

**ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И АДГЕЗИОННЫЕ  
СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

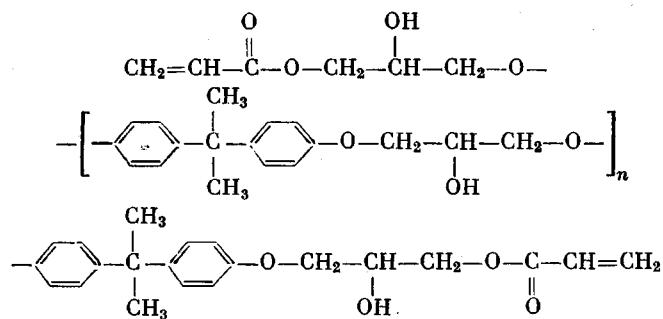
**Ефремов Г. А., Марущак Н. В., Ольхова М. Б.,  
Стрыканов В. С.**

Эпоксидные смолы и их модификации благодаря комплексу ценных свойств широко используют в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]. Одним из наиболее ценных качеств эпоксидных смол является их высокая адгезионная способность, проявляемая в соединениях с металлами. В то же время акрилированные эпоксидные соединения обладают меньшей адгезией к металлам. Так, прочность соединения, образованного компаундом на основе эпоксидной смолы ЭД-20, с анодированным алюминием составляет 14,1 МПа, а в случае компаунда на основе акрилированной смолы ЭД-20 – в ~3 раза меньше [3].

Представляет интерес объяснение экспериментально наблюдаемого различия в адгезионных способностях указанных материалов. Поскольку за адгезионные характеристики в первую очередь ответственны поверхностные слои адгезивов, целесообразно для решения поставленной задачи воспользоваться методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Сущность метода ЭСХА изложена в работах [4, 5].

Проведенное в работе [6] изучение поверхности эпоксидных соединений методом ЭСХА носило чисто качественный характер. Для количественной оценки необходима математическая обработка ЭСХА-спектров, позволяющая представить экспериментально полученный спектр в виде суперпозиции пиков, отвечающих различным электронным состояниям атомов углерода. Обработка ЭСХА-спектров на ЭВМ дает возможность определить точное энергетическое положение пиков, а также их площади. Первое обеспечивает надежную идентификацию пиков, а второе позволяет количественно оценить соотношения между теми или иными группами, в которые входят атомы углерода, ответственные за появление соответствующих пиков в ЭСХА-спектрах.

В настоящей работе объектом исследования явились эпоксидно-диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-72) и непредельный эпоксидный олигомер НЭО-20А



Некоторые сведения об олигомере НЭО-20А, а также методика приготовления неутвержденных и отверженных образцов приведены в работе [6]. Кроме указанных материалов исследовали также смесь, состоящую из НЭО-20А (95 вес.%) и малеинового ангидрида (ГОСТ 11153-66) (5 вес.%).

Адгезионную прочность соединений этих материалов с анодированным алюминием определяли методом «грибков» на разрывной машине РМИ-250. Методика изготовления образцов для адгезионных испытаний описана в работе [3].

Математическую обработку ЭСХА-спектров проводили на ЭВМ. При этом использовали гауссово описание формы пика

$$F_i(A_0, \sigma_0, x_0) = A_0 e^{-\frac{(x_i - x_0)^2}{b_0}},$$

где  $\sigma_0 = 2\sqrt{\ln 2} \sqrt{b_0}$ ,  $A_0$  — амплитуда пика,  $x_0$  — положение центра пика,  $\sigma_0$  — полная ширина на половине высоты пика. В программе модифицированным методом Ньютона минимизировали функционал вида

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - F_i)^2 \frac{1}{y_i},$$

где  $n$  — число точек спектра,  $y_i$  — экспериментальное значение интенсивности спектра в  $i$ -той точке.

В результате математической обработки получали наилучшее (в смысле метода наименьших квадратов) представление ЭСХА-спектра в виде суммы гауссианов, исходя из заданного начального приближения.

Как и в работе [6], за нуль отсчета принимали стандартное значение  $E_c = -454,4 \cdot 10^{-19}$  Дж, соответствующее линии  $C_{1s}$  в углеводородах. Точность определения энергетического положения пиков, полученных в результате машинной обработки спектров, составляла  $\pm 0,2 \cdot 10^{-19}$  Дж.

На рисунке, *a* приведен ЭСХА-спектр смолы ЭД-20 в неотверженном состоянии. На этом же рисунке представлено разложение экспериментального спектра на составляющие. В рассматриваемом случае спектр представляет собой суперпозицию трех пиков, соответствующих следующим энергиям связи  $E_c$ :  $454,4 \cdot 10^{-19}$ ;  $456,8 \cdot 10^{-19}$  и  $457,8 \cdot 10^{-19}$  Дж. Первый пик обусловлен атомами углерода, входящими в углеводороды. Сдвиг двух других пиков относительно первого вызван тем, что часть атомов углерода химически связана с обладающими высокой электроотрицательностью атомами кислорода. Образование химической связи C—O приводит к уменьшению экранирующего атомный остов углерода электрического поля, что вызывает увеличение энергии связи внутренних (в частности  $1s$ ) электронов с атомным ядром.

