

зывает раствор химотрипсина. Это можно объяснить его наиболее близкой субстратной специфичностью к ПЭУМ, так как вероятнее всего расщепление будет проходить по С-концевой связи фенилаланина.

Исходя из данных табл. 2, можно отметить, что наибольшее падение характеристической вязкости наблюдается для образцов 2 и 8. В то же время падение механических характеристик наиболее заметно для образцов 2 и 4. Образец 2, синтезированный на основе ПОТМГ=1000 и ГМДИ, содержащий в качестве гликолевой компоненты СЭФГ диэтиленгликоль, является наиболее разрушающим при действии использованных ферментов.

Данные по деструкции образцов 4 и 5 (образец 4 синтезирован на основе *L*-фенилаланина, а образец 5 – на основе *DL*-фенилаланина) показывают, что разрушение образца 4 всеми тремя ферментами происходит значительно интенсивнее, чем разрушение образца 5, поскольку концентрация ферментативно расщепляемых С-концевых связей *L*-фенилаланина в первом образце в 2 раза выше, чем во втором.

Итак, новые сегментированные полиуретаны, полученные одностадийно на основе доступных и дешевых мономеров, значительно расширяют ассортимент ферментативно расщепляемых полимеров. Перспективность изделий из таких полимеров для пластики тканей [4] и носителей лекарственных препаратов [5] общепризнана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кацарас Р. Д. Композиционные полимерные материалы. Вып. 29. Киев, 1986. С. 77.
2. Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Васильченко Д. В. // Укр. биохим. журн. 1984. Т. 56. № 5. С. 562.
3. Пат. 4438249 США.
4. Заиков Г. Е., Лившиц В. С. // Хим. фармацевт. журн. 1984. № 5. С. 537.
5. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 294 с.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1988

УДК 541.64:537.525.1

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИДИМИТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА, ОБРАБОТАННОГО КИСЛОРОДНО-АЗОТНОЙ ПЛАЗМОЙ

Горелова М. М., Левин В. Ю., Перцин А. И., Жданов А. А.,  
Крашенинников Е. Г., Арбатский А. Е., Вакар А. К.

Цель настоящей работы – изучение влияния плазменной обработки на химическое строение поверхностного слоя пленки полидиметилсилесквиоксанового блок-сополимера [1]. Исследовали промышленный блок-сополимер с соотношением блоков 200 : 5.

Пленки обрабатывали плазмой послесвечения СВЧ-разряда на смеси кислорода и азота в специально сконструированной установке на основе магнетрона М-571 (частота излучения 2,45 ГГц, мощность 2,5 кВт). В установке предусмотрен режим импульсной модуляции СВЧ-мощности магнетрона от 1 до 3,5 кВт. Система откачки позволяла поддерживать стабильное давление в камере на уровне 0,5 мм рт. ст. Пленку закрепляли в цилиндрической оправке, врачающейся со скоростью 150–200 об/мин.

Конструкция позволяла проводить равномерную плазменную обработку пленки с поверхностью  $40 \text{ см}^2$ .

Поверхность пленок исходного и обработанных плазмой сополимеров исследовали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе XSAM-800 («Кратос») с использованием  $Mg K_{\alpha}$ -излучения. Образцы помещали в камеру с остаточным давлением  $10^{-9}$  мм рт. ст. Коррекцию подзарядки образцов проводили по линии  $C1s=285,0$  эВ. Глубина анализируемого слоя составляла 50 Å.

Для выяснения влияния рентгеновского излучения на состояние поверхности полимера для ряда образцов были проанализированы изменения спектров в течение 1,5 ч. Наблюдали заметное уменьшение содержания углерода, входящего в кислородсодержащие группы, при практически неизменном спектре кремния. Однако за время съемки одного спектра ( $\sim 10$  мин) изменения были незначительными, что позволяло считать первоначальный спектр отвечающим исходному состоянию образца.

На рисунке приведены РФЭ-спектры, а в табл. 1 данные количественного анализа образцов сополимера, обработанных плазмой в течение различного времени;  $O_2 : N_2 = 1 : 4$ .

