

На правах рукописи



ДЕЛЯГИНА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ
СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Пьянова Лидия Георгиевна, доктор биологических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Коваленко Галина Артемьевна, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наноструктурированных углеродных материалов

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 11 декабря 2018г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (факс +7(391)242-41-08, e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, www.icct.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.075.05,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Роль сорбционных материалов, особенно углеродных, в медицине и ветеринарии значительна. Благодаря своей развитой пористой структуре углеродные материалы эффективно применяются для детоксикации организма и используются для гемо- и энтеросорбции, в аппликационной медицине. Модифицированием поверхности можно повысить адсорбционные свойства углеродных сорбентов по отношению к токсичным соединениям. Варьируя количество функциональных групп, их химическую природу, можно направленно влиять на физико-химические свойства и биологическую активность углеродных сорбентов, открывая при этом новые сферы их применения. Особый интерес представляют собой модифицированные углеродные сорбенты бифункционального действия, обусловленного структурой матрицы и свойствами нанесенных модификаторов.

Поэтому изучение физико-химических закономерностей процессов модифицирования пористых материалов и установление особенностей адсорбции на их поверхности токсичных соединений является одним из актуальных направлений исследований современной физической химии.

Известны различные способы химического модифицирования углеродных материалов для дальнейшего их использования в медицине: введение в углеродную матрицу различных гетероатомов (азот, сера и др.) и формирование на поверхности функциональных групп (-C-NH₂, -COOH, -C-OH, -C=O); закрепление на ней соединений-комплексообразователей, биологически активных веществ, в том числе в виде полимерных пленок.

Интерес к полимерам, применяемым в качестве модификаторов традиционных сорбентов медицинского назначения, непрерывно растет. Во многом это связано с разработкой лекарственных препаратов пролонгированного действия, которые обеспечивают постепенное выделение биологически активного вещества, например, с поверхности пористого материала за счет ферментативного гидролиза нанесенного полимера в условиях живого организма. В рамках данной работы впервые рассмотрены физико-химические закономерности модифицирования синтетического пористого углеродного материала типа Сибунит α -гидроксикислотами (гликолевая, молочная) и продуктами их олигомеризации для получения сорбентов с антибактериальными и противогрибковыми свойствами.

Цель работы состояла в получении модифицированных гидроксикислотами углеродных сорбентов и исследовании их физико-химических свойств и биологической активности.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Установление влияния условий модифицирования поверхности углеродного сорбента олигомерами гликолевой, молочной кислот, сополимером гликолевой и молочной кислот на химический состав, текстурные характеристики и морфологию поверхности сорбентов;
2. Изучение адсорбции органических веществ, моделирующих различные токсичные соединения, на поверхности и в порах модифицированных сорбентов;
3. Исследование процесса десорбции олигомеров и сополимера гидроксикислот с поверхности углеродной матрицы в физиологическом растворе;
4. Определение биологической активности модифицированных сорбентов.

Научная новизна. Установлено влияние концентрации исходных растворов модификаторов (гликолевой, молочной кислот) на физико-химические характеристики модифицированных углеродных сорбентов: с повышением концентрации раствора гидроксикислот и в случае модифицирования их смесью с последующей поликонденсацией закономерно снижаются удельная площадь поверхности от 377 до 2 м²/г, суммарный объем пор от 0,624 до 0,030 см³/г, содержание углерода от 98,46 до 73,46 мас. %, рН физиологического раствора после контакта с образцами в течение суток от 6,3 до 2,3; увеличиваются количество нанесенного олигомера/сополимера гидроксикислот до 51 мас. % и содержание кислорода от 0,96 до 24,47 мас. %, сосредоточенное преимущественно в поверхностном слое. При модифицировании разработанными способами олигомер гликолевой кислоты, сополимер гидроксикислот распределены на углеродной поверхности локально в виде мелких полимерных частиц размером менее 1 мкм, олигомер молочной кислоты – в виде неравномерной полимерной пленки.

Показано, что высокая адсорбционная емкость модифицированных углеродных сорбентов в отношении токсичных веществ сохраняется, несмотря на более низкие значения удельной площади поверхности, объема пор. При этом модифицированные сорбенты различаются по адсорбционным свойствам, что обусловлено различными кислотно-основными свойствами и размером молекул модельных веществ: сорбент, модифицированный олигомером молочной кислоты, проявляет селективность к красителю метиленовому синему, а сорбент, модифицированный олигомером гликолевой кислоты, – к красителю метаниловому желтому и желатину.

Установлены детоксикационные, антибактериальные и противогрибковые свойства разработанных материалов по отношению к резистентным патогенным микроорганизмам различной природы, а также бактериально-грибковым ассоциациям в модельных условиях.

Практическая значимость работы. Разработаны способы модифицирования углеродных сорбентов олигомерами и сополимером гликолевой и молочной кислот путем поликонденсации данных гидроксикислот без применения катализаторов и растворителей, проявляющих токсичность, непосредственно на поверхности и в порах углеродного материала с сохранением его мезопористой структуры. По результатам оценки биологической активности показана перспективность использования новых сорбентов в качестве антибактериальных и противогрибковых препаратов для лечения диарейного синдрома, отравлений животных пестицидами и заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способы получения углеродных сорбентов с антибактериальными и антимикотическими свойствами.
2. Взаимосвязь параметров модифицирования гидроксикислотами с физико-химическими свойствами углеродного сорбента.
3. Закономерности адсорбции различных по природе органических веществ, моделирующих токсичные соединения.
4. Влияние природы гидроксикислот и способов их нанесения на процессы десорбции нанесенных олигомеров с углеродной поверхности.

Апробация результатов.

Основные результаты диссертационной работы представлены на IV и V Всероссийских научных молодежных школах-конференциях «Химия под знаком СИГМА: ис-

следования, инновации, технологии» (Омск, 2014-2016); VIII Международной научно-практической конференции «Биотехнология и качество жизни» (Москва, 2014); IX и X Международных научно-технических конференциях «Динамика систем, механизмов и машин» (Омск, 2014-2016); I Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности» (Москва-Клязьма, 2015); 5-й и 6-й международных научно-практических конференциях «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2015-2016); X Всероссийской конференции «Химия и медицина» с Молодежной научной школой (Уфа-Абзаково, 2015); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); IX Международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2017).

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследований, планировании, подготовке и проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов и их представлении в форме докладов и публикаций.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, выводы, список сокращений, список цитируемой литературы, включающий 216 источников, и приложения. Объем работы составляет 168 страниц, включая 20 таблиц и 51 рисунок.

Работа выполнялась согласно планам НИР (госзадание) ИППУ СО РАН (2013-2017), в том числе по программе Президиума РАН V.45 (проект V.45.2.3) (№ АААА-А17-117021450093-7).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, обозначена научная новизна и практическая значимость работы, определены цель и задачи исследования.

В первой главе обобщены данные литературы о различных сорбционных материалах медицинского и ветеринарного назначений, их физико-химических свойствах. Рассмотрена технология получения углерод-углеродных сорбентов. Описаны основные направления химического модифицирования сорбентов, позволяющие получить биологически активные материалы.

