

УДК 544.723;661.183

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГРАФИТА

Г.П. Хандорин, Г.И. Дубов, В.И. Мазин, В.Г. Макотченко**, А.С. Назаров**, В.Е. Федоров**, О.Л. Хасанов*,
Н.В. Рязанцева***, А.В. Штейнле****, Л.А. Штейнле****, О.Е. Чечина***, А.В. Ратькин***

Томский атомный центр

*Томский политехнический университет

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

***Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

****Томский военно-медицинский институт

E-mail: steinle@mail.tomsknnet.ru

Разработана опытно-промышленная технология синтеза наноструктурированного графита путем фторирования графита гептафторидом йода и термическим разложением интеркалированных соединений фторированного графита. Создана экспериментальная технологическая установка, изготовлены опытные партии наноструктурированного графита с высокой площадью удельной поверхности и сорбционной емкостью, которые апробированы в качестве сорбента в перевязочных медицинских материалах.

Ключевые слова:

Интеркалированные соединения фторированного графита, наноструктурированный графит, фторгалогены, адсорбционная способность, раневая повязка.

Key words:

Fluorinated graphite intercalated compounds, nanostructured graphite, fluorine-halogens, adsorption ability, wound dressing.

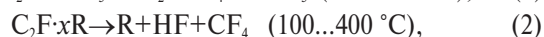
В начале 70-х гг. XX в. в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, было показано [1], что при взаимодействии графита с сильными фторокислителями (ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5 , XeF_2 , JF_7 , FNO_3) или их растворами в неводных растворителях (HF , фреоны) в области температур 20...100 °С образуются полифторидуглероды в форме их интеркалированных соединений, содержащие, соответственно, или фторокислитель, или фторокислитель и растворитель, с общей формулой $\text{C}_x\text{F}\cdot y\text{ЭF}_n (\cdot z\text{R})$, где ЭF_n – фторокислитель, а R – растворитель (например, $\text{C}_{14}\text{F}\cdot\text{ClF}_3\cdot 3\text{HF}$; $\text{C}_8\text{F}\cdot\text{ClF}_3\cdot\text{SbF}_5$; $\text{C}_{31}\text{ClF}_8$ и др.).

За последние 30 лет накоплен значительный объем данных по синтезу и физико-химическим свойствам интеркалированных соединений фторированного графита (ИСФГ), которые получают низкотемпературным газофазным или жидкофаз-

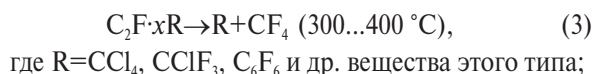
ным фторированием природного графита сильными окислителями – фторгалогенами [2, 3].

Одним из интересных и важнейших свойств ИСФГ является их способность при термическом нагреве до 100...550 °С разлагаться с образованием пухообразного материала в виде наноструктурированного графита (НСГ) низкой плотности (0,5...1,8 кг/м³), который обладает уникально высокой сорбционной емкостью по отношению к жидким фазам.

Установлено [4], что термическое разложение ИСФГ в зависимости от природы интеркалянта протекает по следующим схемам:



где $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, C_6H_6 и др. органические водородсодержащие соединения;



где $R = CCl_4, CClF_3, C_6F_6$ и др. вещества этого типа;



где $R = N_2O_4, N_2O$ и SO_2 .

Таким образом, при термораспаде ИСФГ расширение слоистых частиц графита достигается не только за счет возрастания давления паров летучего интеркалянта, как в случае известных интеркалированных соединений окисленного графита [5], но и за счет дополнительного образования тетрафторида углерода в результате термораспада фторграфитовой матрицы и возможного образования газообразных продуктов взаимодействия интеркалянта с матрицей. Это приводит к большей степени расширения слоистой структуры графита и к получению НСГ с гораздо меньшей насыпной плотностью, а, следовательно, и большей сорбционной емкостью.