Спектр необработанного сополимера соответствует спектру чистого полидиметилсилоксана (ПДМС):  $C1s=285,0$ ,  $O1s=532,6$ ,  $Si2p=102,5$  эВ [2], причем содержание элементов хорошо согласуется со стехиометрическим (50% C, 25% O, 25% Si). Это объясняется тем, что в силоксансодержащих блок-сополимерах, у которых поверхностная энергия второго блока меньше, чем у ПДМС, поверхностный слой существенно обогащен силоксановым компонентом. Как показано в работе [3], высокое содержание ПДМС

Таблица 1

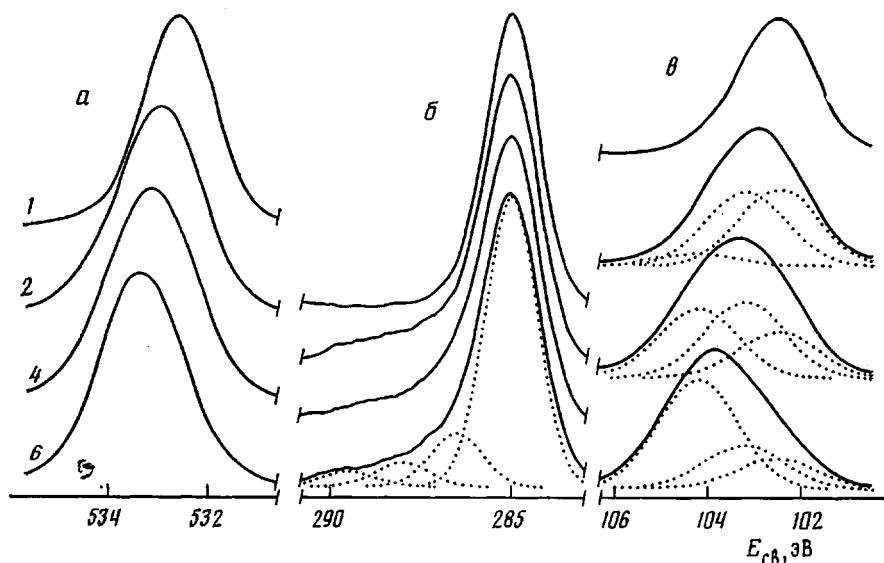
Состав поверхностного слоя исходной и обработанных плазмой пленок сополимера

Образец, №	Время обработки, с	Концентрация, %				C : Si	O : Si
		C	O	Si	N		
1	0	52	23	25	0	2,08	0,92
2	5	35	38	26	0,1	1,36	1,48
3	20	36	39	27	0,3	1,33	1,45
4	80	30	42	28	0,4	1,07	1,50
5	320	30	42	29	0,3	1,03	1,43
6	1280	22	47	31	0,4	0,70	1,58

в объеме сополимера приводит к формированию на поверхности слоя чистого ПДМС. В образцах, обработанных плазмой, линии  $C1s$ ,  $O1s$ ,  $Si2p$  состоят из нескольких компонент, отвечающих различным химическим состояниям атомов.

Из табл. 1 видно, что с увеличением времени обработки образцов плазмой уменьшается содержание углерода, значительно увеличивается содержание кислорода и возрастает концентрация кремния. Содержание азота в поверхностном слое обработанных образцов ничтожно мало, так что заметного химического связывания азотного компонента плазмы с поверхностью не происходит.

После 5 с обработки плазмой в линии  $C1s$  появляются высокоэнергетические компоненты (рисунок). С дальнейшим увеличением времени обработки профиль линии углерода почти не изменяется. Линия  $C1s$  образцов 2–6 хорошо описывается суперпозицией компонент с  $E_{cb}=285,0$ ; 286,6; 288,0 и 289,5 эВ, которые можно отнести к группам  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}(-\text{O})_2$  и  $\text{C}(-\text{O})_3$  [4]. Профиль линии  $O1s$  (рисунок) представляет собой сумму компонент с  $E_{cb}=532,6$  и 534,4 эВ. Первая соответствует группе  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , а вторая отвечает атомам кислорода окисленных метильных групп.



