

8. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 5. -С. 485-497.
9. Заблуд В. Н., Трофимчук А. К., Скопенко В. В. // Теор. и эксперим. химия. -1983. -19, № 5. -С. 632-636.

Киев. ун-т

Поступила 8.04.93

УДК 541.83:15

Н. Т. Картель, Л. Н. Бортуц

## СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЯ КАУ, ПОКРЫТОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

С целью создания сорбентов с улучшенной биосовместимостью и низкой запыленностью синтезированы образцы на основе косточкового углеродного гемосорбента КАУ, покрытые пленкой поливинилхлорида. Изучены сорбционно-кинетические характеристики полученных материалов. Показано, что тонкое полимерное покрытие снижает запыленность углеродных сорбентов, повышает их биосовместимость и вместе с тем не приводит к заметному снижению их сорбционных свойств.

Активным углям принадлежит доминирующее положение среди сорбционных материалов, предназначенных для детоксикации крови и других биологических жидкостей организма. Однако, несмотря на очевидные достоинства углей, клинический опыт применения углеродных гемосорбентов показал, что прямой контакт крови с этими материалами может приводить к травматизации форменных элементов, а также вымыванию частиц угольной пыли в кровяное русло. Увеличить биосовместимость углеродных сорбентов и снизить их запыленность можно микрокапсулированием гранул сорбента, т. е. модифицированием их поверхности гемосовместимым полимером. Покрытие активных углей уменьшает их повреждающее действие на кровь, но в то же время снижает скорость удаления растворенных веществ из крови, поэтому при определении массы полимера, необходимого для покрытия гранул, следует выбрать компромиссное решение, обеспечивающее, с одной стороны, приемлемую биосовместимость материала, а с другой — удовлетворительные поглотительные и кинетические характеристики по отношению к растворенным веществам.

Цель данной работы — исследование сорбционных свойств модифицированного поливинилхлоридом (ПВХ) углеродного гемосорбента на основе косточкового активированного угля КАУ.

Предварительно подготовленные образцы углеродного гемосорбента покрывали ПВХ, растворенным в ацетоне из расчета 0,05—2,00 г ПВХ на 100 г угля. Использовали поливинилхлорид и ацетон марки "х. ч.". Пористую структуру исходного и модифицированных образцов оценивали по параметрам объема сорбционных пор по бензолу (эксикаторный метод) и удельной поверхности пор по азоту (метод тепловой десорбции, хроматографически). Для ряда образцов были сняты ртутные порограммы (Пор-Сайзер, М 9200, Культроникс-Франс). Поверхность угля до и после модифицирования исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi"). Сорбционно-кинетические характеристики гемосорбентов определяли количественно расчетным путем по веществам-маркерам с использованием разработанной ранее модели [1, 2]. Степень запыленности физиологического раствора после контакта с углем в стандартных условиях определяли на приборе МАРК-1. Для этого навеску угля 0,5 г помещали в коническую колбу, добавляли 20 мг физиологического

© Н. Т. Картель, Л. Н. Бортуц, 1994

раствора и гепарин (2,5 тыс. ед), встряхивали в течение 15 мин и затем определяли запыленность раствора на приборе МАРК-1.



Рис. 1. Фотографии непокрытого (а) и покрытого (б) углей КАУ.

На рис. 1, а, б представлены микрофотографии исходных и покрытых ПВХ гранул угля, полученные на сканирующем электронном микроскопе с увеличением в 2000 раз. Их анализ свидетельствует о том, что поверхность непокрытых гранул чрезвычайно неровная, на ней видны слабоприкрепленные частицы, которые могут оторваться от поверхности угля при перфузии жидкости. Покрытые гранулы имеют более сглаженную поверхность и лишь небольшое количество слабоприкрепленных частиц. Как показали тестовые исследования полученных покрытых образцов после контакта с исходным раствором (табл. 1), увеличение толщины покрытия приводит к снижению запыленности.

Т а б л и ц а 1

Запыленность углеродных сорбентов

Размер частиц, мкм	Физиологический раствор	Раствор после контакта с углем, покрытым ПВХ, %					
		0	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
0.0—1.23	2	9	0	1	0	0	0
1.64—2.88	0	74	0	0	0	0	0
3.29—4.52	103	1019	238	118	85	66	46
4.94—6.17	64	495	155	64	19	49	33
6.58—7.82	25	266	92	41	15	21	14
8.23—9.47	24	175	61	14	9	17	12
9.88—11.1	14	90	39	9	3	5	6
11.5—12.7	25	61	28	5	3	6	3
13.1—14.4	11	25	21	7	3	6	4
14.8—16.0	13	12	20	6	2	3	6
16.4—17.7	9	5	16	7	2	3	3
18.1—19.3	8	3	9	2	1	3	3
19.7—21.0	11	1	10	2	0	4	1
21.4—22.6	12	1	6	1	0	3	1
23.0—24.2	9	1	5	3	3	1	0
24.7—25.9	56	5	26	5	5	7	3
Суммарное количество частиц в 1 см <sup>3</sup>	386	2242	726	252	183	194	135