Изучение указанных свойств НСГ [4, 6], получаемых при термораспаде ИСФГ, полностью подтвердило эти предположения. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что термораспад ИСФГ при умеренных температурах позволяет получать НСГ с насыпной плотностью по объему 0,5...1,10 дм³/г.

Таблица 1. Насыпная плотность и массовый выход НСГ при термораспаде ИСФГ идеализированного состава C_2F_xR

R в C_2F_xR	Содержание матричного углерода, ± 1 мас. %	Содержание R, ± 1 мас. %	Выход НСГ, ± 1 мас. %	Плотность НСГ по объему, дм ³ /г
ClF_3	43	21	33	0,59...0,77
N_2O	44	17	40	0,53...0,71
$(CH_3)_2CO$	48	14	44	0,50...0,53
CCl_4	42	23	38	0,67...0,77
$CClF_3$	43	20	39	0,59...0,67
J_2	28	49	22	0,83...1,10

В табл. 2 приведены данные [3] по сорбционной емкости наноструктурированного графита, полученного из ИСФГ, по отношению к керосину, несимметричному диметилгидразину (НДМГ) при 20 °С и тетраоксиду диазота при 0 °С. Для сравнения в табл. 2 приведены аналогичные данные для расширенных графитов (РГ), полученных из интеркалированных соединений окисленного графита (ИСОГ) – бисульфата и нитрата графита, приготовленных по стандартным методикам [5].

Таблица 2. Сорбционная емкость различных форм РГ по отношению к жидким токсикантам

Предшественник НСГ (РГ)	Насыпная плотность по объему, дм ³ /г	Сорбционная емкость НСГ (РГ), г/г		
		Керосин	НДМГ	N_2O_4
ИСФГ	0,59...0,77	80...90	240...260	90...100
ИСОГ (БГ*)	0,20...0,23	30...40	70...80	40...50
ИСОГ (НГ*)	0,30...0,33	30...40	70...80	40...50

*Соответственно, бисульфат (БГ) и нитрат (НГ) графита.

Отметим, что в результате фторирования графитовой матрицы сильными фторокислителями в графеновых слоях частично разрываются ковалентные связи между атомами углерода, и в массе ИСФГ образуется огромное количество свободных радикалов – ненасыщенных атомных связей. Этим, в частности, объясняется последующая высокая сорбционная емкость наноструктурированных форм графита из ИСФГ по отношению к жидким органическим веществам и большим биологическим молекулам (табл. 3) [6].

Таблица 3. Сорбционная емкость НСГ (РГ) по отношению к органическим веществам

Предшественник НСГ (РГ) (размер частиц)	Сорбционная емкость по отношению к органическому веществу, г/г					
	Ацетон	Бензол	CCl_4	Бромформ	H_2SO_4	НДМГ
НСГ						
$C_2F_x \cdot ClF_3$ (200...300 мкм)	190	205	342	591	395	188
$C_2F_x \cdot ClF_3$ (630 мкм)	176	195	320	570	376	180
$C_2F_x \cdot (CH_3)_2CO$ (200...300 мкм)	151	166		406	322	145
РГ						
БГ** (200...300 мкм)	22	19	29	47	32	19
УСВР**	–	35	50	–	40	20

**Соответственно, бисульфат графита (БГ) и углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР).

Наноструктурированный графит, образующийся при термораспаде ИСФГ, – это материал, содержащий 88...97 мас. % углерода и 2...12 мас. % фтора, ковалентно связанного с углеродом, а также другие элементы. По сути, НСГ является продуктом химически безопасным для человека и представляющим собой стерильную графеновую вату.

Острой и актуальной проблемой является профилактика и борьба с инфекционными осложнениями ранений и травм. Несмотря на применение новейших антибиотиков и стремления следовать правилам адекватной антибактериальной терапии, частота инфекционных осложнений неуклонно увеличивается. В решениях многочисленных мировых хирургических форумов постоянно указывается на важность изыскания новых средств предупреждения развития инфекции в ране, ускоряющих процессы очищения от некротических тканей и усиливающих регенерацию. Тем не менее, задача далека от окончательного решения.

