

пластификатора. Тем не менее остальные факторы также существенно изменяют селективность, что является важным при разработке ИСЭ с требуемыми свойствами для использования в составе мультисенсорных систем.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х02Р-018).

1. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М., 1980.
2. Байулеску Г., Кошофрец В. Применение ионоселективных мембранных электродов в органическом анализе. М., 1980.
3. Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чупахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. М., 1991.
4. Хаваш Е. Ионо- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. М., 1988.
5. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / Под ред. О.М. Петрухина. М., 1986.
6. Bakker E., Diamond D., Lewenstam A., Pretsch E. // *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 393. P. 11.
7. Legin A.V., Vlasov Yu.G., Rudnitskaya A.M., Vyckov E.A. // *Proc. of Int. Conf. «Transducers' 95 – Eurosensors IX»*. Stockholm, 1995. Vol. 2. P. 938.
8. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. и др. // *Журн. прикл. химии*. 1996. Т. 69. С. 958.
9. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. и др. // *Там же*. 1998. Т. 71. С. 1483.
10. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В., Мурзина Ю.Г. // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. С. 542.
11. Власов Ю.Г., Легин А.В. // Академик Б.П. Никольский. Жизнь. Труды. Школа / Под ред. А.А. Белюстина и Ф.А. Белинской. СПб., 2000. С. 267.
12. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. // *Ионный обмен и ионметрия*. 2000. Вып. 10. С. 145.
13. Луцик Я.Ф. Некоторые закономерности функционирования и аналитическое применение катионселективных электродов на основе высших сульфокислот и их композиций с нейтральными переносчиками: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Мн., 1988.
14. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л., 1980.
15. Bakker E. // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69. P. 1061.
16. Buck R.P., Lindner E. // *Pure and Appl. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 2527.
17. Коппель И.А., Паю А.И. // *Реакц. способности орган. соед.* 1974. Т. 11. С. 121.
18. Легин А.В., Рудницкая А.М., Смирнова А.Л. и др. // *Журн. прикл. химии*. 1999. Т. 72. С. 105.

Поступила в редакцию 18.11.2003.

**Владимир Владимирович Егоров** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией НИИФХП.

**Борис Александрович Николаев** – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии.

**Елена Александровна Турбина** – инженер ПО «Беларуськалий».

УДК 547.458.83

Д.С. ЗИМНИЦКИЙ, Т.Л. ЮРКШТОВИЧ, П.М. БЫЧКОВСКИЙ

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И УСЛОВИЙ ЕЕ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДОМ АЗОТА(IV) НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

The oxidation of native and mercerized cellulose by solutions with different concentrations of nitrogen(IV) oxide in  $CCl_4$  was studied. The reactivity of mercerized cellulose in oxidation process was shown to be higher than that of native cellulose. The action of dilute (10 and 15 %) solutions of  $N_2O_4$  doesn't affect the degree of crystallinity of cellulose samples. The oxidation in this conditions proceeds exclusively in amorphous regions and on the surface of crystallites. The oxidation of cellulose in concentrated (40 %) solution leads to destruction of crystallites of cellulose, increase in surface area and swelling in water. Physicochemical and acidic properties of oxidized cellulose were investigated.

Интерес медицины к окисленной оксидом азота(IV) целлюлозе – монокарбоксилцеллюлозе (МКЦ) – вызван целым комплексом ее уникальных медико-биологических свойств. МКЦ – признанный во всем мире гемостатик, применяемый практически при всех видах хирургических операций [1]. В ряде работ отмечается наличие у МКЦ противоопухолевого [2], иммуностимулирующего [3] и репаративного [4] действий, а при имплантации в организм – способности предотвращать развитие спаечных процессов [5, 6].



Перечисленные свойства МКЦ наряду с рассасываемостью [7] в организме без образования токсичных продуктов делают ее чрезвычайно перспективным материалом медицинского назначения. В основе этого процесса лежит химическая деполимеризация [8, 9], сопровождающаяся ферментативным гидролизом, в связи с чем большой интерес представляют физико-химические свойства химически и структурно модифицированных окисленных целлюлоз, поскольку именно они могут определять полноту и сроки рассасывания МКЦ в организме. Наличие карбоксильных групп в составе МКЦ обеспечивает возможность иммобилизации на ней лекарственных веществ посредством ионной [10] или ковалентной (амидной) [11] связи и достижения пролонгации их действия.

