е.В. Наумкиной.

Жизнеспособность (выживаемость) микроорганизмов определяли путем посева из пробирки

со смесью “образец–микроорганизм” при соотношении 1 : 1 через определенные промежутки времени термостатирования (0–48 ч) на чашки Петри с простым питательным агаром. Для количественного учета роста микроорганизмов применяли метод секторных посевов (метод Голда). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Согласно полученным результатам микробиологического исследования исходный и модифицированные углеродные сорбенты, в зависимости от времени контакта с микроорганизмами (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*) и их смесью (*Candida albicans*/*Escherichia coli*), по-разному проявляют свою активность. Исходный (немодифицированный) сорбент способствует снижению роста микроорганизмов только через 24 ч после контакта. Для модифицированных молочной и гликолевой кислотами образцов наблюдается полное отсутствие роста микроорганизмов уже через 3 ч после контакта и сохраняется в дальнейшем. Действие модифицированных углеродных сорбентов на рост микроорганизмов и их смесей по сравнению с немодифицированным образцом обусловлено наличием на их поверхности олигомеров гидроксикислот и их природой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизация параметров синтеза модифицированных гидроксикислотами углеродных сорбентов с применением вакуумного ротационного испарителя позволила существенно сократить продолжительность процесса при модифицировании молочной кислотой, снизить расход модификатора и уменьшить количество стадий при модифицировании гликолевой кислотой. Микробиологическое исследование биоспецифических свойств исследуемых сорбентов показало, что при контакте с модифицированными углеродными сорбентами прекращение роста микроорганизмов начинается значительно раньше, чем для немодифицированного образца. Полученные образцы модифицированных углеродных сорбентов представляют значительный интерес в качестве материалов медицинского назначения с биоспецифическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН А.Б. Арбузову за проведение исследований образцов методом ИК спектроскопии, Н.В. Антоничевой за выполнение термического анализа. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маянов Е.П., Золкин П.И., Аберяхимов Х.М., Романова О.Г.* // Вестник Российской академии естественных наук. 2016. № 2. С. 26–30.
2. *Liu H., Zhang L., Yan M., Yu J.* // The Royal Society of Chemistry. 2017. V. 5. P. 6437–6450.
3. *Kistaubayeva A.S., Zhubanova A.A.* // World Applied Sciences J. 2012. V. 20. P. 368–375.
4. *Рачковская Л.Н., Летягин А.Ю., Бурмистров В.А. и др.* // Сибирский научный медицинский журн. 2015. Т. 35. № 2. С. 47–54.
5. *Nofar M., Sacligil D., Carreau P.J. et al.* // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 125. P. 307–360.
6. *Antunes O.R., Rubiana E.A., Mainardes M., Khalil N.M.* // J. Trace Elements in Medicine and Biology. 2017. V. 39. P. 176–185.
7. *Garlotta D.* // J. Polymers and the Environment. 2001. V. 9. № 2. P. 63–84.
8. *Lopes M.S., Jardim A. L., Filho R.M.* // Procedia Engineering. 2012. V. 42. P. 1402–1413.
9. *Takahashi K., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 8725–8728.
10. *Burgos N., Tolaguera D., Fiori S., Jimenez A.* // J. Polymers and the Environment. 2014. V. 22. P. 227–235.
11. *Gozan M., Kamilah F., Whulanza Y., Rahmayetty* // Materials Science and Engineering. 2018. V. 334. P. 012058–012066.
12. *Lopes M.S., Jardim A.L., Filho R.M.* // Chemical Engineering Transactions. 2014. V. 38. P. 331–336.
13. *Botvin V., Latypov A., Ponarin N., Filimoshkin A.* // J. Physics: Conf. Series. 2019. V. 1145. P. 012019–12030.
14. *Yarkova A.V., Novikov V.T., Glotova V.N.* // Procedia Chemistry. 2015. V. 15. P. 301–307.
15. *Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т., Глотова В.Н.* // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 1. С. 134–138.
16. *Хлопов Д.С., Мартынова М.А., Швец В.Ф., Варламова Е.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 6. С. 14–19.
17. *Глотова В.Н., Новиков В.Т., Яркова А.В.* // Fundamental Research. 2013. № 8. С. 580–584.
18. *Шкарин А.А., Яркова А.В., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т.* // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 385. С. 224–226.
19. *Бабкина О.В., Новиков В.Т., Князев А.С., Алексеенко К.В.* // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 366. С. 194–196.
20. *Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 3. С. 293–301.
21. *Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Дроздов В.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 278–284.
22. *Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Дроздов В.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 368–374.
23. *Пьянова Л.Г., Дроздов В.А., Седанова А.В., и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 544–548.
24. *Пьянова Л.Г., Дроздецкая М.С., Лавренов А.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 588–592.
25. *Schwarz K., Epple M.* // Macromolecular chemistry and physics. 1999. V. 200. P. 2221–2229.
26. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications / Ed. Auras R.A., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H.N.J.*: John Wiley & Sons Inc. 2010. 528 p.