Использование повязок является основным методом лечения ран и профилактики инфекционных осложнений, и ассортимент разрабатываемых перевязочных средств в мире постоянно растет. Особенно актуально создание повязок для первой фазы раневого процесса, когда необходимы сорбирующее, антимикробное, некролитическое и обез-

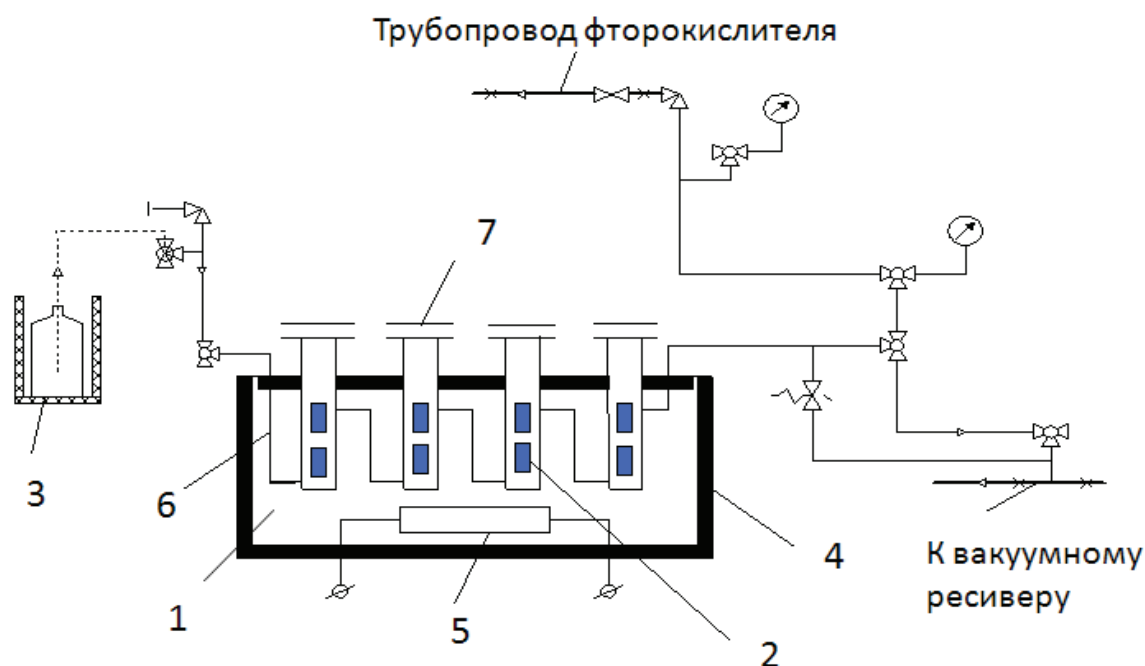


Рис. 1. Схема экспериментальной технологической установки для синтеза ИСФГ фторированием графита в газовой фазе фторокислителей: 1) модуль синтеза; 2) тигель с навеской графита; 3) сосуд Дьюара с жидким азотом; 4) термоизолирующий кожух; 5) трубчатый нагреватель; 6) газовые трубы; 7) крышка колонки

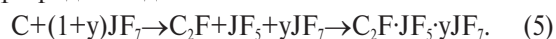
боливающее защитные действия. В этом направлении ещё не в полной мере раскрыт потенциал нанотехнологий и наноматериалов.

Целью настоящего исследования являлось разработка опытно-промышленной технологии изготовления наноструктурированного графита и создание на его основе сорбционного слоя для раневой адсорбирующей повязки с высокой сорбционной способностью.