Оксид азота(IV) является одним из наиболее избирательных окислителей целлюлозы, т. е. его действие распространяется преимущественно на первичные гидроксильные группы глюкопиранозного цикла макромолекулы, которые окисляются до карбоксильных. Под действием  $N_2O_4$  могут протекать и побочные процессы: декристаллизация, нитрование, образование карбонильных и других групп. Глубина протекания побочных реакций зависит в первую очередь от условий проведения процесса окисления.

МКЦ может образовываться в результате воздействия на целлюлозу жидких, газообразных окислов азота и их растворов в индифферентных органических растворителях. В [12] отмечается, что окисление целлюлозы жидкими окислами азота протекает очень медленно и сопровождается образованием большого числа побочных (нитрозфирных и карбонильных) групп, а газообразными – при повышенной температуре (343 К) и давлении (до 70 атм.) – позволяет получать МКЦ с максимальной степенью окисления в течение непродолжительного времени. Однако окисление целлюлозы оксидом азота(IV) при давлении более 1 атм. может привести к возгоранию целлюлозного материала и созданию в автоклаве высоких труднорегулируемых давлений, так как реакция сопровождается выделением большого количества тепла. Кроме того, получаемые в данных условиях МКЦ характеризуются неравномерностью распределения карбоксильных групп по поверхности целлюлозного полотна и достаточно высоким содержанием нитрозфирных и карбонильных групп.

В наименьшей степени побочные процессы протекают при окислении целлюлозы растворами оксида азота(IV) в индифферентных органических растворителях: полученные в таких условиях МКЦ содержат минимальные количества побочных функциональных групп [13].

Для получения и использования МКЦ большое значение имеет степень кристалличности полученных образцов. Если МКЦ предполагается использовать в качестве биodeградирующих гемостатических материалов или полимерных средств доставки лекарств с коротким сроком рассасывания, предпочтение отдается образцам с низкой степенью кристалличности. При этом требуемая скорость рассасывания и необходимая механическая прочность задаются условиями получения МКЦ.

В связи с изложенным целью данной работы являлось изучение влияния структуры исходного целлюлозного материала и условий проведения процесса окисления целлюлозы растворами оксида азота(IV) в тетрахлорметане на химический состав и физико-химические свойства МКЦ. Полученные образцы предполагается использовать для сорбционной иммобилизации лекарственных веществ с целью оценки влияния структуры и свойств МКЦ на этот процесс.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходного целлюлозного материала была использована хлопчатобумажная бязь, имеющая структурную модификацию целлюлозы-I (рассчитанный по методу Сегала [14] индекс кристалличности (IK) равен 0,87).

Мерсеризацию целлюлозы осуществляли 20 % раствором гидроксида натрия при 273 К в течение 3 ч [15]. Окисление исходной и мерсеризованной целлюлозы проводили 10–40 % растворами оксида азота(IV) в тетрахлорметане в течение разного времени при температуре  $292 \pm 2$  К и соотношении целлюлоза: раствор 1:10 г/мл. При окислении в данных условиях полностью сохранялся внешний вид исходного целлюлозного материала. Полученные образцы окисленной целлюлозы анализировали на содержание карбоксильных групп кальций-ацетатным методом [16], азота – методом Кьельдаля [17], карбонильных групп – по реакции со спиртовым раствором гидроксиламина гидрохлорида и последующим потенциометрическим титрованием выделившейся кислоты гидроксидом натрия до  $\text{pH}=3,2$  [18].

Удельную поверхность ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) МКЦ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 2200 (Quantachrome Corp., США). Поскольку реакции иммобилизации лекарственных веществ на МКЦ протекают в водных растворах, была сделана оценка удельной поверхности образцов МКЦ в набухшем состоянии. Для этого применяли метод инклюдирования [19], т. е. набухшие в воде образцы МКЦ трехкратно последовательно обрабатывали ацетоном и гексаном, затем сушили в вакуумном термостате при температуре  $323 \pm 2$  К до постоянной массы.

Степень набухания ( $Q$ , г/г) МКЦ в воде определяли гравиметрически центрифугированием [20], а степень полимеризации (СП) – вискозиметрически, в качестве растворителя применяли кадмийэтилендиамин. Расчет СП проводили по уравнению Штаудингера [21], используя значения вязкостно-молекулярной константы ( $K_m$ ) для растворов исходной целлюлозы в данном растворителе. Аналогичный подход к определению СП окисленной целлюлозы описан в [22].