Во второй главе представлены материалы и методы исследования. Объект исследования - углеродный энтеросорбент мезопористой структуры, с удельной площадью поверхности 377 ± 5 м²/г и преимущественным размером гранул 0,63 мм (ФСП 42 – 04654 – 3814 – 03). Технология получения сорбента основана на использовании двух различных структурных модификаций графитоподобных материалов (нанодисперсного углерода и низкотемпературного пироуглерода) с последующей активацией углерод-углеродного композита. Исходная углеродная матрица типа Сибунит получена в отделе экспериментальных технологий ИППУ СО РАН (ТУ 38 415-63-94). В качестве модификаторов поверхности углеродного сорбента использованы гидроксикислоты, разрешенные к применению в медицине: молочная (80%-ный раствор) и гликолевая (99 мас. %). В качестве веществ, моделирующих токсичные соединения низкой молекулярной массы, были выбраны метиленовый синий (М.М. 319,86 г/моль; средний диаметр 0,65 нм) и метаниловый желтый (М.М. 375,37 г/моль; средний диаметр 0,67 нм). Желатин меди-

цинский (биоадгезив, М.М. 100 кДа) - маркер токсинов средней и высокой молекулярной массы белковой природы. Исследования модифицированных гидроксикислотами сорбентов выполнены с использованием физико-химических методов анализа в ИППУ СО РАН, ИК СО РАН по соответствующим методикам. Адсорбционные свойства и биологическая активность разработанных препаратов изучены с использованием методов исследования в ИППУ СО РАН, в Бюджетном учреждении Омской области «Омская областная ветеринарная лаборатория». Указаны способы проверки достоверности полученных результатов и их статистической обработки.

В третьей главе приведены результаты физико-химических исследований исходного и модифицированных гидроксикислотами углеродных сорбентов, определены основные параметры модифицирования. Предварительно отработаны условия проведения поликонденсации гидроксикислот без сорбента в отсутствие токсичных катализаторов и органических растворителей. Варьировалась температура термообработки (130-230°C), продолжительность синтеза (2-20 ч.), соотношение гликолевой и молочной кислот в случае синтеза сополимера (50/50 мас. %, 70/30 мас. %). По результатам ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что в оптимальных условиях синтеза получают олигомеры гидроксикислот (молекулярная масса ~ 500 -1000 г/моль) без примесей исходных моно-, ди- и тримеров.

Модифицирование углеродного сорбента олигомером гликолевой кислоты

Условия поликонденсации гликолевой кислоты (ГК) в расплаве без сорбента: в течение первого часа нагрев ГК (99 мас. %) проводили при температуре $195 \pm 5^\circ\text{C}$ (стадия 1), последующие 2-5 часов – при температуре $225 \pm 5^\circ\text{C}$ (стадия 2) на песчаной бане (рис. 1). Известно, что путем прямой поликонденсации ГК без использования катализаторов можно получить только ее олигомеры с невысокой молекулярной массой (С.А. Кедик и др., 2013; Wang Zhao-Yang et al., 2006). По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что реакция поликонденсации ГК более полно протекает в течение 5 ч. (на 2 стадии), выбранные условия синтеза позволяют получить гексамеры ГК с М.М. около 500 г/моль. Установленные параметры термообработки использовали для проведения поликонденсации ГК на углеродном сорбенте.

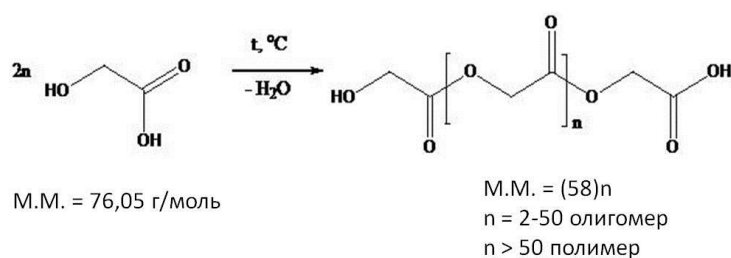


Рис. 1 - Схема поликонденсации гликолевой кислоты (Mг – молекулярная масса ГК, n – число повторяющихся мономерных звеньев в соединении).

Оптимальное время пропитки углеродного сорбента раствором ГК было выбрано по результатам определения текстурных характеристик образцов и составило 8 ч., далее с течением времени текстурные характеристики практически не изменялись.

Чтобы изучить влияние концентрации пропитывающего раствора ГК на физико-химические свойства модифицированных сорбентов были синтезированы образцы с различной исходной концентрацией модификатора (10-50%). Разработанная методика

модифицирования углеродного сорбента олигомером гликолевой кислоты включает 3 этапа: 1) пропитка гранул углеродного сорбента 10-50%-ным водным раствором ГК в статических условиях в течение 8 ч. при комнатной температуре и соотношении сорбент/раствор ГК=1/2 (по массе); 2) сушка в течение часа при 103-107°C; 3) термообработка углеродного сорбента, пропитанного раствором ГК, при 190-200°C в течение 1 ч. и при температуре 220-230°C не менее 5 ч. на песчаной бане. Получены образцы углеродного сорбента, пропитанные раствором ГК с концентрацией 10% (ГТ-10), 50% (ГТ-50) с последующей их термообработкой.

Модифицирование углеродного сорбента олигомером молочной кислоты

Предварительно были подобраны условия для проведения поликонденсации молочной кислоты (МК) без сорбента (рис. 2). Синтез проводили на песчаной бане и в трубчатой печи, в токе аргона. Для синтеза использовали 80%-ный раствор МК, варьировалась температура термообработки (125-175°C) и продолжительность синтеза (2-20 ч.).

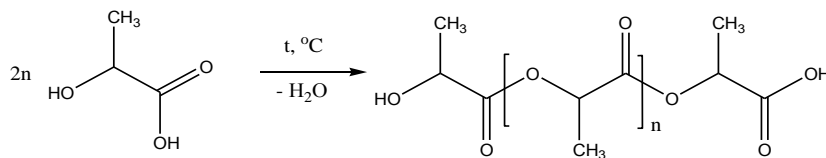


Рис. 2 - Схема поликонденсации молочной кислоты.

Контроль процесса поликонденсации и анализ полученных продуктов осуществляли методом ^{13}C , ^1H ЯМР спектроскопии, предварительно растворяя полученные образцы в ацетоне (D.A. Garlotta, 2001; Wang Zhao-Yang et al., 2006). Сначала 80%-ный раствор МК нагревали при температуре 125-135°C в течение 2 ч., затем при температуре 145-155°C в течение 4 ч. (1, 2 стадии термообработки). Для удаления низкомолекулярных продуктов, образующихся в процессе поликонденсации, продукт нагревали в трубчатой печи в токе аргона при температуре 145-155°C в течение 7-14 ч. (3 стадия термообработки) в присутствии цеолита. Установлено, что выбранные параметры поликонденсации не позволяют получить олигомеры МК с М.М. более 400 г/моль, образуется смесь нескольких линейных олигомеров с примесью исходной МК и циклического димера. В связи с этим, были изменены условия на 3 стадии: увеличили температуру до 165-175°C и продолжительность синтеза до 20 ч. Анализ полученных ^{13}C ЯМР спектров показал, что данные образцы олигомеров не содержат исходной МК и ее низкомолекулярных димеров, тримеров, среднее количество мономерных звеньев ≥ 10 (М.М. ≥ 700 г/моль). Установленные параметры термообработки использовали для проведения поликонденсации МК на углеродном сорбенте.

Проведено исследование растворов МК (20-80%) на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с целью изучения их реологических свойств. Установлено, что раствор любой концентрации можно использовать для пропитки углеродного сорбента, так как для всех растворов МК на полученных реологических кривых наблюдается линейное падение вязкости при увеличении скорости сдвига.

Разработанная методика модифицирования углеродного сорбента олигомером молочной кислоты состоит из двух этапов: 1) пропитка углеродного сорбента водным раствором МК с концентрацией 20-80% при комнатной температуре в течение 24 ч. и соотношении сорбент/раствор МК = 1/2 (по массе) в статических условиях; 2) продол-

жительная термообработка сорбента на воздухе на песчаной бане при 125-135°C в течение 2 ч. и при 145-155°C в течение 4 ч. с последующим нагревом в трубчатой печи при 165-175°C в течение 20 ч. в токе аргона в присутствии цеолита NaA-У в качестве осушителя. Получены образцы углеродного сорбента (УС), пропитанные раствором молочной кислоты с концентрацией 20% (МТ-20), 50% (МТ-50) и 80% (МТ-80) с последующей их термообработкой.

