

ЛИТЕРАТУРА

1. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
3. Krause S. J. Macromolec. Sci. C, 1972, v. 7, № 2, p. 251.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
5. Соголова Т. И. Механика полимеров, 1972, № 3, с. 395.
6. Соголова Т. И., Акутин М. С., Цванкин Д. Я., Кербер М. Л., Муджири Б. Г., Чердаев А. Ш. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2505.
7. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 148.
8. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Святченко Г. П., Бабич В. Ф. Докл. АН УССР, Б, 1976, № 8, с. 715.
9. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 106.
10. Cahn J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
12. Mijamoto T., Kodama K. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 10, № 8, p. 2095.
13. Kuhn R., Canton H. Angew. Makromolek. Chemie, 1968, B. 2, № 1, S. 146.
14. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. Докл. АН УССР, Б, 1975, № 7, с. 630.
15. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д., Шумский В. Ф., Горбатенко А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 542.
16. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Злацен Л. М. Коллоидн. ж., 1971. т. 33, № 1, с. 98.
17. Lipatov Yu. S., Rosovizky V. F., Babich V. F. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 23, № 8, p. 1029.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
26.V.1981

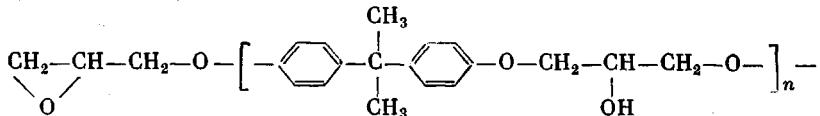
УДК 541.64:543.422.6

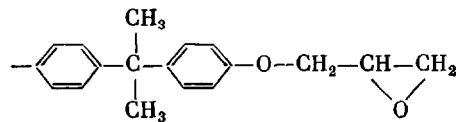
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ефремов Г. А., Костиков Ю. П.

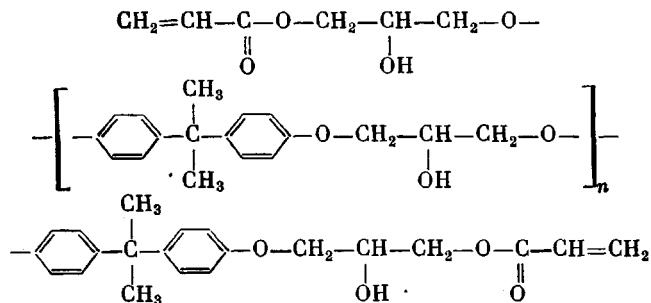
Благодаря ряду ценных свойств эпоксидные смолы нашли широкое применение в промышленности. В то же время пока мало работ, посвященных изучению поверхностных свойств эпоксидных полимеров, а данных по исследованию поверхности эпоксидных олигомеров нет вообще, хотя информация о химическом состоянии поверхности необходима при изучении таких явлений, как адгезия и окисление. Наиболее информативным методом исследования поверхности органических веществ является электронная спектроскопия для химического анализа [1, 2], которая благодаря малой толщине анализируемого слоя (до 10 нм) гораздо более чувствительна к химическому состоянию поверхности, чем метод ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением, дающий информацию о слое материала толщиной несколько сотен нанометров.

В настоящей работе исследовали промышленную эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-72)





и непредельный эпоксидный олигомер НЭО-20А ($M_n=540$, содержание эпоксидных групп менее 1%), способ получения которого описан в работе [3]. Олигомер имеет следующую общую формулу [3]:



Смолу НЭО-20А в последнее время применяют в качестве основы влагозащитных компаундов. Это обстоятельство, а также то, что олигомер НЭО-20А по своей структуре близок к ЭД-20, послужило причиной выбора указанного олигомера в качестве одного из объектов исследования.

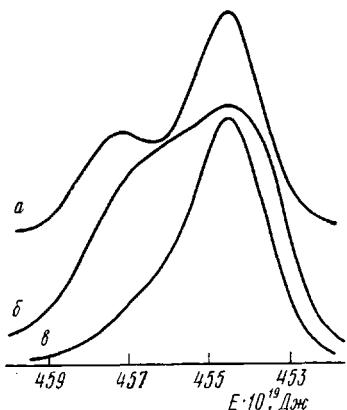


Рис. 1

Рис. 1. Линии С 1s в спектрах неотверженной (а), отверженной до промежуточного (б) и конечного состояний (в) смолы ЭД-20