Оценку кислотных свойств полученных МКЦ проводили методом потенциометрического титрования с последующей обработкой экспериментальных результатов с помощью модифицированного уравнения Гендерсона – Гассельбаха [23]. Титрантом являлся раствор гидроксида натрия; в процессе титрования использовали метод отдельных навесок в присутствии фонового электролита хлорида натрия при ионной силе внешнего раствора 0,05 моль/л ( $T=298 \pm 0,5$  К);  $\text{pH}$  равновесных растворов измеряли на лабораторном иономере марки HI 9321 с помощью стеклянного электрода с водородной функцией, калиброванного по стандартным буферным растворам.

Облучение образцов МКЦ проводили на  $\gamma$ -установке (источник излучения  $^{137}\text{Cs}$ ) в течение 90 ч. Поглощенная доза составила 100 кГр.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре JR-810 «Jesco». Препарирование образцов осуществляли методом прямого прессования с бромидом калия. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре фирмы Carl Zeiss ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр, HZGb-4A).

#### Результаты и их обсуждение

Структуре целлюлозы-II соответствует дифрактограмма с тремя пиками при  $2\theta=22$ , 20 и 12 град. Однако на дифрактограмме подвергнутой щелочной обработке целлюлозы (рис. 1, кривая б) имеются достаточно интенсивный пик при  $2\theta=23$  град (002 – интерференция целлюлозы-I) и остаточный дифракционный максимум при  $2\theta=20$ –19 град ( $10\bar{1}$  – интерференция целлюлозы-II). Это свидетельствует о частичном превращении целлюлозы-I в целлюлозу-II в указанных условиях обработки бязевого полотно раствором гидроксида натрия. Степень мерсеризации целлюлозы зависит не только от концентрации раствора щелочи и температуры обработки, но и от многих других факторов: структурной организации исходной целлюлозы, текстуры, способа отмывки гидроксида натрия и др. Авторы [15] указывают на то, что полного перехода целлюлозы-I в целлюлозу-II для образцов хлопковой целлюлозы достичь не удастся.

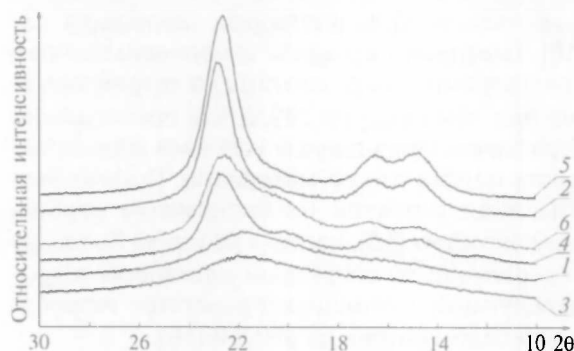


Рис. 1. Дифрактограммы образцов МКЦ-1 (1), МКЦ-2 (2), МКЦ-3 (3) и МКЦ-4 (4), исходной (5) и мерсеризованной целлюлозы (6)

занных полос поглощения является характерным для неполной мерсеризации целлюлозы и отражает сдвиги в конформации ее макромолекул [24].

Изменение контура и интенсивности поглощения в области  $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь), а также сдвиг максимума полосы в сторону более высоких частот в ИК-спектре целлюлозы, подвергнутой щелочной обработке, свидетельствует о перераспределении системы водородных связей и уменьшении числа гидроксиллов, включенных в сильную водородную связь.

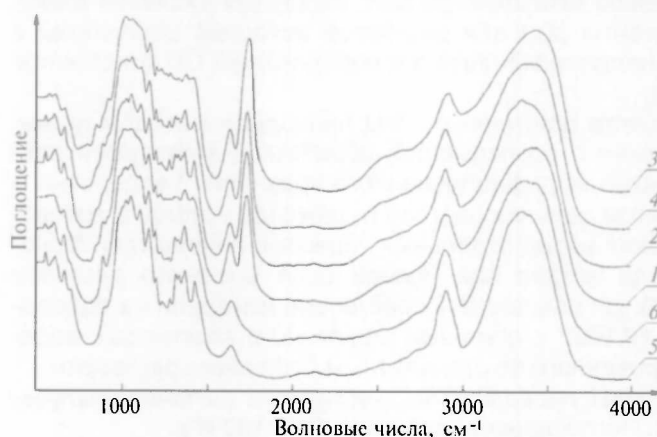


Рис. 2. ИК-спектры образцов МКЦ-1 (1), МКЦ-2 (2), МКЦ-3 (3) и МКЦ-4 (4), исходной (5) и мерсеризованной целлюлозы (6)