Модифицирование углеродного сорбента сополимером гликолевой и молочной кислот

Оптимизацию параметров и условий совместной поликонденсации гидроксикислот проводили согласно анализу данных литературы. Известно, что выбор соотношения гидроксикислот определяет химические, механические и структурные свойства получаемого сополимера. Так, при увеличении содержания ГК в сополимере возрастают его кристалличность, температура плавления, гидрофильность, снижается время биоразложения (Wang Zhao-Yang et al., 2006). Это является положительным фактором при создании сорбентов, обладающих биологической активностью.

Предварительно были отработаны условия проведения поликонденсации ГК и МК в растворе (без сорбента): варьировали соотношение гидроксикислот в смеси и условия термообработки (рис. 3). Контроль процесса поликонденсации проводили методом ^{13}C ЯМР спектроскопии, растворяя полученные образцы в ацетоне.

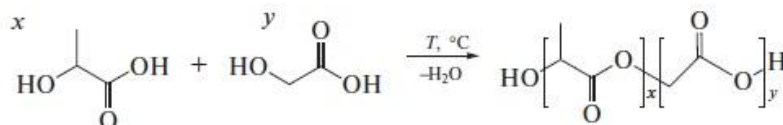


Рис. 3 - Схема синтеза сополимера гликолевой и молочной кислот.

Методика включала следующие этапы: 1) приготовление смеси мономеров - раствор ГК в МК - при соотношении ГК/МК=50/50 мас.% при температуре не более 70°C; 2) первичная термообработка гидроксикислот на песчаной бане при 105°C в течение 1 ч, затем при 160-170°C в течение 6 ч. в присутствии цеолита (для удаления побочных продуктов); 3) вторичная термообработка в трубчатой печи в токе аргона в течение 6 ч при температуре 170-180°C в присутствии цеолита (для более полного удаления низкомолекулярных продуктов поликонденсации). Анализ полученных ^{13}C ЯМР спектров показал, что при выбранных условиях синтеза получают только низкомолекулярные соединения (линейный смешанный димер МК и ГК, примесь исходной МК). Поэтому было изменено соотношение модификаторов ГК/МК до 70/30 мас. % и увеличена продолжительность первичной термообработки от 6 до 13 ч. Выбранные условия синтеза позволили получить олигомеры гидроксикислот. При этом сигналы мономеров отсутствовали. Установленные параметры синтеза использовали для проведения поликонденсации гидроксикислот на углеродном сорбенте.

Разработанная методика модифицирования углеродного сорбента сополимером гликолевой и молочной кислот состоит из трех этапов: 1) пропитка углеродного сорбента водным раствором гидроксикислот с соотношением ГК/МК = 70/30 мас. % в течение 24 ч. при соотношении сорбент/раствор гидроксикислот=1/2 (по массе) и комнатной температуре; 2) сушка сорбента на песчаной бане в течение 1 ч. при 103-107°C;

3) термообработка сорбента на песчаной бане в присутствии цеолита в качестве осушителя при 160-170°C не менее 13 ч. с последующим нагревом в трубчатой печи при 170-180°C в токе аргона не менее 6 ч. Получен образец ГМТ-70/30.

Контроль процессов модифицирования углеродного сорбента гидроксикислотами осуществляли методом термического анализа в среде воздуха (рис. 4, 5). Установлено, что на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) исходного образца УС в интервале температур 25-650°C экзо- и эндотермические эффекты не наблюдаются (рис. 4). Это связано с тем, что данный образец представляет собой углеродный композиционный материал, который на воздухе начинает окисляться с потерей массы лишь при температурах выше 650°C.

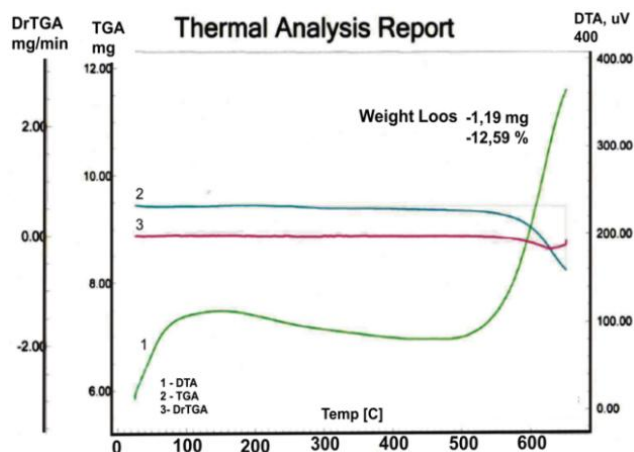


Рис. 4 - Термограмма исходного сорбента.

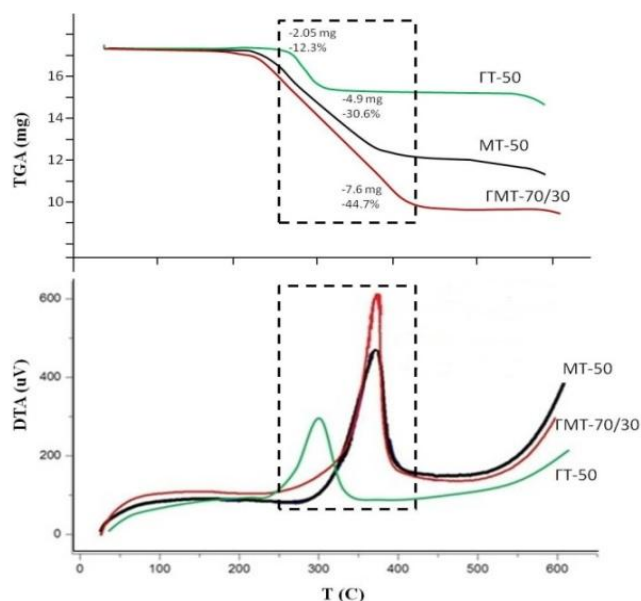


Рис. 5 - Кривые TG-DТА модифицированных образцов.

Для модифицированных образцов на кривых ДТА имеем выраженные экзотермические пики в области 280-400°C (рис. 5), характеризующие окислительную деструкцию нанесенных олигомеров гидроксикислот. При этом потеря массы образцов составляет 9-51 мас. % (табл. 1).

Физико-химические свойства модифицированных сорбентов

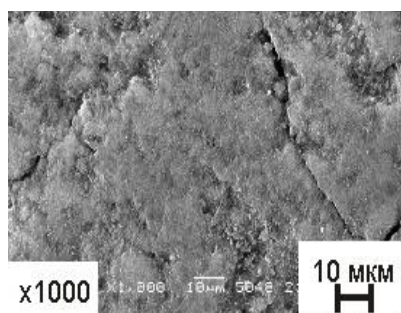
Текстурные характеристики. Исследования, проведенные методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что модифицирование углеродного сорбента олигомерами/сополимером гидроксикислот приводит к значительному снижению удельной площади поверхности и суммарного объема пор, преимущественно мезопор (табл. 1).