Исследуемые материалы и условия экспериментов

В качестве исходных реагентов для синтеза интеркалятов фторграфита использовали природный крупнокристаллический графит Тайгинского месторождения (Урал, Россия) – чистота 99,9 %, содержание фракции 0,2 мм 80 мас. %, расстояние между графитовыми слоями 0,336 нм; а также гептафторид йода с массовой долей JF_7 не менее 98,5 мас. % производства ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск. Предпочтительное использование JF_7 для интеркалирования природного графита обусловлено тем, что фториды йода из фторгалогенов наименее химически агрессивные вещества, а элементный йод, образующийся при термическом разложении ИСФГ, широко используется в медицинской практике и обладает дезинфицирующим действием.

Брутто-реакцию фторирования графита гептафторидом йода можно записать как:



Процесс фторирования ведется в течение 4...12 ч при температуре 20 °С. Эквивалентная формула образующегося ИСФГ: от $\text{C}_{1,8}\text{F} \cdot 0,16\text{JF}_3$ до $\text{C}_{1,4}\text{F} \cdot 0,2\text{JF}_3$ [3]. Схема экспериментальной технологической установки приведена на рис. 1. В технологии полностью отсутствуют жидкие сбросы и токсичные газовые выбросы, что делает ее экологически привлекательной при масштабном применении.

В результате синтеза получены навески ИСФГ с приростом массы от 2,3 до 3,5 г/г графита. Микрофотография порошка ИСФГ приведена на рис. 2. Порошок имел насыпную плотность ~0,4 г/см³. Химический состав порошка (мол. доли) – углерод : фтор : йод = 2,34 : 1,25 : 0,38.