Линии O<sub>1s</sub> (а), C<sub>1s</sub> (б), Si<sub>2p</sub> (в) РФЭ-спектра исходного (1) и обработанных плазмой образцов сополимера. Время обработки 5 (2), 80 (4) и 1280 с (6). Номера спектров соответствуют номерам образцов табл. 3. Пунктирная линия – результаты компонентного анализа спектров

Обработка сополимеров плазмой приводит к уширению линии Si<sub>2p</sub> (рисунок) и смещению ее максимума в сторону больших энергий связи. Можно предположить, что наблюдаемые изменения связаны с появлением в линии Si<sub>2p</sub> компонент, отвечающих группам CH<sub>3</sub>–Si; (–O)<sub>3</sub> и Si(–O)<sub>4</sub>.

Для проверки этого предположения были исследованы модельные соединения, содержащие атомы кремния, валентно связанные с двумя, тремя и четырьмя атомами кислорода: ПДМС, полиметилсилесквиоксан (ПМСО), полифенилсилесквиоксан (ПФСО) и тетраэтоксисилилан (ТЭС).

Таблица 2  
Энергии связи уровней C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> и Si<sub>2p</sub> в модельных соединениях

Соединение	Энергия связи, эВ				
	C <sub>1s</sub>			O <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>
	–CH <sub>3</sub> –	–CCO–	–CO–		
ПДМС	285,0	–	–	532,6	102,5
ПМСО	285,0	–	–	532,9	103,2
ПФСО	285,0	–	–	532,9	103,2
ТЭС	–	285,3	286,5	533,4	104,0

Полученные энергии связи линий C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> и Si<sub>2p</sub> в различных группах модельных соединений приведены в табл. 2. Как видно, замещение одного углеводородного радикала на кислород приводит к сдвигу линии Si<sub>2p</sub> на 0,7 эВ и примерно еще на столько же при замещении двух метильных групп. Небольшое смещение в высокоэнергетическую область наблюдается также в линии O<sub>1s</sub> (0,4–0,8 эВ).

На рисунке показано разложение линии Si<sub>2p</sub> обработанных образцов сополимера на три компонента, энергии связи которых отвечают расположению групп модельных соединений. Как видно из рисунка, после 5 с обработки (образец 2) в линии Si<sub>2p</sub> резко уменьшается интенсивность пика группы –Si(–O)<sub>2</sub> (102,5) и появляется компонента, соответствующая

группе  $-\text{Si}(-\text{O})_3$  (103,2 эВ). С увеличением времени обработки интенсивность обеих компонент уменьшается и увеличивается интенсивность компоненты  $-\text{Si}(-\text{O})_4$  (104,0 эВ). Покомпонентный количественный анализ линий C1s и Si2p представлен в табл. 3.

К сожалению, надежное разложение линии O1s на компоненты не представляется возможным ввиду того, что на линию кислорода, связанного

Таблица 3

**Покомпонентный количественный анализ линий C1s и Si2p исходного (1) и обработанных плазмой (2–6) образцов сополимера**

Образец, №	Концентрация, %						
	C1s в группировках				Si2p в группировках		
	$-\text{CH}_3$ (285,0)	$-\text{CO}-$ (286,6)	$-\text{OCO}-$ (288,0)	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{OCO}- \\   \\ \text{(290,5)} \end{array}$	$-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ (102,5)	$-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ (103,2)	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{(104,0)} \end{array}$
1	52	0	0	0	25	0	0
2	30	2,8	1,4	0	12	13	2
3	28	3,5	2,0	1,5	9	11	6
4	24	3,0	1,5	1,5	6	11	10
5	29	3,0	1,5	1,5	6	9	13
6	16	3,0	0,5	3,0	5	7	18

с кремнием, накладывается линия кислорода из окисленной метильной группы с близкой энергией связи. Наблюдаемое смещение максимума линии O1s в большие  $E_{\text{cb}}$  качественно подтверждает вывод о химическом связывании кислорода из плазмы с полимером с образованием групп, аналогичных группам модельных соединений.

Существенно отметить, что появление групп  $-\text{Si}(-\text{O})_3$  и  $\text{Si}(-\text{O})_4$  в образцах, обработанных плазмой, сопровождается значительным падением числа метильных групп в расчете на один атом кремния (см. отношение C : Si в табл. 1). Это дает основание полагать, что обработка сополимера плазмой сопровождается не только окислением метильных групп, но и образованием межцепных силоксановых связей. В этом можно также убедиться, проанализировав покомпонентный состав линий C1s и Si2p в табл. 3. Видно, что количество групп  $\text{CH}_3-\text{Si}(-\text{O})_3$  и  $\text{Si}(-\text{O})_4$  значительно превышает число окисленных метильных групп, так что «замыкание» радикалов  $-\text{Si}-\text{O}-$  должно преимущественно осуществляться через межцепные силоксановые связи.