что получение на его основе окисленной целлюлозы с содержанием карбоксильных групп  $1,8\text{ ммоль/г}$  (МКЦ-4) было осуществлено с использованием  $10\%$  раствора  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{CCl}_4$ , в то время как в случае исходной целлюлозы для достижения такой же степени окисления (МКЦ-2) потребовался при прочих равных условиях (температура, время, модуль ванны)  $15\%$  раствор.

Дифрактограммы МКЦ-2 и исходной целлюлозы (см. рис. 1) практически не отличаются, что свидетельствует о протекании реакции окисления  $10\%$  раствором  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{CCl}_4$  в аморфных участках структуры целлюлозы и на поверхности кристаллитов. В то же время дифрактограммы МКЦ-4 и мерсеризованного целлюлозного образца, из которого она была получена, имеют существенные различия: сильное падение дифракционного максимума при  $2\theta=20\text{--}19$  град и более четкое проявление пиков в области  $2\theta=17\text{--}15$  град. Это свидетельствует об уменьшении доли структурной модификации целлюлозы-II при окислении мерсеризованной целлюлозы  $10\%$  раствором ок-

Появление структуры, характерной для целлюлозы-II, подтверждается увеличением интенсивности полосы поглощения при  $895\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания C-H) и уменьшением интенсивности полосы при  $1430\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп) в ИК-спектрах обработанной щелочью целлюлозы по сравнению с исходной (рис. 2). Наблюдаемое изменение интенсивностей ука-

Таким образом, осуществлен частичный переход структуры целлюлозы-I в целлюлозу-II, сопровождающийся увеличением фракции низкоупорядоченного материала и уменьшением доли кристаллических зон. Полученный образец характеризуется более высокой способностью к окислению растворами оксида азота(IV) в тетрахлорметане. Из данных табл. 1 видно,

сида азота(IV) в тетрахлорметане. Известно [14], что при обработке целлюлозы растворами щелочей происходит снижение средней СП, обусловленное гидролитическим распадом макромолекул, а также силами набухания, развивающимися в целлюлозной системе и действующими неравномерно вследствие гетерогенности ее внутренней структуры. Логично предположить, что фракция целлюлозы-II сильнее деполимеризована, а последующее окисление оксидом азота(IV) сопровождается еще более значительным уменьшением СП и образованием водорастворимых олигомерных продуктов, которые удаляются в процессе отмывки образца.

Таблица 1

Условия получения и данные химического анализа образцов МКЦ

Образец	Условия получения		Данные химического анализа			
	Время окисления, ч	Концентрация $N_2O_4$ в $CCl_4$ , %	Содержание азота, %	Содержание карбоксильных групп, ммоль/г	Содержание карбоксильных групп, %	Содержание карбонильных групп, %
МКЦ-1	5	40	0,12	1,8 (2,0)*	8,1 (9,0)*	1,2 (2,0)*
МКЦ-2	24	15	0,09	1,8 (2,0)*	8,1 (9,0)*	1,2 (1,9)*
МКЦ-3	24	40	0,15	3,8 (4,0)*	17,1 (18,0)*	2,7 (3,4)*
МКЦ-4	24	10	0,08	1,8 (2,0)*	8,1 (9,0)*	1,2 (2,0)*

Примечание. Здесь и в табл. 2\* – характеристики образцов МКЦ, облученных  $\gamma$ -лучами в дозе 100 кГр.

В отличие от 10 и 15 % растворов  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  40 % раствор вызывает существенное изменение трехмерного порядка в структуре исходной целлюлозы, т. е. взаимодействие оксида азота(IV) с целлюлозой в данном случае протекает не только в межкристаллитных пространствах, но и глубоко задевает тончайшие элементы строения полисахарида, являясь, по сути, интеркристаллитным процессом. Интересно отметить, что дифрактограммы МКЦ-2 и МКЦ-3 практически идентичны, хотя время реагирования целлюлозы с окислами азота составляло 5 и 24 ч соответственно. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения кристаллитов целлюлозы при ее контактировании с 40 % раствором  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  протекает с более высокой, чем окислительные превращения, скоростью.