Таблица 1 - Физико-химические характеристики исследуемых образцов

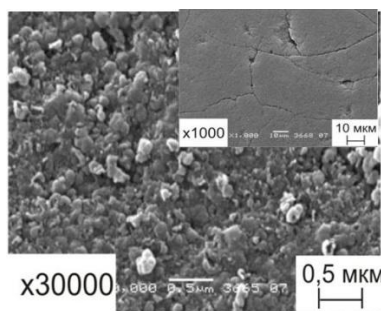
Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Количество нанесенного модификатора, мас. %
УС	377 ± 5	0,624 ± 0,020	0,616 ± 0,021	-
ГТ-10	233 ± 3	0,495 ± 0,011	0,489 ± 0,012	8,8 ± 0,2
ГТ-50	205 ± 2	0,407 ± 0,014	0,400 ± 0,010	12,3 ± 0,3
МТ-20	114 ± 2	0,333 ± 0,012	0,333 ± 0,012	20,1 ± 0,2
МТ-50	29 ± 2	0,116 ± 0,008	0,116 ± 0,008	30,6 ± 0,2
МТ-80	2 ± 0,5	-	-	50,6 ± 0,3
ГМТ	8 ± 0,5	0,029 ± 0,005	0,028 ± 0,005	44,7 ± 0,3

Полученные характеристики тем ниже, чем выше концентрация пропитывающего раствора гидроксикислот и количество нанесенных модификаторов.

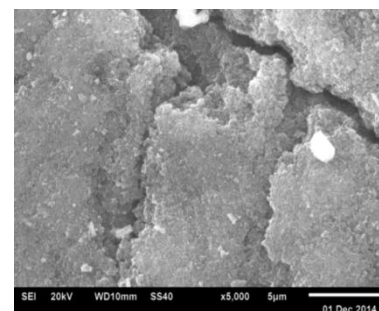
Рельеф и морфология поверхности. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что при модифицировании размер и форма гранул сорбента сохраняются в сравнении с исходным сорбентом (рис. 6). При этом изменяются рельеф и морфология поверхности модифицированных образцов. На углеродной поверхности образцов, модифицированных олигомером гликолевой кислоты и сополимером, наблюдаются мелкие полимерные частицы размером менее 1 мкм, распределенные локально, преимущественно в дефектах поверхности. На образце, модифицированном олигомером молочной кислоты, модификатор распределен в виде неравномерной полимерной пленки, экранирующей углеродную поверхность. Для модифицированных образцов с высокой исходной концентрацией гидроксикислот имеются участки гранул, соединенные модификатором, в частности, для образца МТ-80 (рис. 6 д). Это, вероятно, будет снижать адсорбционные свойства модифицированного сорбента. Поэтому образцы с меньшей исходной концентрацией молочной кислоты (50%-ной) являются более перспективными, на них полимерная пленка распределена локально (рис. 6 г).



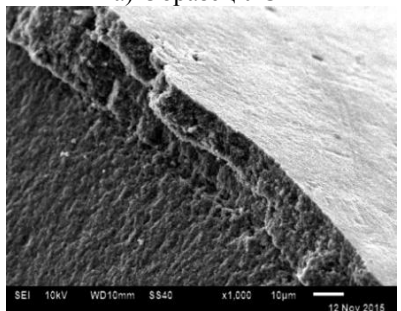
Увеличение в 1000 раз
а) Образец УС



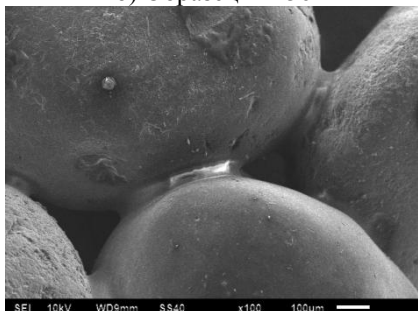
Увеличение в 30000 раз
б) Образец ГТ-50



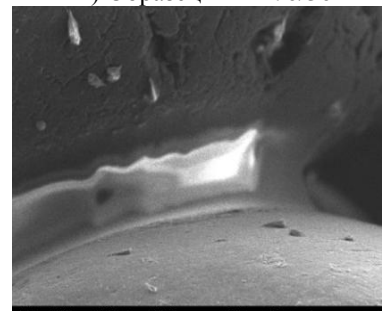
Увеличение в 5000 раз
в) Образец ГМТ-70/30



Увеличение в 1000 раз
г) Образец МТ-50



Увеличение в 100 раз
д) Участки гранул, соединенные модификатором. Образец МТ-80



Увеличение в 500 раз

Рис. 6 - Электронно-микроскопические снимки гранул, сколов исследуемых образцов.

Состав и содержание поверхностных функциональных групп.

Элементный состав модифицированных углеродных сорбентов на определенных участках поверхности гранул был изучен рентгеновским микроанализом, в объеме – с помощью элементного CHNOS-анализа. Результаты, полученные данными методами, показали заметное различие в составе исходного и модифицированных образцов углеродного сорбента.

Данные рентгеновского микроанализа исследуемых образцов сорбента представлены в таблице 2 с указанием мест проведения локального химического анализа на поверхности (рис. 7). Полученные результаты позволяют оценить распределение элемен-

тов только на поверхности углеродного сорбента до и после модифицирования. Установлено, что в поверхностном слое модифицированных образцов содержание кислорода выше, до 27% (участок 1 образца МТ-80, рис. 7 д), по сравнению с более глубокими участками скола гранулы (3% кислорода на участке 2 образца МТ-80, рис. 7 д). При модифицировании олигомером молочной кислоты с высокой исходной концентрацией, а также сополимером гидроксикислот изменение элементного состава наиболее значительное по сравнению с исходным сорбентом (табл. 2).

Таблица 2 - Данные рентгеновского микроанализа поверхности исследуемых образцов углеродного сорбента

Образец	Среднее весовое содержание элемента, %	
	Углерод	Кислород
УС	99,95	0,05
ГТ-10	95,54	3,46
ГТ-50	90,98	9,02
МТ-80	73,10 (участок 1)	26,90 (участок 1)
	97,20 (участок 2)	2,80 (участок 2)
ГМТ-70/30	85,8	14,2