Рис. 2. Микрофотография порошка ИСФГ

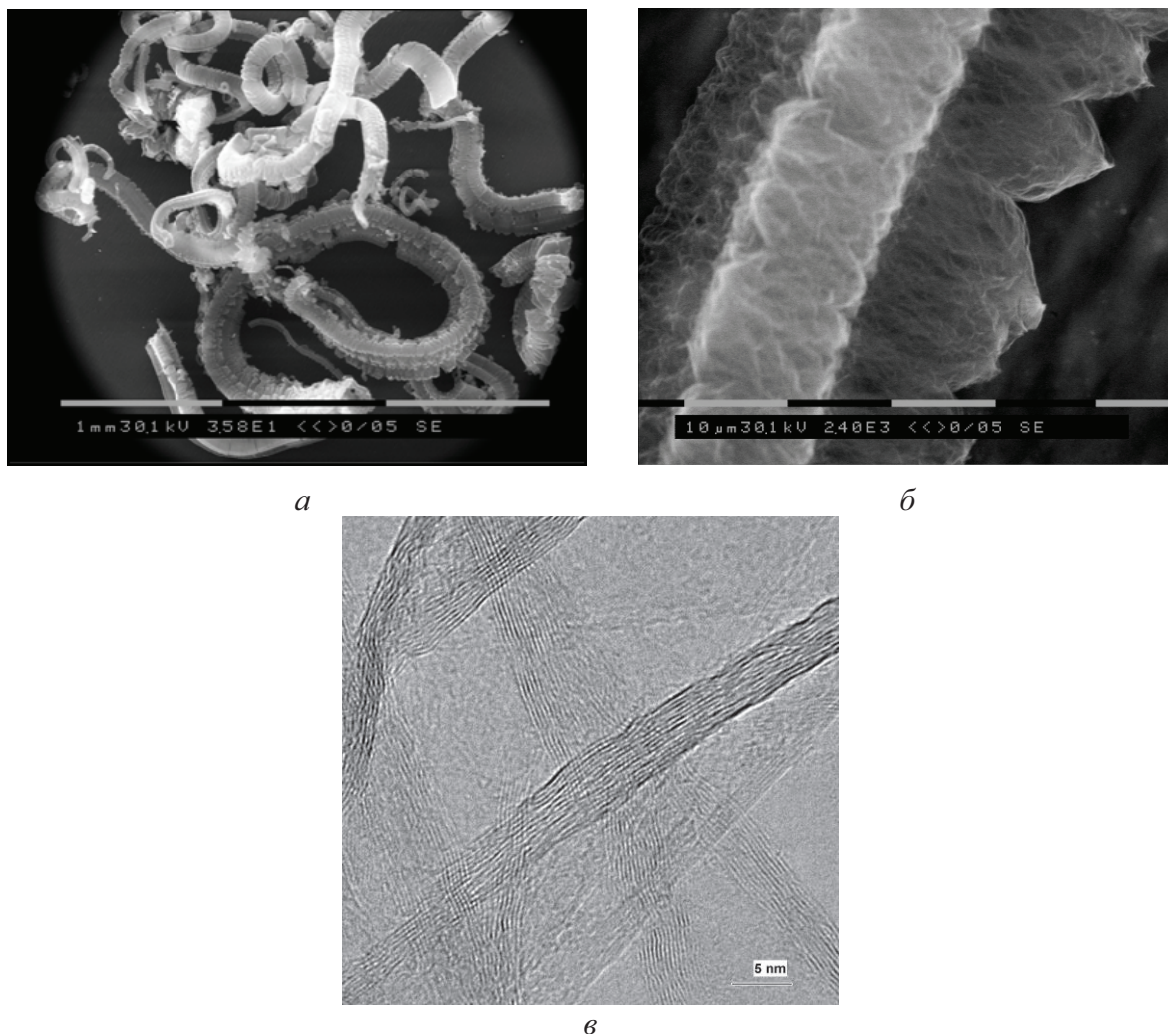


Рис. 3. ПЭМ-фотографии частиц наноструктурированного графита: а) внешний вид частиц НСГ (масштаб 1 мм); б) наноструктура частицы (масштаб 10 мкм); в) графеновые кластеры в НСГ (масштаб 5 нм)

Термическую деструкцию ИСФГ осуществляли в разогретом сушильном шкафу, помещая туда навески ИСФГ массой от 0,3 до 0,5 г в тонкостенном стакане из нержавеющей стали объемом 0,25 дм³. Образующийся наноструктурированный графит представлял собой пухообразный материал черного цвета объемной плотностью без утрямбовки более 1 дм³/г. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) представлены на рис. 3.

Частицы НСГ (рис. 3, а) представлены спиралевидными нитями длиной до 7...10 мм и толщиной, соответствующей размеру чешуек природного графита. Графеновые слои в НСГ разделены между собой (рис. 3, б), и по данным малоуглового нейтронного рассеяния толщина стопок графеновых слоев составляет от 6 до 8 нм, которые подтверждены электронной микрофотографией (5...6 нм)

(рис. 3, в), что соответствует 15–25 графеновым слоям в стопке. Расстояние между графеновыми листами в стопках увеличено до 0,345...0,349 против 0,336 нм природного графита. Содержание адсорбированного йода достигало 1...2 мас. %.

Анализ удельной поверхности НСГ проводился методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ), по данным которого площадь удельной поверхности НСГ превышает 300 м²/г. Такой материал способен поглощать и прочно удерживать на 1 г до 300 г жидкости. После обработки природного графита фторокислителем получаемый НСГ полностью стерилен и безопасен для медицинских применений, что подтверждено клиническими исследованиями [7, 8].

Для хранения и транспортировки НСГ (графеновую вату) затаривали в однолитровые пластмассовые контейнеры (рис. 4).

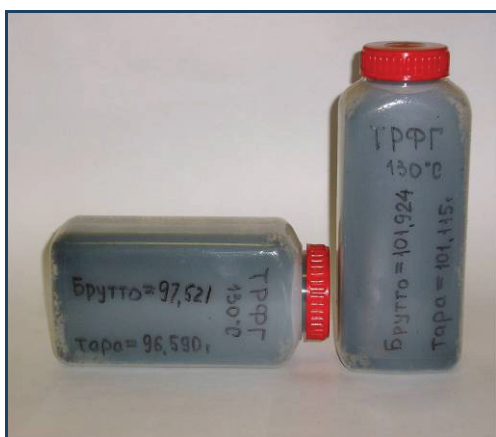


Рис. 4. Однолитровые пластмассовые контейнеры, заполненные наноструктурированным графитом

Применение наноструктурированного графита

В данной работе НСГ, обладающий высокой сорбционной емкостью, был применен в качестве адсорбента в медицинских перевязочных материалах.