Основные спектральные изменения (см. рис. 2), возникающие при окислении целлюлозы, связаны с перераспределением интенсивностей поглощения в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  и в низкочастотной области  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , появлением интенсивной полосы в области  $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  и изменениями поглощения в интервалах  $1430\text{--}1150$  и  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ . Все это вызвано процессами окисления и превращениями, приводящими к деструкции макромолекул и нарушению системы водородных связей.

Поглощение ( $C=O$  карбоксильной группы) в области  $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  пропорционально увеличивается по мере накопления карбоксильных групп. Образцы МКЦ-1, МКЦ-2 и МКЦ-4 одинаковой обменной емкости проявляют одинаковую интенсивность полосы с максимумом при  $1750\text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем увеличении обменной емкости интенсивность этой полосы растёт.

Анализ спектров МКЦ в области гидроксильных групп ( $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ) показывает, что при переходе от исходной целлюлозы к аморфизованным МКЦ-1 и МКЦ-3 происходит сдвиг основного максимума полосы гидроксильных в коротковолновую область при  $3430\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует об изменении соотношения различных типов водородных связей в данных образцах. В случае МКЦ-2 и МКЦ-4 изменения в этой области спектра незначительны.

В области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  и при  $1430\text{ см}^{-1}$  наблюдается уменьшение интенсивности поглощения по мере накопления карбоксильных групп, что указывает на убыль  $CH_2OH$ -групп в процессе окисления, т. е. на избирательный характер окисления первичных гидроксильных групп у 6-го углеродного атома.

Спектры МКЦ-2 и МКЦ-4 в низкочастотной области ( $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ) характеризуются диффузным поглощением. При переходе к аморфизованным образцам МКЦ-1 и МКЦ-3 диффузность спектров еще более увеличивается, структура полос практически исчезает. Изменение интенсивностей полос поглощения в области  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$  при введении  $\text{COOH}$ -групп может быть связано с перераспределением типов водородных связей при окислении.

В области  $1030\text{--}1160\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания циклических  $\text{C}\text{--}\text{C}$ ,  $\text{C}\text{--}\text{O}$ ) и  $1160\text{--}1430\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{C}\text{--}\text{H}$ ,  $\text{O}\text{--}\text{H}$  и  $\text{C}\text{--}\text{OH}$ ) по мере увеличения содержания карбоксильных групп в препаратах МКЦ происходит общее уменьшение интенсивности полос, а для аморфизованных МКЦ-1 и МКЦ-3 исчезает их резкая структура во всей анализируемой области спектра. Это может свидетельствовать в первую очередь о деструкции и значительном понижении степени структурной упорядоченности указанных образцов целлюлозы.

Одним из основных параметров, претерпевающих наиболее существенные изменения при различных модификациях целлюлозы, является СП. Определение этого показателя для окисленных целлюлоз представляет определенные трудности, поскольку большинство известных растворителей, используемых для установления молекулярной массы целлюлозы, имеют щелочную природу, а устойчивость  $\beta$ -гликозидной связи МКЦ в таких средах невелика. Полагают [25], что это вызвано наличием кетонных групп, принимающих в щелочных средах енольную форму, которая вызывает гидролитический разрыв гликозидной связи. Учитывая, что для определения СП окисленных целлюлоз нами применялся вискозиметрический метод (в качестве растворителя использовался кадмийэтилендиамин (Cden)), полученные значения СП характеризуют деструктивные процессы, протекающие не только при окислении целлюлозы, но и при растворении МКЦ. Таким образом, к значениям СП для МКЦ следует относиться как к отражающим только общую тенденцию его изменения в определенном ряду.

Образцы МКЦ-1, МКЦ-2 и МКЦ-4, полученные в различных условиях, содержат практически одинаковые количества карбоксильных, карбонильных и нитроэфирных групп (см. табл. 1), однако существенно отличаются по значению индекса кристалличности (ИК). Можно предположить, что при растворении этих МКЦ в Cden понижение СП будет примерно одинаковым, т. е. порядок изменения СП будет в большей степени отражать влияние условий модификации на этот показатель. Видно, что степень уменьшения СП целлюлозы при окислении оксидом азота(IV) в среде тетрахлорметана зависит прежде всего от концентрации окислителя в растворе. Значительно меньшее значение СП МКЦ-3 по сравнению с МКЦ-1, полученных окислением исходной хлопчатобумажной бязи 40 % раствором  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{CCl}_4$  в течение 24 и 5 ч соответственно, может быть обусловлено как более высоким содержанием карбонильных групп, влияющих на интенсивность протекающего процесса деполимеризации при растворении МКЦ-3 в Cden, так и продолжительностью контактирования целлюлозы с оксидами азота в процессе окисления.

