

## Литература

1. Montanari L., Montanari F., Cilurzo B., Conti I. et al. // J. Control. Rel. 1998. Vol. 56. P. 219–229.
2. Sosnowski S. // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 637–643.
3. Suljovrujic E., Ignjatovic N., Uskokovic D. // Radiation Physics and Chemist. 2003. Vol. 67, № 3–4. P. 375–379.
4. Henn G., Birkinshaw C., Buggy M., Jones E. // J. of Materials Science: Materials in Medicine. 1996. Vol. 7, № 10. P. 591–595.
5. Weiler A., Reinhard F. G. // The Journal of Arthroscopic and Related Surgery. 2000. Vol. 16, № 3. P. 305–21.
6. Paul M.-A., Delcourt C., Alexandre M., Degere Ph., Monteverde F., Dubois Ph. // Polymer Degradation and Stability. 2005. Vol. 87. P. 535–542.
7. Nuutinen J.-P., Clerc C., Tõrmälä P. // J. of Biomaterials Science. Polymer Edition. 2003. Vol. 14, № 3. P. 255–266.
8. Белов Д. А., Круль Л. П., Поликарпов А. П., Климовцова И. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 3. С. 30–35.

*D. A. BELOV*

### RADIATION AND HYDROLYTIC DESTRUCTION EFFECT ON PHASE AND RELAXATION TRANSITION IN POLY-L- AND POLY-D,L- LACTIDES

#### Summary

Radiation and hydrolytic destruction of poly-L-lactide and poly-D,L-lactide has been investigated. Temperatures of phase and relaxation transition in polylactides has determined by thermomechanical analysis and differential scanning calorimetry. The molecular weight polylactides has been measured determined by a gel permeation chromatographic. Regularity of polylactide destruction under the influence of ionizing radiation are established. Criteria of a choice of a material for manufacturing biodegradable implants are proposed.

УДК 541.135

*А. К. БОЛВАКО, А. А. ЧЕРНИК, И. М. ЖАРСКИЙ*

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНОДОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $PbO_2/SnO_2$ , ДОПИРОВАННОЙ $Co^{2+}$

*Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Электроды на основе  $PbO_2$  нашли широкое применение в электрохимических процессах синтеза сильных окислителей, разрушения органических и неорганических загрязнителей воды [1] и токсичных отходов [2]. Такие аноды позволяют синтезировать  $O_3$  с высоким выходом по току (ВТ) вследствие стабилизации образующихся при анодной поляризации радикалов  $\cdot O_2$  и  $\cdot OH$  [3, 4].

Электрокаталитическая активность  $PbO_2$ -анодов может быть значительно увеличена путем их объемного электрохимического допирования различными катионными и анионными допантами [2, 5–7]. Каталитическая активность допированных электродов обусловлена высокими скоростями анодного разряда молекул  $H_2O$  на дефектах поверхности с образованием адсорбированных гидроксид-радикалов  $\cdot OH_{адс}$ , которые являются промежуточным соединением в реакции переноса кислорода в анодном процессе [2, 6].

Известно [5], что введение в состав  $\beta$ - $PbO_2$  катионов  $Sn^{4+}$  оказывает влияние на соотношение  $O:Pb$  в кристаллической решетке  $PbO_2$ . Предполагается, что такая модификация  $PbO_2$  может существенно увеличить электрокаталитическую активность в реакциях переноса кислорода, а также коррозионную стойкость таких анодов.

В работе [4] показано, что  $PbO_2$ , синтезированный из борфтористоводородного электролита, характеризуется высоким ВТ  $O_3$ , а также имеет повышенную коррозионную стойкость [9] по сравнению с  $PbO_2$ , осажденным из нитратных электролитов [1-3, 5-8], что обусловлено положительным влиянием анионов  $F^-$ , входящих в состав  $PbO_2$ -матрицы [2].

В настоящей работе были исследованы физико-химические свойства композиций на основе  $PbO_2/SnO_2$ , допированных катионами  $Co^{2+}$ .