Известны, например, субмикропористые медицинские повязки ACTISORB® из активированного угля, импрегнированного серебром, производимые компанией «Johnson & Johnson Wound Management» [9]. Активный слой повязки изготавливается из плетеной вискозы, которую предварительно карбонизируют, а затем активируют при 800...900 °С в атмосфере углекислого газа. Активированный уголь связывает бактерии, токсины и запахи, а серебро подавляет размножение микроорганизмов, содержащихся в ране и, тем самым, снижает риск инфекционных осложнений. Среди отечественных перевязочных материалов известны аналогичные углеродные тканевые салфетки СО-РУСАЛ® и атравматические поверхностно-активные углеродные салфетки ЛЕГИУС®, выпускаемые ООО «НПЦ «УВИКОМ» [10]. Салфетки представляют собой ткань черного цвета саржевого пере-

плетения, полученную путем карбонизации вискозной ткани в присутствии катализатора с последующей графитацией и обработкой электрохимическим методом.

Углеродная ткань салфеток ЛЕГИУС® подвергается спецобработке, в результате чего на поверхность углеродных волокон прививаются кислородосодержащие группы (карбонильные, карбоксильные, фенольные и др.). Содержание углерода – не менее 99,5 мас. %, площадь удельной поверхности – 2 м²/г, сорбция жидкости – до 130 мас. % [10]. Клинические исследования показали значительное превосходство углеродной активированной ткани в качестве перевязочного материала в сравнении с традиционными способами санации под влажно-высыхающими и мазевыми повязками.

Адсорбирующие повязки, представленные на рынке, по своей поглотительной способности не уступают медицинским марле и вате, а их цены по сравнению с ватно-марлевыми повязками существенно выше.

Поэтому в данной работе исследовалась эффективность применения перевязочных материалов с адсорбирующим компонентом НСГ, имеющим на два порядка большую площадь удельной поверхности, чем углерод в салфетке ЛЕГИУС®, и соответственно, большую поглотительную способность для раневого отделяемого.

Для достижения цели работы коллективом авторов была предложена оригинальная раневая адсорбирующая повязка. Повязка включает слой проникаемого материала, находящийся в контакте с раневой поверхностью, прилегающий к нему адсорбционный слой, а также один и более внешних защитных слоев. Адсорбционным слоем повязки является графеновая вата из НСГ, полученная термическим разложением интеркалированных соединений на основе окисленной графитовой матрицы с гетероатомами фторгалогенов [7]. В качестве последних использовались фториды йода.



Рис. 5. Раневая повязка в виде сорбционной подушечки: а) графеновая вата из НСГ на фильтровальной бумаге; б) раневая повязка в форме адсорбционной подушечки

Сама повязка представляла собой сорбционную подушечку размером от 5×5 до 8×8 см, толщиной 2...4 мм, где в качестве проницаемого материала использовалась обеззоленная фильтровальная бумага (рис. 5). Подушечки после ультрафиолетовой стерилизации накладывались на рану. Для приготовления одной раневой повязки требовалось от 0,015 до 0,055 г НСГ в зависимости от размера. На рис. 5 для сравнения рядом с навеской графеновой ваты массой 0,035 г показана стандартная таблетка активированного угля массой 0,25 г.