Одной из основных проблем при создании лекарственных препаратов на основе МКЦ является сокращение сроков их полной биодеградации в организме с целью избежания воспалительной реакции на длительное присутствие инородного тела. Совершенно очевидно, что скорость биодеградации таких препаратов будет в значительной степени определяться СП полимерного носителя. Известно, что под действием  $\gamma$ -лучей происходит уменьшение молекулярной массы большинства полимеров, в том числе и целлюлозы. Для изучения влияния  $\gamma$ -облучения на функциональный состав и физико-химические свойства окисленной целлюлозы все синтезированные нами образцы были подвергнуты облучению в дозе 100 кГр. Как видно из

данных табл. 1 и 2, такая обработка приводит к увеличению содержания карбоксильных групп ( $\approx 10\%$ ), росту числа карбонильных групп ( $\approx 20\text{--}40\%$ ) и существенному уменьшению ( $\approx 30\text{--}50\%$ ) СП. Низкие значения СП облученных образцов могут быть обусловлены не только разрывом  $\beta$ -гликозидных связей макромолекулы МКЦ под действием  $\gamma$ -лучей, но и ростом количества карбонильных групп, способствующих неустойчивости этих связей в процессе растворения в  $\text{Cde}$ . Установлено, что облучение ведет к снижению средней СП МКЦ и является одним из способов стерилизации лекарственных средств, поэтому его можно рекомендовать для ускорения биodeградации и достижения стерильности.

Таблица 2

Физико-химические свойства образцов МКЦ

Образец	ИК	СП	$Q$ , r/r	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$pK_a$
МКЦ-1	0,40	67,7 (43,5)*	0,52	12,5	3,97
МКЦ-2	0,82	139 (65,9)*	0,37	6,2	4,16
МКЦ-3	0,40	26,0 (18,6)*	0,58	14,8	3,80
МКЦ-4	0,75	80,1 (56,7)*	0,42	8,4	4,06

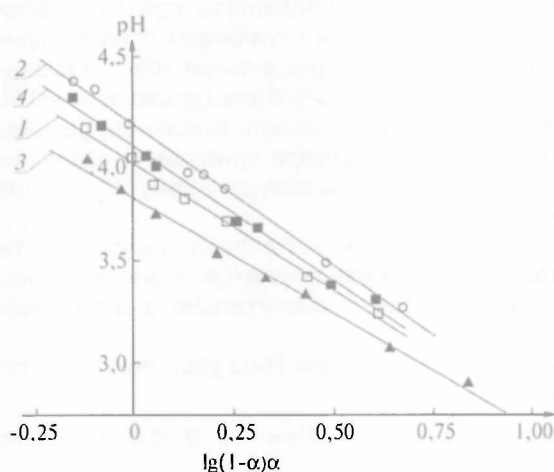


Рис. 3. Результаты потенциометрического титрования в координатах уравнения Гендерсона – Гассельбаха для МКЦ-1 (1), МКЦ-2 (2), МКЦ-3 (3), МКЦ-4 (4)

Анализ результатов потенциометрического титрования МКЦ (рис. 3) показывает, что она является более сильной полимерной кислотой, чем синтетические карбоксильные катиониты с дивинилбензольной матрицей ( $pK_a$  5–7). Отрицательный индуктивный эффект глюкопиранозного цикла макромолекулы целлюлозы значительно облегчает отрыв протона.

Значения показателя кажущихся констант диссоциации ( $pK_a$ ) структурно различающихся образцов МКЦ с одинаковой обменной емкостью (1,8 ммоль/г) не являются постоянной величиной

(см. табл. 2) и коррелируют со степенью кристалличности. Уменьшение  $pK_a$  в ряду МКЦ-2, МКЦ-4, МКЦ-1, МКЦ-3 можно объяснить ростом степени набухания полиэлектролита в воде. Как отмечается в работе [26], набухание является важным параметром, влияющим на кислотные свойства карбоксильных катионитов: увеличение набухания ионита облегчает ионизацию его функциональных групп.