В молекуле эпоксидной смолы ЭД-20 имеются три типа кислородсо-

держащих групп: C—OH, C—O—C и  $\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C}$ . Поскольку, согласно (7), с первыми двумя группами связан второй пик, сдвинутый относительно начала отсчета на  $2,4 \cdot 10^{-19}$  Дж, естественно приписать третий пик (с химическим сдвигом, равным  $3,4 \cdot 10^{-19}$  Дж) атомам углерода, входящим в эпоксидные группы. Если идентификация третьего пика сделана верно, то в спектре отверженной смолы, когда эпоксидные циклы раскрыты, указанный пик должен отсутствовать.

На рисунке *b* приведен ЭСХА-спектр отверженной смолы ЭД-20 и его разложение на составляющие пики. Видно, что спектр представляет собой суперпозицию двух пиков (с энергиями связи  $454,4 \cdot 10^{-19}$  и  $456,9 \cdot 10^{-19}$  Дж), обусловленных атомами углерода в углеводородах, а также входящими в группы C—OH и C—O—C. Таким образом, пик, отнесенный к эпоксидным группам, в спектре отверженной смолы отсутствует.

Анализ спектра неотверженной смолы показал, что площади пиков относятся как  $3:1:1$ , т. е. на долю атомов углерода, входящих в эпоксидные группы, приходится 20% от полного количества углеродных атомов в веществе.

Отвержение эпоксидной смолы сопровождается раскрытием эпоксидных циклов и образованием гидроксильных групп, что находит отражение в спектрах. Площадь пика, обусловленного группами C—OH и C—O—C, в результате отверждения возрастает с 20 до 33%.

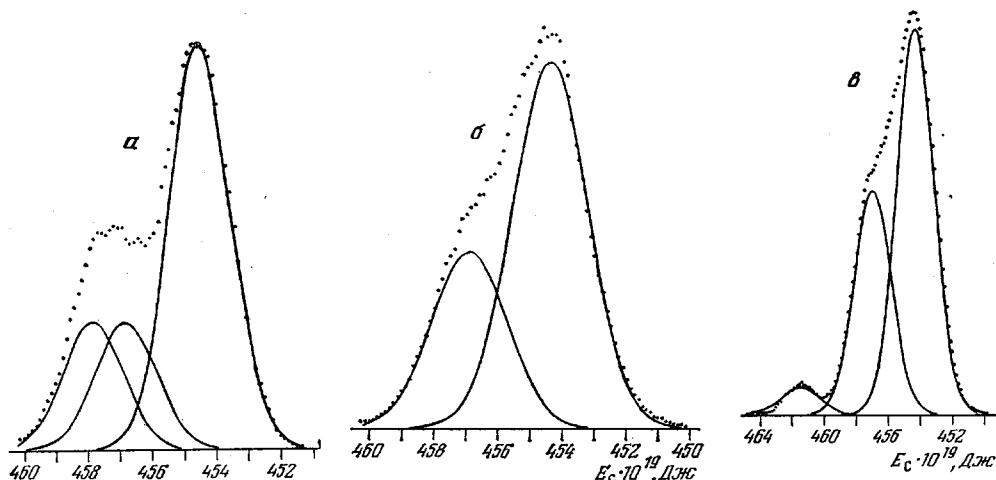
Как известно [8], отвержение олигомера НЭО-20А происходит по концевым связям C=C, т. е. кислородсодержащие группы в отверждении не участвуют. Поэтому спектры олигомера НЭО-20А в неотверженном состоянии и после отверждения должны быть идентичны, что и подтверждается экспериментом: в пределах ошибки измерений спектры полностью совпадают.

На рисунке, *c* приведен ЭСХА-спектр олигомера НЭО-20А и его разложение на составляющие пики, которые соответствуют следующим энер-

гиям связи:  $454,4 \cdot 10^{-19}$ ,  $457,1 \cdot 10^{-19}$  и  $461,6 \cdot 10^{-19}$  Дж. Идентификация первых двух пиков такая же, как и в случае эпоксидной смолы ЭД-20, а третий пик, сдвинутый относительно первого на  $7,2 \cdot 10^{-19}$  Дж, согласно работе [4], должен быть отнесен к атомам углерода, находящимся в

группах  $\text{C}=\text{O}$ . Площади пиков относятся как  $15 : 9 : 1$ , т. е. на долю атомов углерода, входящих в группы  $\text{C}=\text{O}$ ,

приходится лишь 4% от полного числа углеродных атомов. Карбонильные группы, как и эпоксидные, от-



ЭСХА-спектры неотверженной (а) и отверженной смолы ЭД-20 (б), а также олигомера НЭО-20А (в)

носятся к функциональным группам, определяющим адгезионные свойства материала [9]. Из спектров следует, что на поверхности олигомера ЭД-20 эпоксидных групп находится в несколько раз больше, чем карбонильных на поверхности олигомера НЭО-20А. Этим и объясняется наблюдаемое уменьшение значения адгезионной прочности соединения НЭО-20А с анодированным алюминием.