Таким образом, анализ РФЭ-спектров позволяет сделать вывод о том, что при обработке сополимеров кислородной плазмой происходит сшивание линейного силоксана в сетчатый полимер со структурой, включающей фрагменты  $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(-\text{O})_2$ ,  $(\text{CH}_3)-\text{Si}(-\text{O})_3$  и  $\text{Si}(-\text{O})_4$ . Сшивание происходит в основном за счет радикального отрыва метильных групп и образования межцепных силоксановых связей.

Изменение угла детектирования фотоэлектронов позволяет уменьшить глубину анализируемого слоя. Анализ РФЭ-спектров, снятых при различных углах, показал, что во всех образцах, обработанных плазмой, поверхностный слой полимера обогащен группами  $\text{Si}(-\text{O})_4$  и  $(\text{CH}_3)-\text{Si}(-\text{O})_3$ . Это означает, что модифицированный слой не является гомогенным по глубине, и по мере приближения к поверхности количество сшивок растет.

Можно также отметить, что уменьшение содержания углерода в расчете на один атом кремния происходит монотонно, в то время как отношение содержания кислорода к содержанию кремния практически не изменяется после 5 с обработки (табл. 1). Это позволяет заключить, что на

начальных стадиях обработки происходит как замещение метильных групп ПДМС на атомы кислорода плазмы, так и их окисление. На последующих стадиях действие кислородной плазмы сводится в основном к отщеплению метильных групп с образованием силоксановых связей; при этом концентрация кислорода в расчете на один атом кремния не изменяется.

Плотность сшивок  $n$  в зависимости от времени обработки кислородной плазмой можно оценить из очевидного соотношения

$$n = n_{\text{Si}} (1/2a_1 + a_2),$$

где  $n_{\text{Si}}$  — плотность атомов кремния ( $\text{см}^{-3}$ );  $a_1$  и  $a_2$  — атомные доли кремния в группах  $(\text{CH}_3)-\text{Si}(-\text{O})_3$  и  $\text{Si}(-\text{O})_4$ . При этом мы исходим из предположения, что каждая такая группа отвечает образованию межцепных силоксановых связей. Поэтому результаты расчетов дают верхнюю оценку количества сшивок в обработанных образцах.

Образец, №	1	2	3	4	5	6
Плотность сшивания $n \cdot 10^{-22}, \text{ см}^{-3}$	0	—	0,13	0,18	0,21	0,26

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
2. Clark D. T., Dilks A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 543.
3. Горелова М. М., Левин В. Ю., Дубчак И. Л., Жданов А. А., Макарова Л. И., Стражук И. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 588.
4. Clark D. T., Dilks A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 957.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1988

УДК 541.64:542.938:543.422.23

## ГИДРОЛИЗ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В ЯМР-СПЕКТРАХ

Гребенкин А. Н., Антонов Н. Г., Кольцов А. И.

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД) является одним из полиоксадиазолов, нерастворимых в органических растворителях. Это затрудняет использование некоторых традиционных методов исследования структуры полимеров. Применение спектроскопии ЯМР позволяет преодолеть эти трудности. Так, в работе [1] методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения были изучены закономерности синтеза ПОД одностадийным методом в олеуме. В этой же работе была показана принципиальная возможность изучения этим методом термической деструкции ПОД в серной кислоте. Однако детального изучения кинетики процессов структурных превращений ПОД в таком процессе проведено не было. С целью ликвидации этого пробела, а также для выяснения возможности использования более доступного и количественного метода спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  предпринята настоящая работа.

Исследовали волокна из ПОД, полученные по методике [2]. Для приготовления образцов в качестве растворителя использовали серную кислоту  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (степень дейтерирования 99%). Концентрация растворов 50 г/л. Спектры снимали при 150 и 200° на приборе 60HL (JEOL).