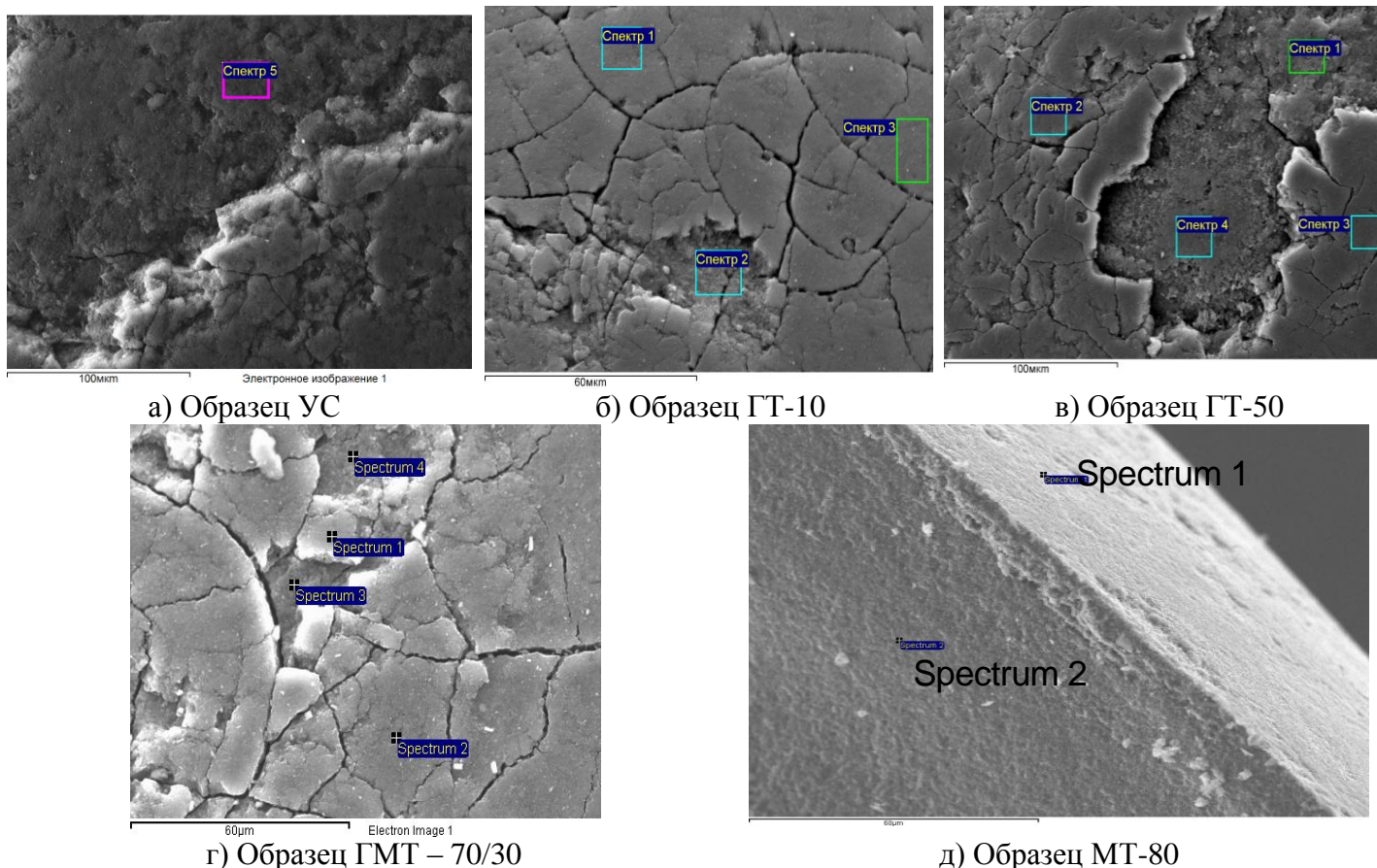


Рис. 7 - Электронно-микроскопические изображения участка поверхности исследуемых сорбентов с указанием мест проведения локального химического анализа (увеличение в 5000 раз).

CHNOS-анализ показал, что модифицирование исходного сорбента выбранными гидроксикислотами значительно влияет на его элементный состав в объеме (табл. 3). С

увеличением концентрации гидроксикислот на стадии пропитки и при модифицировании сополимером заметно возрастает содержание кислорода (от 0,96 до 24,47 мас. %) и водорода (от 0,27 до 2,86 мас. %) в синтезированных образцах.

Таблица 3 - Результаты элементного анализа исследуемых образцов

Образец	Среднее весовое содержание элемента, %			
	C	H	S	O
УС	98,46±0,26	0,27±0,08	0,22±0,08	0,96±0,07
ГТ-10	95,20±2,16	0,40±0,07	0,19±1,00	4,05±0,10
ГТ-50	88,96±0,32	0,70±0,024	0,09±0,031	8,2±0,20
МТ-20	89,76±0,17	1,11±0,02	0,14±0,03	8,59±0,07
МТ-50	82,32±0,08	1,90±0,02	0,08±0,02	15,31±0,11
МТ-80	74,45±0,52	2,86±0,05	0,05±0,01	22,38±0,22
ГМТ-70/30	73,46 ± 0,45	1,97±0,05	0,10 ± 0,11	24,47 ± 0,39

Методом ИК спектроскопии установлено, что модифицирование углеродного сорбента приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах, значительному увеличению интенсивности всех полос поглощения (рис. 8, 9). Формирование олигомера/сополимера гликолевой и молочной кислот на углеродном сорбенте в результате процесса поликонденсации приводит к появлению интенсивной полосы поглощения (п.п.) в области 1743-1748 см⁻¹, соответствующей колебаниям связи -C=O,

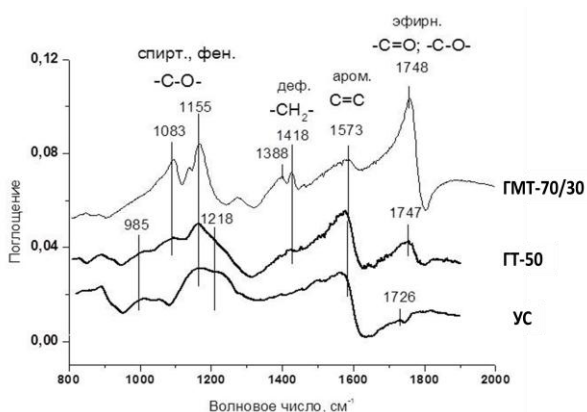


Рис. 8 - ИК спектры исследуемых образцов.

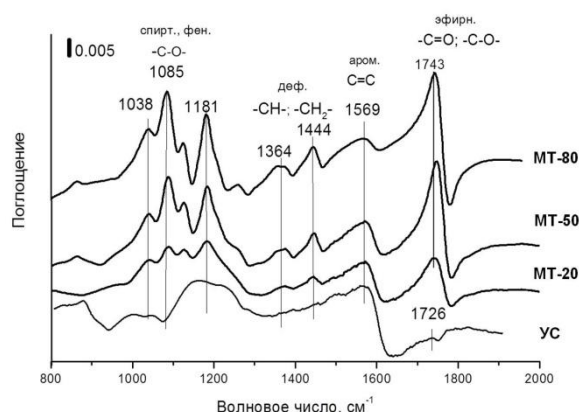


Рис. 9 - ИК спектры исследуемых образцов.

-C-O- сложноэфирной группы. По сравнению с исходным сорбентом п.п. смещена в сторону более высокого волнового числа (от 1726 до 1748 см⁻¹). Также в ИК спектрах модифицированных образцов наблюдаются интенсивные п.п. связей С-О в спиртовых и фенольных фрагментах (область 1038 – 1181 см⁻¹), С-О-С в эфирных и лактонных структурах (область 1200 – 1280 см⁻¹). В ИК спектре отчетливо проявляется п.п. связи С=С в полиароматических системах (1569-1573 см⁻¹). Наличие п.п. при 1418-1444 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям -CH₂-, которые связаны с атомами кислорода или углерода. Также в ИК спектре регистрируется п.п. при 1364-1388 см⁻¹, которая относится к деформационным колебаниям связей С-Н в структурных фрагментах -CH₂- и -CH₃.

Полученные результаты исследований подтверждают проведение процессов модифицирования и образование олигомеров гидроксикислот на образцах

модифицированного углеродного сорбента. Наиболее оптимальные свойства имеют образцы, модифицированные 50%-ным раствором гидроксикислот с последующей термообработкой и сополимером гидроксикислот с исходным соотношением 70/30 мас. %. Это связано с их текстурными характеристиками, локальным распределением модификаторов на поверхности с сохранением мезопористой структуры. Содержание кислорода в данных образцах значительно выше, чем у исходного сорбента.

В четвертой главе изучены адсорбционные свойства оптимальных модифицированных образцов в отношении органических веществ, моделирующих токсичные соединения, и пестицидных препаратов, а также процессы десорбции нанесенных олигомеров и сополимера гидроксикислот с поверхности модифицированных сорбентов в модельных условиях. Представлены результаты исследований биологической активности модифицированных сорбентов.

Гидрофильно-гидрофобные свойства по адсорбции паров воды исследуемых сорбентов изучены эксикаторным методом и получены соответствующие изотермы адсорбции: адсорбция паров воды сорбентом ГТ-50 в 1,7 раза выше, для МТ-50 - ниже в 1,4 раза по сравнению с исходным сорбентом. Повышение гидрофильности модифицированного сорбента ГТ-50 происходит за счет увеличения содержания на поверхности углеродного сорбента функциональных кислородсодержащих групп модификатора – олигомера гликолевой кислоты, который считается более гидрофильным, чем олигомер молочной кислоты (С.А. Кедик и др., 2013; D.Ozdil, H.M. Aydin, 2014).