Можно ожидать, что увеличение концентрации карбонильных групп в композиции на основе НЭО-20А приведет к возрастанию адгезионной способности по отношению к металлам (в частности, к алюминию). Для проверки сделанного предположения была изучена смесь НЭО-20А с ма-

леиновым ангидридом, в структуре которого имеются две группы  $\text{C}=\text{O}$ .

ЭСХА-спектр указанной смеси представляет собой суперпозицию трех пиков, энергетическое положение которых идентично тому, что имеет место в случае НЭО-20А, т. е. второй и третий пики сдвинуты относительно начала отсчета на  $2,7 \cdot 10^{-19}$  и  $7,2 \cdot 10^{-19}$  Дж. Однако отношение площадей пиков несколько иное, а именно  $10 : 6 : 1$ , т. е. площадь третьего пика (характеризующая число карбонильных групп) увеличилась в 1,5 раза после введения добавки малеинового ангидрида. В свою очередь адгезионные испытания показали, что добавка малеинового ангидрида к олигомеру НЭО-20А приводит к возрастанию прочности соединения с анодированным алюминием в 1,6 раза (с 4,6 до 7,4 МПа).

Таким образом, проведенное исследование показало, что метод ЭСХА позволяет рассчитать долю функциональных групп, ответственных за адгезию эпоксидных соединений и определяющих адгезионную прочность исследованных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. М.: Судпромгиз, 1963, 255 с.
2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.
3. Ефремов Г. А., Ольхова М. Б., Толпарова Г. А., Шустров Б. А., Смирнова В. К. Электронная техника. Сер. 5, 1980, вып. 4, с. 14, 16.
4. Зигбан К., Нордли К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Беремарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, 495 с.
5. Ригс В., Паркер М. В кн.: Методы анализа поверхностей / Под ред. Зандерны А. М.: Мир, 1979, с. 137.
6. Ефремов Г. А., Костиков Ю. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 813.
7. Briggs D., Brewis D. M., Konieszko M. B. J. Mater. Sci., 1979, v. 14, p. 1344.
8. Васильева И. В., Смирнова В. К., Абаренкова Н. Н., Бляхман Е. М., Баженова Г. А., Ефремов Г. А., Иванов В. С. Пласт. массы, 1977, № 5, с. 53.
9. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 392 с.

Поступила в редакцию  
29.VII.1983

---

УДК 541.64:543.422.23

## СПЕКТРЫ ПМР КАРБАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИХ ФОТОПОЛУПРОВОДНИКОВ

*Врублевский А. И., Ундзенас А. И.*

Для изготовления органических электрофотографических слоев в настоящее время наиболее широко используют карбазолилсодержащие полимерные и олигомерные фотополупроводники. Однако не вполне известно, какими характеристиками должны обладать карбазолилсодержащие полимеры с хорошими фотополупроводниковыми свойствами. В работах [1, 2] были выдвинуты два условия хорошей фотопроводимости таких полимеров: боковая хромофорная группа должна быть непосредственно связана с основной полимерной цепью и между хромофорными группами полимера должно быть довольно сильное электронное взаимодействие в основном состоянии, обнаруживаемое методами ЯМР- и УФ-спектроскопии даже в растворах. Поли-N-винилкарбазол (ПВК), который в настоящее время считается одним из лучших полимерных фотополупроводников, отвечает этим требованиям. Используемый в нашей стране полизэфирный фотополупроводник поли-N-эпоксициропилкарбазол (ПЭПК) по своим фотополупроводниковым свойствам не уступает, а по физико-механическим свойствам значительно превосходит ПВК [3, 4]. Однако в ПЭПК карбазольная группа отделена от главной полизэфирной цепи за счет метиленовой группы, что нарушает первое требование Окамото.

В данной работе предпринята попытка оценить степень электронного взаимодействия между карбазолильными группами в основном состоянии в растворах ПЭПК и его аналога — поли-N-карбазолилэтилглицидиловом эфире (ПКЭГЭ) методом ПМР. Такая информация может быть полезна для общей характеристики фотополупроводниковых свойств, в частности при объяснении транспортных свойств носителей заряда в слоях на ос-