Набухание ионитов в воде является результатом по меньшей мере трех процессов: гидратации ионов, гидратации матрицы иона и диффузионного проникновения компонентов раствора набухания в объем полимера. Диффузионное проникновение зависит от величины внутренней поверхности, во многом определяемой структурной упорядоченностью данных материалов.

У окисленных целлюлоз одинаковой степени окисления значения ИК коррелируют с величиной удельной поверхности  $S$  (см. табл. 2), увеличивающейся по мере уменьшения ИК. Надо полагать, что наблюдаемое увеличение степени набухания в воде, в свою очередь, обусловлено ростом  $S$ . Следует отметить, что полученные нами по сорбции паров азота значения удельной поверхности МКЦ, набухшей в воде с последующим вытеснением

ее сменой органических растворителей, не совпадают с имеющимися в литературе данными более высоких значений данного параметра даже для исходной хлопковой целлюлозы [19]. При этом отмечается, что значения удельной поверхности инклюдированных образцов целлюлозы сильно зависят от условий проведения инклюдирования и сушки, в частности от используемых растворителей и температуры сушки. Одинаковые условия обработки позволяют сделать вывод о росте удельной поверхности в ряду окисленных целлюлоз с уменьшением степени их кристалличности.

Таким образом, при окислении целлюлозы растворами диоксида азота в индифферентных органических растворителях возможно получение образцов с заданными обменной емкостью и степенью кристалличности при минимальном содержании побочных (карбонильных и нитрозэфирных) групп. Это позволяет использовать их в качестве биодegradуемых гемостатических материалов и полимерных носителей лекарств, причем требуемая скорость биодegradации может задаваться условиями получения. Образцы МКЦ, полученные окислением целлюлозы концентрированными растворами диоксида азота, характеризуются низкой степенью кристалличности и полимеризации, высоким содержанием карбоксильных групп.

Реакционная способность мерсеризованной целлюлозы при окислении выше по сравнению с исходной, что объясняется снижением степени кристалличности и увеличением доли первичных гидроксильных групп, связанных слабыми водородными связями. Скорость окисления целлюлозы 40 % раствором  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  значительно превышает скорость окисления разбавленными растворами. Использование этого раствора приводит к разрушению кристаллитов исходной целлюлозы, сопровождающемуся ростом удельной поверхности и набухания в воде.

При окислении целлюлозы разбавленными растворами оксида азота степень кристалличности окисленных образцов меняется незначительно, что свидетельствует о протекании процесса исключительно в аморфных участках и на поверхности кристаллитов.

Показано, что кажущаяся константа диссоциации МКЦ увеличивается по мере роста набухания образцов.

1. Stillwell R.L., Marks M.G., Sferstein L., Wiseman D. // *Drug Targeting Deliv.* 1997. Vol. 7. P. 291.
2. Tokunaga Y., Naruse T.T. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 1998. Vol. 13. P. 437.
3. Jelinkova M., Briestensky J., Santar I., Rihova B. // *Int. Immunopharmacol.* 2002. Vol. 2. № 10. P. 1429.
4. Finn M.D., Schow S.R., Schneiderman E.D. // *J. Oral Maxillfac. Surg.* 1992. Vol. 50. P. 608.
5. Sawada T., Nishizawa H., Nishio E., Kadowaki M. // *J. Reprod. Med.* 2000. Vol. 45. № 5. P. 387.
6. Wiseman D.M., Saferstein L., Wolf S. // *US Patent.* 2002. № 6. 500. 777
7. Ashton W.H. // *US Patent.* 1968. № 3. 364. 200.
8. Dimitrijevič S.D., Tatarko M., Gracy R.W. et al. // *Carbohydr. Res.* 1990. Vol. 198. № 2. P. 331.
9. Dimitrijevič S.D., Tatarko M., Gracy R.W. et al. // *Ibid.* Vol. 195. № 2. P. 247.
10. Юркштович Т.Л., Алиновская В.А., Бутрим Н.С. // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 3. С. 421.
11. Zhu L., Kumar V., Banker G.S. // *J. Pharm.* 2001. Vol. 223. P. 35.
12. Гриншпан Д.Д., Калуцкий Ф.Н., Потапович А.К., Шуринов А.С. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1974. № 2. С. 231.
13. Гриншпан Д.Д. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1978.
14. Целлюлоза и ее производные: В 2 т. / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М., 1974. Т. 1, 2
15. Warwicker J.O. // *J. Polym. Sci.* 1967. A-1. Vol. 5. P. 2579.
16. USP, 1995. *United States Pharmacopoeia 23... Formulary* 18, 319.
17. Губен-Вейль И. *Методы органической химии.* М., 1963. С. 468.
18. *Контроль производства химических волокон.* М., 1967. С. 50.
19. Кленкова Н.И. *Структура и реакционная способность целлюлозы.* Л., 1976.
20. Полянский Н.Г., Горбунов Г.А., Полянская Н.Л. *Методы исследования ионитов.* М., 1976.
21. Болотникова Л.С. // *Журн. прикл. химии.* 1966. Т. 39. № 1. С. 176.
22. Kumar V., Yang T. // *Carbohydr. Polym.* 2002. Vol. 48. № 4. P. 403.
23. Soldatov V.S. // *React. Funct. Polym.* 1998. Vol. 38. P. 73.