Предложенная в качестве рабочего варианта проницаемого материала повязки обеззоленная фильтровальная бумага «Белая лента» обладает равномерным и однородным распределением пор на поверхности и прочно удерживает сорбционный слой из графеновой ваты внутри подушечки. Практически вся фильтровальная бумага такого типа подвергается пропитке синтетическими смолами, что обеспечивает ей достаточную прочность относительно механических, термических и климатических воздействий, а также придает стойкость к различным агрессивным средам. Проницаемые слои из такой бумаги не меняют природу раневого отделяемого, почти не адсорбируют жидкость внутри слоя, обладают минимальной адгезией, следовательно, атравматичны.

Результаты исследований НСГ в адсорбирующих повязках

Проведенные эксперименты по лечению ран на животных подтвердили, что поглощенное раневое отделяемое прочно фиксируется в межслоевых порах частиц НСГ. В итоге условия вегетирования микрофлоры в ране значительно ухудшаются. Воздухо- и паропроницаемость сорбционного слоя позволяют поддерживать сбалансированный воздухообмен и уровень влажности раневой среды. Графеновая вата из НСГ обладает преимущественно гидрофобными свойствами и не вызывает пересыхания раневой поверхности.

В исследуемой группе подушечки раневых повязок на всех перевязках послеоперационного периода отделялись от раневых поверхностей безболезненно, самостоятельно и без усилий. Поверхности подушечек раневых повязок со стороны ран были влажными, но сохраняли целостность. Наружные поверхности подушечек раневых повязок были абсолютно сухими и сохраняли белый цвет фильтровальной бумаги. Масса подушечек с экссудатом на 1-е сутки после операции увеличивалась почти на 5000 % – с $0,035 \pm 0,003$ г до $1,735 \pm 0,480$ г.

В контрольной группе традиционные ватно-марлевые повязки обильно промокали раневым отделяемым, которое протекало под повязки. Все повязки исчерпывали свой сорбционный потенциал в первые часы после наложения и прилипали к ранам. Конечности у животных контрольной группы были отечны и болезненны при пальпации. Пере-

вязки были травматичны по сравнению с исследуемой группой, поэтому животные нуждались в обезболивании. Результаты цитологических исследований подтвердили высокую эффективность исследуемых раневых повязок с сорбционным слоем из графеновой ваты НСГ по сравнению с ватно-марлевыми повязками. Некротический тип цитограмм у всех животных в исследуемой группе отсутствовал [8].

Лучевые методы диагностики выявили на фоне сохранения кровотока в бедренных артериях исследуемой и контрольной групп слабое развитие коллатералей, длительные сужения бедренных артерий и пролонгированные увеличения скорости кровотока в них в контрольной группе животных. Это подтвердило затяжной характер восстановления кровообращения в сегментах конечностей у животных контрольной группы по сравнению с исследуемой. Морфологические исследования бедренных артерий и костей выявили восстановление их анатомии и функции [11].

При апробации наноструктурированного графита в качестве адсорбента раневой повязки в эксперименте *in vitro* проводилось исследование его токсических свойств в отношении клеток крови человека (мононуклеарные лейкоциты). Для этого выделенные у 12-ти здоровых добровольцев мононуклеарные лейкоциты в количестве 10^6 клеток/мл культивировались в течение суток в питательной среде с добавлением частиц НСГ, после чего с помощью трипанового синего оценивалась их жизнеспособность. Кроме того, методом проточной цитофлуориметрии проводилось изучение программированной гибели (апоптоза) клеток в аннексиновом тесте с использованием пропидия иодида. Исследования показали, что при воздействии на культуру мононуклеаров частиц НСГ в конечной концентрации ($5,00 \pm 0,25$) мг/мл уровень жизнеспособности клеток составил 97,5 (97,0...98,0) %, что достоверно не отличалось от значений исследуемого показателя в контроле [98,0 (97,0...98,0) %, $p > 0,05$]. Количество погибших клеток путем апоптоза оказалось равным 3,5 (3,0...4,0) %, что было достоверно ниже ($p = 0,041$) величины данного параметра в интактной культуре [5,0 (4,0...5,0) %].