Синтез анодного покрытия осуществляли в соответствии с методикой [10] на графитовой подложке МПГ-6 с видимой площадью поверхности  $4 \text{ см}^2$  при содержании в электролите  $0,12\text{--}0,50 \text{ моль/дм}^3 \text{ Sn}(\text{BF}_4)_2$ . Активное анодное покрытие  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ , допированное катионами  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$ ), получали при введении в электролит  $\text{Co}^{2+}$  в количестве  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ . Максимальный ВТ анодной композиции составлял  $94\text{--}96\%$ , что обусловлено протеканием побочного процесса выделения  $\text{O}_2$ . Толщина покрытия до  $1 \text{ мм}$ .

Микрофотографии поверхности и спектры элементного анализа получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201, исследование структуры образцов осуществляли с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в излучении  $\text{Cu K}_\alpha$ . Поляризационные измерения и определение ВТ  $\text{O}_3$  проводили аналогично [9].

Согласно данным элементного анализа, увеличение концентрации  $\text{Sn}^{2+}$  в электролите от  $0,12$  до  $0,50 \text{ моль/дм}^3$  приводит к возрастанию содержания олова в покрытии от  $1,01 \pm 0,005$  до  $6,04 \pm 0,05 \text{ ат.}\%$ . Присутствие в составе электролита катионов  $\text{Co}^{2+}$  не оказывает значительного влияния на процесс образования  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ . Содержание  $\text{Co}$  в составе активного покрытия не превышало  $0,5 \text{ ат.}\%$ . С ростом плотности тока от  $0,5$  до  $2,5 \text{ А/дм}^2$  возрастало число дефектов поверхности, обусловленных парциальной реакцией образования газообразного кислорода.

Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, свидетельствуют о том, что морфология поверхности «чистого»  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  и  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$  имеет подобный вид (рис. 1, а, б). При этом для  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$  на поверхности наблюдается образование кристаллитов размером до  $10 \text{ мкм}$  с повышенным содержанием  $\text{Sn}$  (рис. 1, в), что может быть обусловлено влиянием адсорбции  $\text{Co}^{2+}$  на процесс электрокристаллизации. Формирование такой высокодефектной структуры поверхности может способствовать образованию большего количества адсорбированных радикалов  $\cdot\text{OH}$  [6].



Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных при  $i = 1 \text{ А/дм}^2$ , при увеличении в  $500$  (а, б) и  $1000$  (в) раз: а –  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ ; б, в –  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$

На основании данных рентгенофазового анализа было установлено, что синтезированные оксидные композиции включают  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллографические фазы  $\text{PbO}_2$ . Как следует из дифракционной штрих-диаграммы (рис. 2, б), по сравнению с «чистым»  $\text{PbO}_2$  (рис. 2, а, в) наблюдается значительное снижение интенсивности пиков, соответствующих формам  $(130)$  для  $\alpha\text{-PbO}_2$  и  $(101)$  и  $(110)$   $\beta\text{-PbO}_2$ . В то же время интенсивность рефлексов отражения для формы  $\beta\text{-PbO}_2$  в плоскости  $(200)$  аномально увеличивается, что может обуславливать различия в электрохимических свойствах данного электрода по сравнению с «чистым»  $\beta\text{-PbO}_2$ .

На синтезированных таким образом анодных материалах исследовали возможность электрохимического получения  $\text{O}_3$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $0,5\text{--}5,0 \text{ моль/дм}^3$  при температуре  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ . На основании поляризационных измерений в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  было установлено, что основные процессы во всех случаях протекают положительнее потенциала  $1,7 \text{ В}$ , что соответствует процессу выделения кислорода ( $E^0 = 1,23 \text{ В}$ ). Наибольшую активность электроды проявляют в растворе  $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , наименьшую – в растворе  $5,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

На суммарных поляризационных кривых  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электродов в растворе  $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3) можно выделить несколько линейных областей:  $2,2\text{--}2,4 \text{ В}$  и  $2,4\text{--}2,8 \text{ В}$ . В первой области происходит образование  $\text{O}_2$ , а при потенциалах больше  $2,4 \text{ В}$  протекает образование  $\text{O}_3$ , что можно проследить по парциальной кривой выделения  $\text{O}_3$ . Допирование  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  анодов ионами кобальта приводит к сдвигу поляризационной кривой в анодную сторону на  $50\text{--}80 \text{ мВ}$ , что обусловлено увеличением перенапряжения суммарного анодного процесса и процесса образования  $\text{O}_2$ .