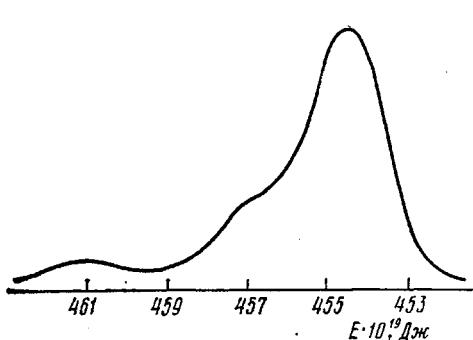


Рис. 2

Рис. 2. Линии С 1s в спектре олигомера НЭО-20А

Электронные спектры снимали до введения в смолу ЭД-20 отвердителя и после ее отверждения. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин. Образцы готовили нанесением тонкого слоя (<1 мм) изучаемого материала на позолоченные подложки. За нуль отсчета брали стандартное значение энергии связи $E = -454,4 \cdot 10^{-19}$ Дж, соответствующее линии С 1s в углеводородах. Точность определения энергетического положения линий составляла $\pm 0,3 \cdot 10^{-19}$ Дж. О природе функциональных групп судили по сдвигу соответствующих пиков относительно начала отсчета, а о количестве этих групп – по площади пиков.

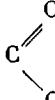
На рис. 1 приведены линии С 1s спектра смолы ЭД-20 в неотверженном (а), отверженном (в) и некотором промежуточном состояниях (б). В случае неотверженной смолы спектр может быть представлен суперпозицией двух пиков, сдвинутых друг относительно друга на $2,9 \cdot 10^{-19}$ Дж. Хотя в ЭД-20 атомов углерода, находящихся в неэквивалентных положениях, т. е. имеющих разное электростатическое окружение, больше двух, химический сдвиг большинства фотоэлектронных линий относительно мал, что приводит к уширению разрешающихся линий.

В спектре смолы ЭД-20, снятом через 30 мин после введения в нее отвердителя (кривая б), также наблюдали два пика, но химический сдвиг в этом случае был равен $2,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Во всех спектрах смолы ЭД-20 должна присутствовать полоса, обусловленная атомами углерода, входящими в группы С—ОН и С—О—С, химический сдвиг которой, по данным работы [2], составляет $(2,2-2,4) \cdot 10^{-19}$ Дж. Однако эту полосу наблюдали только в спектре отверженной смолы ЭД-20. Линия с химическим сдвигом $2,9 \cdot 10^{-19}$ Дж может быть приписана атомам углерода, входящим в эпоксидные группы, так как после отверждения смолы, когда эпоксидные группы раскрыты, упомянутая линия в спектре отсутствует. В спектре неотверженной смолы эта полоса настолько интенсивна, что препятствует разрешению линий, соответствующих атомам углерода, входящим в группы С—ОН и С—О—С. После частичного отверждения (кривая б) количество эпоксидных групп в смоле уменьшается, интенсивность полосы с химическим сдвигом $2,9 \cdot 10^{-19}$ Дж ослабевает и появляется линия, обусловленная всеми кислородсодержащими группами, химический сдвиг которой $2,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Таким образом, из спектров следует, что в неотверженной смоле ЭД-20 в поверхностном слое толщиной до 10 нм количество эпоксидных групп больше, чем групп С—ОН и С—О—С, тогда как в объеме смолы количество углеродных атомов, входящих в эпоксидные группы, примерно такое же, как и в группах С—ОН и С—О—С. Наблюданное явление, вероятно, связано с молекулярной структурой эпоксидной смолы ЭД-20. Конформация молекул смолы, по-видимому, такова, что она не препятствует выходу на поверхность олигомера эпоксидных групп, являющихся концевыми и поэтому достаточно подвижными.

Представляет интерес сопоставление спектров олигомеров ЭД-20 и НЭО-20А (рис. 2). Поскольку содержание эпоксидных групп в этой смоле не превышает 1%, то пик, соответствующий атомам углерода эпоксидной группы, в спектре отсутствует. Однако полоса, обусловленная атомами углерода, входящими в группы С—ОН и С—О—С, в спектре НЭО-20А разрешается. Кроме того, в спектре НЭО-20А присутствует пик, характеризуемый химическим сдвигом, равным $6,7 \cdot 10^{-19}$ Дж. Указанный пик можно

приписать атомам углерода группы  . Действительно, по данным

работы [2], химические сдвиги, соответствующие группам С=О и С—О, равны соответственно $4,8 \cdot 10^{-19}$ и $2,2 \cdot 10^{-19}$ Дж. Поскольку химический сдвиг линий С 1s можно записать как сумму сдвигов, вызванных каждой из групп, присоединенных к изучаемому атому углерода [2], то для ато-

ма углерода, входящего в группу  , химический сдвиг будет равен

$7,0 \cdot 10^{-19}$ Дж, что согласуется с экспериментально наблюдаемым сдвигом.

Авторы благодарят В. К. Ярмаркина за постоянное внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа поверхностей/Под ред. Зандерны А. М. М.: Мир, 1979, с. 540.
2. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Погхансон Г., Бергмарк Т., Карлсон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, с. 493.
3. Тризно Б. Л., Бляхман Е. М., Абаренкова Н. Н., Мнацаканов С. С., Почтарь М. В., Никитина С. Г. Пласт. массы, 1974, № 8, с. 6.

Поступила в редакцию
4.VI.1981