Таким образом, сорбционный слой повязки из наноструктурированного графита обеспечивает эффективный «вертикальный дренаж», не позволяет раневому отделяемому проникать на кожные покровы, создаёт благоприятные условия для скорейшего перехода в фазу регенерации; является воздухо- и паропроницаемым. По своей адсорбционной и поглощательной способности графеновая вата из наноструктурированного графита значительно превосходит все известные сорбционные материалы как медицинского, так и общетехнического значения. Исследование его токсических свойств в отношении клеток крови человека показало, что наноструктурированный графит не оказывает цитотоксического влияния.

Выводы

1. Разработана опытно-промышленная технология синтеза наноструктурированного графита путем фторирования графита гептафторидом йода с последующим термическим разложением интеркалированных соединений фторированного графита. Создана экспериментальная технологическая установка, изготовлены опытные партии наноструктурированного графита с высокой площадью удельной поверхности ($300 \text{ м}^2/\text{г}$) и сорбционной емкостью (300 г жидкости на 1 г наноструктурированного графита).
2. Наноструктурированный графит апробирован в качестве сорбента в перевязочных медицин-

ских материалах. Исследование раневой адсорбирующей повязки с сорбционным слоем на основе наноструктурированного графита показало ее высокую ранозаживляющую активность и отсутствие цитотоксических свойств. Это открывает перспективы и является основанием для проведения комплексных исследований по разработке и созданию опытно-промышленных образцов нового перевязочного материала.

Исследования выполнены при поддержке ГК № 02.513.11.3434 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митькин В.Н. Обзор типов неорганических полимерных фторуглеродных материалов и проблем взаимосвязи их строения и свойств // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44. – № 1. – С. 99–138.
2. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е. и др. Образование интеркалированных соединений в системах «графит-фторокислитель» // Современные неорганические фториды: Сб. трудов I Междунар. сибирского семинара ISIF-2003 по современным неорганическим фторидам / под ред. д.х.н., проф. В.В. Волкова. – Новосибирск, 2003. – С. 177–180.
3. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е. и др. Синтез полифториддиуглерода и области его применения // Фторидные технологии: Тезисы докл. Всеросс. научно-практ. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 56.
4. Логвиненко В.А., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е. Использование интеркалированных соединений фторированного графита для получения новых форм расширенного графита // Современные неорганические фториды: Сб. трудов I Междунар. сибирского семинара ISIF-2003 по современным неорганическим фторидам / под ред. д.х.н., проф. В.В. Волкова. – Новосибирск, 2003. – С. 163–165.
5. Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалированного графита – новые подходы к химии и технологии // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – № 8. – С. 1302–1306.
6. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е. и др. Нанографит в инженерной экологии и хирургии повреждений // Фторидные технологии: Тез. докл. Всеросс. научно-практ. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 57.
7. Рязанцева Н.В., Хандорин Г.П., Хасанов О.Л. и др. Экспериментальное обоснование эффективности раневой адсорбирующей повязки на основе наноструктурированного графита // Бюллетень сибирской медицины. – 2009. – Т. 8. – № 4. – С. 60–63.
8. Штейнле А.В., Рязанцева Н.В., Гаврилин Е.В. и др. Чрескостный остеосинтез и нанотехнологии в лечении сочетанных огнестрельных костно-венозных повреждений конечностей // Сибирский медицинский журнал. – 2009. – Т. 24. – № 3. – С. 92–102.
9. Лечебная повязка с активированным углем и серебром АСТІ-SORB. 2010. URL: <http://www.legmed.ru> (дата обращения: 05.02.2010).
10. Раневая сорбирующая повязка: патент 2173175 Рос. Федерация. Оpubл. 10.09.2001.
11. Туманов В.П., Герман Г. Методическое руководство по лечению ран. – М.: Пауль Хартманн, 2000. – 123 с.

Поступила 05.02.2010 г.