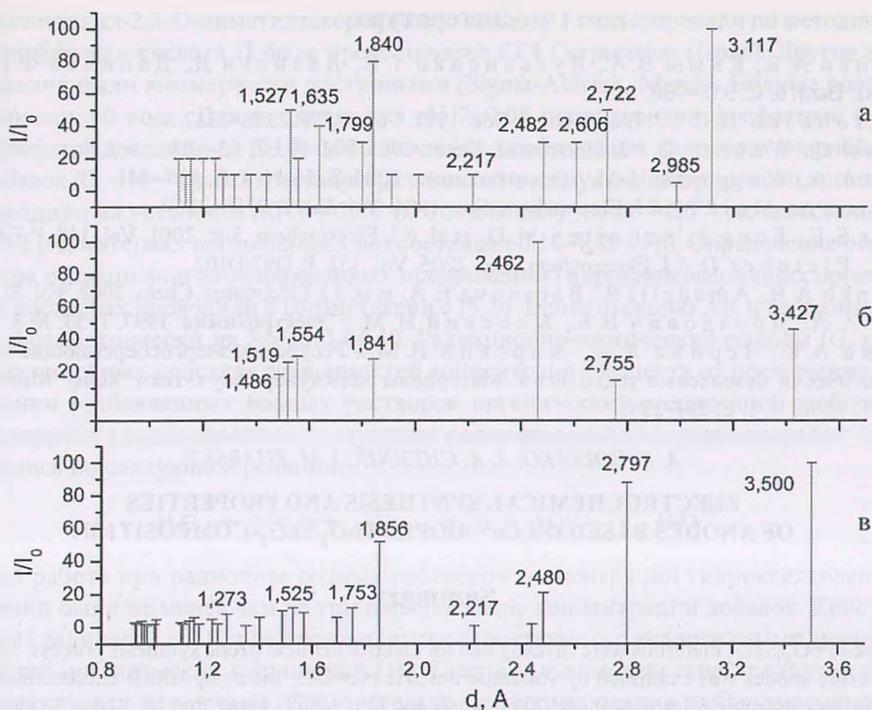


Рис. 2. Дифракционные штрих-диаграммы эталонного  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  (а),  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$  (б) и  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (в)

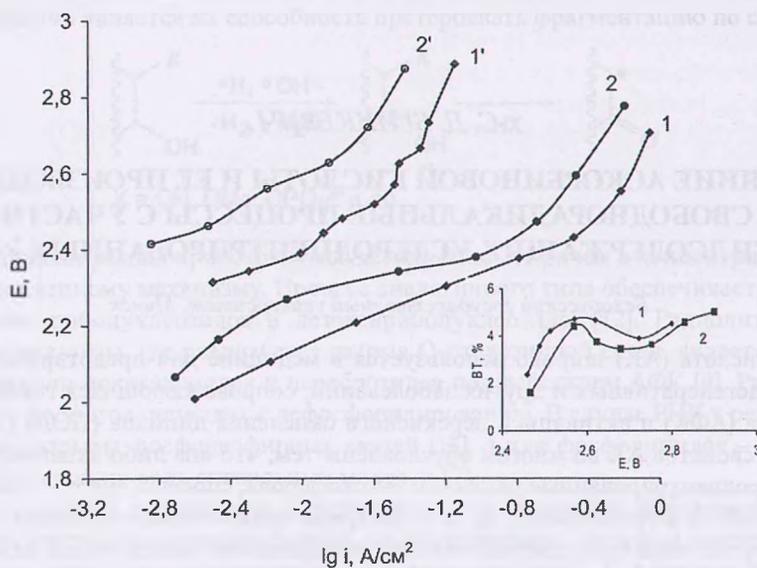


Рис. 3. Поляризационные кривые суммарного анодного процесса (1, 2) и процесса выделения  $\text{O}_3$  (1', 2') на  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$  (1, 1') и  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  (2, 2'). На врезке – зависимость ВТ  $\text{O}_3$  от анодного потенциала для  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$  (1) и  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  (2)

По данным поляризационных измерений в интервале температур 10–45 °С рассчитаны значения эффективной энергии активации для синтезированных активных покрытий. Установлено, что в области потенциалов до 2,7–2,8 В процесс протекает в кинетической области с постепенным переходом в диффузионную.