24. O'Connor R.T., Du Pre E.C., Mitcham D. // Text. Res. J. 1958. Vol. 28. P. 382.  
 25. Jewell R.A., Komen J.L., Su Bing et al. // US Patent. 2003. № 6, 524, 348.  
 26. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л., 1979.

Поступила в редакцию 06.02.2004.

**Дмитрий Станиславович Зимницкий** – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – Т.Л. Юркштович.

**Татьяна Лукинична Юркштович** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов НИИФХП БГУ.

**Павел Михайлович Бычковский** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов НИИФХП БГУ.

УДК 539.5162+546.325(289)+546.57

С.В. СЕРЕЖКИНА, Г.П. ШЕВЧЕНКО, С.К. РАХМАНОВ

### ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$

The processes going on in  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Ag}^+$  film systems on air-heating resulting in silver nanoparticles formation were investigated. These nanoparticles were stable to oxidation up to 800 °C. The method of initial  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$  sol synthesis was shown to cause the mechanism of silver nanoparticles formation and their optical properties.

Большое внимание, которое уделяется исследованию нанокомпозитов, содержащих ультрадисперсные частицы благородных металлов, объясняется уникальными оптическими, фотофизическими, каталитическими свойствами этих частиц. Оксидные стекла, допированные наночастицами серебра, могут использоваться как элементы оптических волокон, фотонных устройств различного назначения, гетерогенных катализаторов [1–3]. Большой интерес вызывают пленочные системы оксид – серебро как перспективные компоненты электропроводящих металлполимерных систем, нелинейных оптических материалов, люминесцирующих пленок [4–6].

Ранее нами установлена возможность термостимулируемого образования в воздушной атмосфере при температурах выше 600 °C наночастиц серебра в тонкопленочных системах  $\text{GeO}_2 - \text{Ag}^+$  и  $\text{SiO}_2 - \text{Ag}^+$ , формируемых золь-гель методом [7, 8]. Было проведено исследование влияния температуры прогрева на протекающие при этом процессы и установлено, что причиной образования наночастиц серебра при прогреве на воздухе является формирование в интервале температур 350–500 °C фазы германата (силиката) серебра и его последующее (при 600–800 °C) терморазложение. При этом наблюдается формирование кристаллических оксидных фаз (тетрагонального  $\text{GeO}_2$  в случае системы  $\text{GeO}_2 - \text{Ag}^+$  и кристобалита в случае системы  $\text{SiO}_2 - \text{Ag}^+$ ), не характерных для  $\text{GeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  в отсутствие ионов серебра.

Цель данной работы состояла в изучении процессов, протекающих в золь-гельных системах  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Ag}^+$  при термообработке на воздухе, в зависимости от условий получения золя  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ , соотношения Si:Ge в золе, температуры прогрева. Известно, что система  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$  является основным компонентом оптических волокон, а в последние годы – и перспективной матрицей для включения люминесцирующих ионов или металлических наночастиц [9–13].

#### Материал и методика

Золи  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$  формировали двумя способами: совместным гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) и  $\text{GeCl}_4$  и смешиванием зольей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , при этом в каждом случае получали золи, мольное соотношение  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$  в которых составляло 90:10 и 50:50 (в мольн. %). Совместный гидролиз