Однако нанесение на гранулы полимерной пленки неизбежно должно изменить пористую структуру угля. Действительно, приведенные в табл. 2 характеристики пористости исходного и модифицированных образцов углей КАУ свидетельствуют о том, что при содержании ПВХ на поверхности углей в пределах 0.05—1.0 %, а это соответствует, по-видимому, неплотному “островному” покрытию, незначительно изменяются параметры пористой структуры. Это же подтверждают данные ртутной порометрии. При более плотном покрытии (более 1 %) сорбционные характеристики снижаются по отношению к исходному образцу, хотя абсолютные значения объема пор ( $V_s$ ) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) для образца даже с 5 %-м содержанием ПВХ остаются достаточно высокими. Это позволяет считать, что покрытие угля осуществляется главным образом в макропорах и не затрагивает практически сорбционные

поры. Поэтому рассматриваемые образцы полученных углей КАУ с покрытием из ПВХ следует считать перспективными для использования в качестве гемосорбентов.

Поглотительную способность углеродных гемосорбентов обычно оценивают по веществам-маркерам, среди которых наиболее приняты метиленовый голубой (319 а.е.м.), моделирующий класс низкомолекулярных веществ (100—500 а.е.м.), и витамин В<sub>12</sub> (1355 а.е.м.), представляющих класс “средних” (500—5000 а.е.м.) молекул.

Влияние покрытия на сорбционно-кинетические характеристики модифицированных сорбентов оценивали по результатам исследования кинетики сорбции указанных веществ в статических условиях, а затем рассчитывали коэффициенты сорбционной активности ( $a_0$ ) и кинетические параметры ( $\beta$ ), необходимые для определения эксплуатационных характеристик сорбентов в массообменных устройствах. Результаты расчета приведены в табл. 3. Сравнивая коэффициенты начальной активности, а также параметры  $k = a_0\beta$  для исследованных углей, можно сделать вывод, что покрытие приводит к снижению поглотительной способности и по средним, и по низкомолекулярным веществам. Так, при содержании ПВХ до 1 % указанные коэффициенты по малым молекулам уменьшились примерно в 2 раза, а по “средним” — в 2,6 раза.

Т а б л и ц а 3

Адсорбционно-кинетические параметры исходного и покрытых образцов углей КАУ

ПВХ, %	Метиленовый голубой (м. м. 319)			Витамин В <sub>12</sub> (м. м. 1355)		
	$a_0, \frac{\sqrt{\text{мг} \cdot \text{л}}}{\text{г}}$	$k, \frac{\sqrt{\text{мг} \cdot \text{л}}}{\text{г} \cdot \text{мин}}$	$I_{\text{отн}}$	$a_0, \frac{\sqrt{\text{мг} \cdot \text{л}}}{\text{г}}$	$k \cdot 10^{-2}, \frac{\sqrt{\text{мг} \cdot \text{л}}}{\text{г} \cdot \text{мин}}$	$I_{\text{отн}}$
0	25.90	0.32		4.50	3.35	1.00
0.05	15.54	0.29	1.00	1.97	1.93	0.58
0.5	6.82	0.12	0.90	2.00	1.72	0.51
1.0	7.07	0.11	0.38	2.93	1.29	0.38
2.0	5.05	0.09	0.34, 0.28	2.53	1.26	0.37

Примечания. Параметры определены для интервала концентраций вещества-маркера 50—500 мг/л при условии приближения к адсорбционному закону Фрейндлиха вида  $A(t) = A_0(t)C^{1/2}$ ;  $I_{\text{отн}}$  — относительный коэффициент активности.

Ввиду того что в лечебной практике возникает проблема подбора оптимальных условий проведения гемоперфузии, нами были выполнены также расчеты по определению эффективности перфузии — степени очищения раствора в текущий момент времени. Для оценки использован показатель клиренса  $\frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \cdot V$ , т. е. коэффициент эффективности очищения раствора от вещества, подлежащего выведению ( $C_{\text{вх}}$  и  $C_{\text{вых}}$  — концентрация вещества соответственно на входе и выходе колонки,  $V$  — объемная скорость пропускания раствора).