Адсорбционные свойства модифицированных образцов были исследованы по отношению к основному красителю метиленовому синему (МС), кислотному азокрасителю метаниловому желтому (МЖ). Определены адгезивные свойства модифицированных сорбентов при взаимодействии с желатином. Концентрацию веществ в водном растворе определяли спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения при 660 нм для МС, при 440 нм для МЖ, при 280 нм и рН=5,0 – для желатина при соотношении сорбент/маркер=1/10. Количество адсорбированного вещества из раствора при контакте с сорбентом определяли по полученным градуировочным кривым.

Изучена зависимость адсорбции данных красителей МС, МЖ на образцах сорбента от времени контакта, рассчитана степень извлечения (рис. 10 а, б). Исходные концентрации раствора МС - 0,0278 мг/см³, раствора МЖ – 0,4893 мг/см³.

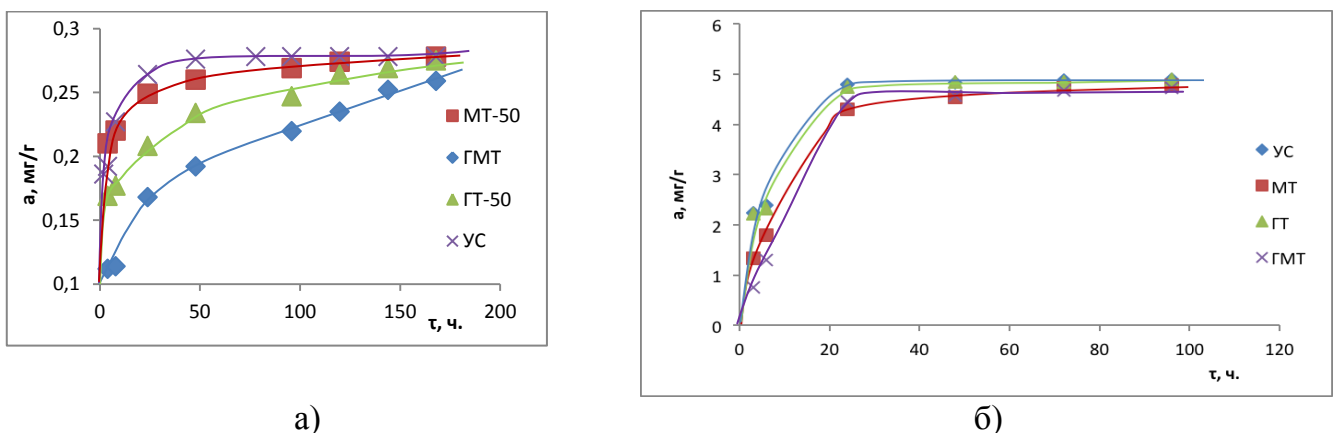


Рис. 10 - Зависимость величины адсорбции МС (а) и МЖ (б) от времени контакта для исследуемых сорбентов.

Установлено, что процесс адсорбции красителя МС сорбентом МТ-50 сопоставим с исходным: в течение 24 ч. поглощается 93,5 и 95,0% красителя из раствора. Адсорбционная

активность других образцов несколько ниже: ГТ-50 в течение 24 ч. поглощает 74,8% красителя; ГМТ-70/30 – 60,4% (рис. 10 а). Можно предположить, что повышенное содержание кислорода в составе модифицированных сорбентов способствует физической адсорбции МС (возникновению дополнительных взаимодействий между поверхностью сорбентов и молекулой красителя за счет Ван-дер-Ваальсовых сил), что наиболее выражено для МТ-50. Более низкие адсорбционные свойства образца ГМТ-70/30 по отношению к МС объясняются его наименьшей удельной площадью поверхности и закрытием пор модификаторами.

В случае красителя МЖ процесс адсорбции сопоставим для исходного сорбента и ГТ-50: в течение 24 ч. поглощается 98,0 и 97,0% красителя из раствора. Образец МТ-50 в течение 24 ч. поглощает 87,7% красителя; образец ГМТ-70/30 – 90,8% (рис. 10 б). Вероятно, это обусловлено их текстурными характеристиками.

Получены зависимости адсорбции красителей на исследуемых сорбентах от их концентрации в растворе при установленном времени равновесия: для МС - 16 ч., для МЖ – 24 ч. Концентрация МС составляла 0,0004-0,0138 мг/мл; МЖ – 0,0162-0,2584 мг/мл. Для проведения исследования были выбраны такие концентрации МЖ и МГ, которые соответствуют концентрации токсичных веществ в реальных системах (А. Singh, et al., 2011). Установлено, что величина адсорбции МС для сорбентов УС и МТ-50 сопоставима: $0,109 \pm 0,002$ мг/г и $0,112 \pm 0,002$ мг/г соответственно. Для других модифицированных образцов величина адсорбции составила: ГТ-50 - $0,068 \pm 0,002$ мг/г; ГМТ-70/30 – $0,053 \pm 0,002$ мг/г (максимальная величина адсорбции в данных условиях – 0,138 мг/г).

Для красителя МЖ величина адсорбции сопоставима для сорбентов УС и ГТ-50: $2,296 \pm 0,002$ мг/г и $2,313 \pm 0,002$ мг/г соответственно. Для других модифицированных образцов величина адсорбции составила: МТ-50 – $1,670 \pm 0,002$ мг/г; ГМТ-70/30 – $1,156 \pm 0,002$ мг/г (максимальная величина адсорбции в данных условиях – 2,584 мг/г). Сравнительный анализ экспериментальных данных с расчетными показал, что полученные изотермы адсорбции красителей на исследуемых образцах изучены в области низких концентраций, соответствующих области Генри (табл. 4), до значения их предельной адсорбционной активности. Полученные значения коэффициента Генри согласуются с установленными закономерностями процессов адсорбции красителей на исследуемых образцах. Коэффициент Генри имеет близкие значения для образцов УС и МТ-50 при адсорбции красителя МС, для образцов УС и ГТ-50 – при адсорбции красителя МЖ, так же, как и величины их адсорбции в заданных условиях.

Таблица 4 - Коэффициенты Генри для исследуемых образцов

Образец	Коэффициент Генри (К), мл/г	
	Метиленовый синий	Метаниловый желтый
УС	34,89	90,93
ГТ-50	9,70	101,26
МТ-50	44,63	17,33
ГМТ-70/30	7,14	11,75

Наблюдаемые закономерности можно объяснить влиянием как природы красителя, так и природы нанесенных на исходный сорбент модификаторов.

Изотермы адсорбции желатина исследуемыми сорбентами (концентрации растворов 0,1-0,5 г/л, время равновесия 24 ч.) свидетельствуют, что наибольшими адгезивными свойствами по отношению к желатину обладает образец ГТ-50 (121 ± 5 мг/г). Для образца

МТ-50 адсорбция составляет 38 ± 3 мг/г, для образца ГМТ-70/30 - 8 ± 1 мг/г. Это связано с физической адсорбцией желатина за счет более высокой удельной площади поверхности и суммарного объема пор образца ГТ-50. Также, вероятно, происходит образование дополнительных межмолекулярных связей между молекулами желатина и карбоксильными, гидроксильными группами нанесенного олигомера ГК.