Как следует из рис. 3, наибольший ВТ  $\text{O}_3$  на  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  в диапазоне потенциалов 2,6–2,8 В составляет 3,75%, а на  $\text{Co-PbO}_2/\text{SnO}_2$  – 4,43%. В аналогичных условиях ВТ  $\text{O}_3$  на  $\text{PbO}_2$  и  $\text{Pt}$  составляет менее 4 и менее 1% соответственно. При этом аноды, модифицированные  $\text{Co}^{2+}$ , характеризуются более стабильной зависимостью ВТ от потенциала, что является очень важным для промышленного применения.

Таким образом, установлено, что путем совместного анодного осаждения могут быть синтезированы анодные электродные материалы на основе композиции  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ , модифицированной катионами  $\text{Co}^{2+}$ , обладающие высокой электрокаталитической активностью в реакции выделения озона.

## Литература

1. Величенко А. Б., Кныш В. А., Лукьяненко Т. В., Девильи Д., Данилов Ф. И. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 6. С. 955–960.
2. Feng J., Johnson D. C. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 3328–3337.
3. Grambow C., Wabner D. // J. Electroanal. Chem. 1985. Vol. 195. P. 95–108.
4. Черник А. А., Жарский И. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 4. С. 436–441.
5. Delmastro A., Maja M. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. P. 2756–2760.
6. Treimer S. E., Feng J., Scholten M. D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. E459–E463.
7. Mohd Y., Pletcher D. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. P. D97–D102.
8. Velichenko A. B., Amadelli R., Baranova E. A. et al. // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 527, № 1–2. P. 56–64.
9. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 384–392.
10. Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 19–20 ноября 2008 г. Мн.: БГТУ, 2008. Ч. 1. С. 291–294.

A. K. BOLVAKO, A. A. CHERNIK, I. M. ZHARSKY

### ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ANODES BASED ON $\text{Co}^{2+}$ -DOPED $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -COMPOSITION

#### Summary

The  $\text{Co}^{2+}$ -doped  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  materials were investigated for electrochemical ozone synthesis process. The electrochemical activity of metal-oxide anodes was examined by voltamperometric methods, the composition and coatings morphology was examined by scanning electronic microscopy and X-ray analyses. Our results show that lead-tin dioxide anodes with grate catalytic activity can be obtained.

УДК 541.15:547.475.2

С. Д. БРИНКЕВИЧ

### ВЛИЯНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ НА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ $\alpha$ -ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ

Белорусский государственный университет, Минск

Аскорбиновая кислота (АК) широко используется в медицине для предотвращения и лечения сердечно-сосудистых, дегенеративных и других заболеваний, сопровождающихся гиперпродукцией активных форм кислорода (АФК) и активацией перекисного окисления липидов (ПОЛ) [1, 2]. Считается, что фармакологические свойства АК во многом обусловлены тем, что она либо акцептирует АФК, либо восстанавливает кислородцентрированные радикалы  $\alpha$ -токоферола, способствуя тем самым повышению его антиоксидантных свойств в организме [1, 3]. В то же время практически отсутствует информация о том, как влияет АК на другие типы свободнорадикальных превращений биологически важных веществ.

В работах [4–9] развивается концепция, согласно которой реакции свободнорадикальной фрагментации играют важную роль в повреждении биосистем. Эти процессы протекают через стадию образования  $\alpha$ -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов (ГУР) и приводят к деструкции и модификации аминокислот [6], липидов [7, 8], углеводов [9]. В настоящей работе методом стационарного радиолиза изучено взаимодействие АК и ее производных с ГУР, образующимися при радиолизе деаэрированных водных растворов этиленгликоля,  $\alpha$ -метилгликозида, мальтозы,  $\alpha$ -глицерофосфата,  $\alpha$ -глюкозофосфата.