На рис. 2 представлена динамика изменения элиминации колонки по метиленовому голубому и витамину В<sub>12</sub>. Поскольку достаточно длительное поступление вредных веществ и метаболитов в очищаемую

Т а б л и ц а 2

Характеристики пористой структуры углей КАУ

Образец	ПВХ, %	$S_{\text{уд}}(\text{N}_2), \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{д}}(\text{C}_6\text{H}_6), \text{см}^3/\text{г}$
1	0	2200	0.87
2	0.05	2180	0.85
3	0.50	2170	0.85
4	1.00	2060	0.84
5	2.00	2050	0.82
6	5.00	1860	0.79

кровь из тканевого депо поддерживает определенное время концентрацию веществ, подлежащих выведению, на исходном уровне, то реальную гемосорбцию следует рассматривать с точки зрения модели "на проток" [1], согласно которой входная концентрация вещества постоянна. Из рисунков видно, что клиренс на колонке с покрытыми углями меньше, чем с непокрытым углем, т. е. полимерное покрытие ухудшает поглощательную способность исходного сорбента. При этом негативное влияние покрытия возрастает с увеличением содержания полимера. Плотное покрытие (0.5 % и более) снижает сорбционные свойства исходного угля до такой степени, что эксплуатационные характеристики предполагаемого массообменника резко ухудшаются.

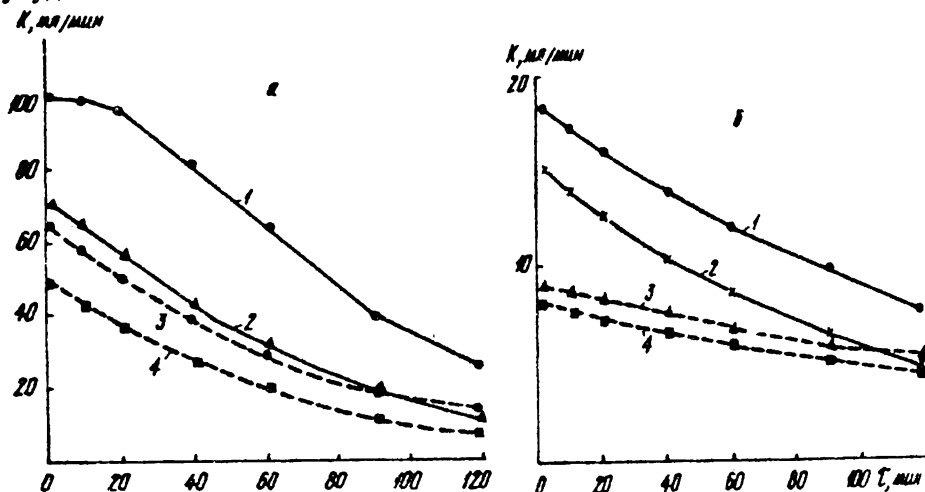


Рис. 2. Динамика изменения клиренса по метиленовому голубому (исходная концентрация 1500 мг/л) (а) и по витамину В<sub>12</sub> (исходная концентрация 500 мг/л) (б) при перфузии раствора с объемной скоростью 100 мл/мин через колонку объемом 100 мл: 1 — исходный КАУ; 2—4 — КАУ и 0,05, 1 и 2 % ПВХ соответственно.

Исследования показали, что покрытие углей полимерной пленкой значительно снижает степень запыленности исходного угля. При этом тонкая полимерная пленка (до 0,05 %) существенно не меняет поглощательную способность угля и снижает степень его запыленности. Покрытые такими полимерными пленками угли КАУ сохраняют весьма высокую сорбционную активность и могут рассматриваться как потенциальные гемосорбенты с улучшенной биосовместимостью.

**РЕЗЮМЕ.** З метою створення сорбентів з поліпшеною біосумісністю і низьким запыленням синтезовані дослідні зразки на основі кісточкового вуглецевого гемосорбенту КАУ, покритих полімерною плівкою з полівінілхлориду. Вивчені сорбційно-кінетичні характеристики одержаних матеріалів. Показано, що тонкий шар полімерного покриття зменшує запылення вуглецевих сорбентів, підвищує їх біосумісність, але не призводить до помітного зниження їх сорбційних властивостей.

**SUMMARY.** The carbon sorbents based on active coal from fruit stones (KAU) coated with polymer film of polyvinylchloride were synthesised for preparing of new sorbents for medical usage possessing high biocompatibility and low dust content. The kinetic-sorption properties of obtained materials were investigated. It was shown, that thin polymer film decreased sorbents dust content, increased their biocompatibility and practically does not affect their sorption properties.

1. Картель Н. Т., Карявцева Л. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1982. -№ 10. -С. 61-65.

2. Картель Н. Т., Карявцева Л. А., Чихмян Ю. П. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 4. -С. 379-382.