Исследованы адсорбционные свойства сорбентов в отношении широко используемых на сегодняшний день в сельском хозяйстве пестицидных противопаразитарных препаратов ивермектина и дельтаметрина в модельных условиях в течение 24 ч. оптическим методом. Установлено, что адсорбционные свойства сорбентов по отношению к ивермектину убывают в ряду $a(R)_{УС} > a(R)_{МТ-50} > a(R)_{ГТ-50}$. Более высокие адсорбционные свойства исходного сорбента (УС) и сорбента МТ-50 по отношению к ивермектину, вероятно, обусловлены их пористой структурой и природой нанесенного олигомера МК. Олигомер МК обладает большей гидрофобностью по сравнению с олигомером ГК и проявляет селективность к гидрофобному ивермектину. При этом увеличение доли УС и МТ-50 в соотношении сорбент/раствор ивермектина (от 0,2/1 до 0,5/1) приводит к увеличению степени его извлечения из раствора: от 13,7 до 78,9% и от 6,8 до 30,7%. Можно предположить, что физическая адсорбция ивермектина сорбентом МТ-50 происходит за счет ситового эффекта и Ван-дер-Ваальсовых сил между поверхностью и препаратом. Сорбент ГТ-50 обладает наименьшими адсорбционными свойствами по отношению к ивермектину – степень извлечения препарата из раствора составляет не более 1,5%.

Известно (М.Х. Джафаров и др., 2016; Е.И. Чернобутова и др., 2016), что в условиях живого организма кислая среда, в данном случае создаваемая модифицированными углеродными сорбентами МТ-50 и ГТ-50, будет усиливать окислительную активность ферментов (цитохрома Р450), участвующих в метаболизме ивермектина. В модельных условиях данное явление не наблюдается. Таким образом, можно прогнозировать эффективность углеродных сорбентов, модифицированных олигомерами гидроксикислот, при отравлении пестицидами - препаратами на основе ивермектина.

В случае адсорбции дельтаметрина адсорбционные свойства (a, R) сорбентов зависят только от их удельной площади поверхности, уменьшаясь в ряду $R_{УС} > R_{ГТ-50} > R_{МТ-50}$. Для образцов УС и ГТ-50 степень извлечения составила 70,4 и 58,9% при соотношении сорбент/раствор дельтаметрина 0,5/1. Вероятно, физическая адсорбция дельтаметрина происходит по ситовому эффекту. Дельтаметрин содержит дибромвинильную группу в кислотной части молекулы, которая трудно гидролизуется и окисляется (Расстегаев Ю.М., 1990; Мельников Н.Н, Аронова Н.И., 1987). В условиях живого организма кислая среда, обеспечиваемая модифицированными сорбентами, стабилизирует молекулу дельтаметрина, препятствует его разложению (гидролизу).

Изучен процесс десорбции олигомеров и сополимера гидроксикислот с поверхности модифицированных сорбентов при контакте с физиологическим раствором (0,9%-ным водным раствором NaCl, pH=6,2-6,4) в модельных условиях в течение тридцати суток. Установлено, что значение pH для модифицированных образцов МТ-50 и ГТ-50 резко снижается в первые сутки (от 6,3 до 2,3) и при 30 сутках составляет 1,8-2,7 единиц. Для образца ГМТ-70/30 снижение происходит в меньшей степени (от 6,3 до 3,6), так как гидроксикислоты прочно закрепляются на сорбенте при данных условиях синтеза. Снижение pH раствора обусловлено гидролитическим расщеплением олигомерных цепей по сложноэфирным связям до мономерных звеньев.

Из анализа полученных ^1H ЯМР спектров установлено, что для образцов ГТ-50, МТ-50 после контакта с раствором NaCl в течение 30 суток в раствор переходит до 30 отн. % гидроксикислот; для образца ГМТ-70/30 - около 2 отн. % ГК и 0,2 отн. % МК. Зарегистрированные сигналы невысокой интенсивности при 4 и 8 м.д. соответствуют гидроксикислоте; широкие пики в области 4–5 м.д. относятся к сигналу воды (рис. 11).

Количество образованных в процессе гидролиза гидроксикислот в течение 30 суток составило 7,1-7,6 мг/г сорбента (спектрофотометрический метод с использованием красителя родамина Ж). Результаты термического анализа и низкотемпературной адсорбции азота закономерно показали, что процесс десорбции сопровождается снижением количества нанесенных модификаторов в 1,1-4 раза и увеличением удельной площади поверхности образцов в 1,3-4,5 раза.

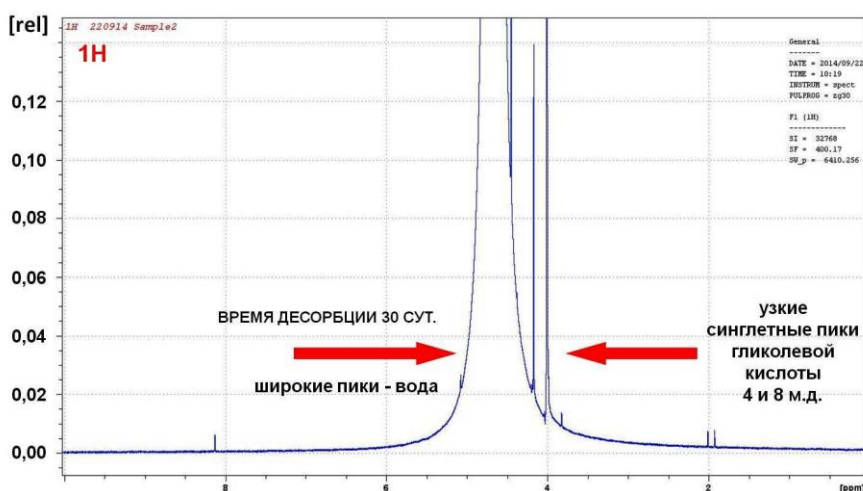


Рис. 11 - ^1H ЯМР спектр водного раствора NaCl, полученного после контакта с образцом ГТ-50 в течение 30 суток.

В частности, для образца МТ-50 после контакта с физиологическим раствором в течение 30 суток количество олигомера молочной кислоты на сорбенте снижается от 31 до 23 мас. %, а площадь поверхности возрастает от 29 до 131 $\text{м}^2/\text{г}$, что положительным образом сказывается на адсорбционных свойствах модифицированных образцов. Это позволяет предполагать пролонгированное действие у разработанных материалов.

Определена биологическая активность модифицированных гидроксикислотами углеродных сорбентов.

Методом прямого посева и агар-диффузионным методом установлены различия в биологической активности модифицированных сорбентов. Установлены антибактериальные и противогрибковые свойства модифицированных образцов. Образец ГТ-50 проявляет выраженную антибактериальную активность в отношении бактерий *P. aeruginosa*, *E. faecalis* (диаметр зоны задержки роста культур 21, 24 мм соответственно) и эффективен в отношении дрожжеподобных грибов рода *Candida* (*C. albicans* - чувствительность при времени контакта 3 ч., *C. krusei* - 1 ч). Образец ГМТ-70/30 проявляет выраженную антибактериальную активность в отношении различных ассоциаций бактерий и грамотрицательной бактерии *A. calcoaceticus* (чувствительность при времени контакта 1 ч.) Образец МТ-50 обладает выраженной антибактериальной активностью в отношении грамотрицательной бактерии *E. coli* и по величине зоны задержки роста превосходит известные антибиотики (диаметр зоны задержки роста культуры 30 мм), также эффективен в отношении бактериально-грибковых ассоциаций (*S. aureus* + *C. albicans* - чувствительность при вре-

мени контакта 3 ч.). Выраженная биологическая активность модифицированных сорбентов, которая сохраняется в течение 12 месяцев при хранении, объясняется кислотно-основными свойствами нанесенных олигомеров гидроксикислот: при контакте образцов с биологической средой локально снижается рН. Исследования десорбции нанесенных олигомеров с поверхности сорбентов свидетельствуют об их постепенной деградации по гидролитическому механизму до исходных мономеров. Процесс сопровождается локальным снижением рН, катализирующим гидролиз оставшихся сложноэфирных связей олигомеров. Это подтверждает пролонгированное действие разработанных углеродных сорбентов. Локальное подкисление среды приводит к разрушению и гибели патогенных микроорганизмов, так как благодаря гидрофильным свойствам и небольшому размеру гидроксикислоты способны проникать через клеточные мембраны патогенной клетки и нарушать кислотно-основной баланс микроорганизмов, вызывать дегидратацию белков патогенной клетки.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны способы модифицирования поверхности углеродного сорбента олигомерами гликолевой, молочной кислот, а также их сополимером путем поликонденсации данных гидроксикислот, включающие пропитку сорбента водными растворами гидроксикислот или их смесью и продолжительную термообработку без использования катализаторов и органических растворителей, проявляющих токсичность.
2. Установлено, что модификаторы распределены на углеродной поверхности локально в виде мелких полимерных частиц или полимерной пленки. Модифицированные сорбенты обладают высокими адсорбционными свойствами и селективностью по отношению к маркерам токсичных веществ. Сорбент, модифицированный олигомером молочной кислоты, проявляет селективность к красителю метиленовому синему и пестицидному препарату ивермектину, а сорбент, модифицированный олигомером гликолевой кислоты, - к красителю метаниловому желтому и желатину.
3. Контакт модифицированных сорбентов с физиологическим раствором в течение 30 суток сопровождается гидролизом сложноэфирных связей в закрепленных на поверхности углеродной матрицы цепях олигомеров гидроксикислот и снижением рН среды от 6,3 до 1,8. В процессе десорбции снижается количество нанесенных модификаторов в 1,1-4 раза и увеличивается удельная площадь поверхности сорбентов в 1,3-4,5 раза в зависимости от способа модифицирования. Количество образованных гидроксикислот составляет 7,1-7,6 мг/г сорбента. Это позволяет предполагать наличие пролонгированного действия у данных материалов.
4. Определение биологической активности модифицированных сорбентов показало, что они могут быть эффективно использованы в качестве антибактериальных препаратов, в частности, для лечения диарейного синдрома, отравлений животных пестицидами и заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах, включенных в Перечень ВАК РФ:

1. Пьянова Л. Г., Бакланова О. Н., Дроздов В. А., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С. Разработка углеродных модифицированных сорбентов медицинского назначения // Химия в интересах устойчивого развития. - 2014. - Т.22. - № 6. - С. 633-641.

2. Пьянова Л. Г., Бакланова О. Н., Лихолобов В. А., Дроздов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С. Разработка способа модифицирования углеродных сорбентов полимером гликолевой кислоты с целью создания новых углеродных материалов медицинского назначения // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2015. - Т. 51. - №3. - С.293-301.
3. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Дроздов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С., Герунова Л. К., Новиков Д. Г. Исследование особенностей модифицирования углеродного сорбента молочной и гликолевой кислотами с их последующей поликонденсацией // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2016. - Т.52. - №3. - С.278-284.
4. P'yanova L. G., Sedanova A. V., Drozdetskaya (Delyagina) M. S. Synthesis and research of modified carbon sorbents with hydroxy acids // Procedia Engineering. - 2016. - V.152. - P. 639 – 646.
5. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Дроздов В. А., Бакланова О. Н., Талзи В. П., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С., Корниенко Н. В. Синтез и физико-химические свойства биоспецифического углеродного сорбента, модифицированного олигомерами молочной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т.53. - №4. – С.368-374.
6. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Герунова Л. К., Дроздецкая (Делягина) М. С., Седанова А. В., Корниенко Н. В. Адсорбция красителей метиленового синего и метанилового желтого модифицированными углеродными сорбентами // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. - Вып. 12. – С. 1678-1682.
7. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С. Основы технологических подходов к синтезу модифицированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения // Российский химический журнал. - 2018. – Т. LXII. №1-2. - С.160-170.

Тезисы докладов и материалы конференций:

8. Пьянова Л. Г., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С., Кривченко А. А. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбента, модифицированного гликолевой кислотой // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции, 12-18 мая, 2014, Омск / ИППУ СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014. - С.273.
9. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В., Лихолобов В. А. Модифицирование углеродного сорбента полимером гликолевой кислоты и изучение его антибактериальных свойств // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции, 12-18 мая, 2014, Омск / ИППУ СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014. - С.88-89.
10. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В. Изучение физико-химических свойств углеродного сорбента, модифицированного полимером гликолевой кислоты // Динамика систем, механизмов и машин. - 2014. - №3. - С.264-268.
11. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М.С., Новиков Д. Г. Физико-химические особенности модифицирования углеродного сорбента сополимером гликолевой и молочной кислот // Материалы I Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности, 13-17 апреля 2015 года, Москва-Клязьма, 2015 г. - С.46-47.
12. Пьянова Л. Г., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С., Корниенко Н. В. Применение метода низкотемпературной адсорбции азота для контроля синтеза новых углерод-

ных материалов // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 5-й международной научно-технической конференции (Омск, 25-30 апреля 2015). – Омск: Изд-во ИНТЕХ, 2015. - С.112-113.

13. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В. Влияние условий модифицирования углеродных сорбентов олигомерами гидроксикислот на их физико-химические и медико-биологические свойства // Материалы X Всероссийской конференции «Химия и медицина» с Молодежной научной школой, Уфа-Абзаково, 31 мая-6 июня 2015. - С.71-72.

14. Пьянова Л. Г., Седанова А. В., Дроздецкая (Делягина) М. С. Синтез и исследование модифицированных гидроксикислотами углеродных сорбентов // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 6й международной научно-практической конференции (Омск, 25-30 апреля 2016 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. – С.131.

15. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В. Особенности синтеза углеродного сорбента, модифицированного полимером молочной кислоты // Химия под знаком СИГМА : исследования, инновации, технологии : Тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции, 15-20 мая, 2016, Омск / ИППУ СО РАН. – Омск : ИППУ СО РАН, 2016. – С.243-244.

16. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В. Углеродные сорбенты медицинского назначения, модифицированные биосовместимыми олигомерами гидроксикислот // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016 г., г. Екатеринбург. - Том 2. - С. 272.

17. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В., Лихолобов В. А. Изучение процесса десорбции (миграции) олигомеров/сополимера гидроксикислот с поверхности модифицированных сорбентов в водных растворах // Динамика систем, механизмов и машин. - 2016. – Т.3. №1. - С.185-189.

18. Дроздецкая (Делягина) М. С., Пьянова Л. Г., Седанова А. В. Разработка и исследование полимермодифицированных углеродных сорбентов с биоспецифическими свойствами // Материалы IX международного конгресса Биотехнология: состояние и перспективы развития, 20-22 февраля 2017 года, г. Москва. - Т.1 - С.319-321.

Патенты

19. Пат. 2541103 Российская Федерация, МПК А61К31/191, А61К33/44, А61К31/04, А61К31/10. Углеродный сорбент с антибактериальными и антимикотическими свойствами и способ его получения / Л. Г. Пьянова, О. А. Бакланова, В. А. Лихолобов, А. В. Седанова, М. С. Дроздецкая (Делягина), Т. И. Долгих; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). - опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4. – 11 с.

20. Пат. 2655301 Российская Федерация, МПК А61К31/191, А61К33/44, В01J20/20, А61Р31/04, А61Р31/10. Углеродный сорбент с биоспецифическими свойствами и способ его получения / Л. Г. Пьянова, В. А. Лихолобов, А. В. Седанова, М. С. Дроздецкая (Делягина); патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). - опубл. 24.05.2018, Бюл. № 15. – 13 с.

Подписано в печать
Формат 60x84/16
Бумага офсетная
П.л. –
Способ печати – оперативный
Тираж
Отпечатано с оригинала-макета в типографии
Заказ №