

УДК 541.64:539(2+3)

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАМИДА-6 С ОКСИАРОМАТИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

© 1994 г. М. С. Аржаков, Н. В. Редько, А. В. Волков,  
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

Исследовано распределение оксиароматического соединения в аморфных областях ПА-6 между двумя формами, различающимися по степени связывания с полимерной матрицей. В широком интервале значений влажности чувствительность упругих свойств ПА-6, содержащего оксиароматическое соединение, к пластифицирующему действию влаги определяется не общим содержанием низкомолекулярного агента в полимере, а характером его распределения между упомянутыми формами. В более общем случае распределение оказывает решающее влияние на упругие характеристики материала в области перехода аморфной фазы полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, независимо от того, каким образом это переходное состояние достигнуто – увеличением концентрации пластификатора (воды) или повышением температуры. Полученные результаты обсуждены, исходя из представления о структурной неоднородности аморфных областей в ПА-6.

Введение в аморфные области ПА-волокон и пленок модифицирующих агентов из класса оксиароматических соединений (ОАС) сопровождается заметным изменением всего комплекса физико-механических свойств материала: ростом модуля упругости, предела вынужденной эластичности, прочности, температуры стеклования и снижением влагопоглощения [1 - 5]. При этом введение ОАС в ПА осуществляли как путем обработки ПА-волокон и пленок в водных растворах указанных соединений [1 - 3], так и на стадии синтеза волокнообразующего ПА-6 [4, 5]. Полагают [2, 4], что наблюдаемое влияние ОАС на физико-механические свойства ПА обусловлено увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия и снижением подвижности макромолекул вследствие образования прочных водородных связей между фенольными гидроксилами модифицирующего агента и амидными группами полимера [6].

В работах [7, 8] было показано, что низкомолекулярное ОАС находится в матрице полимера в двух различных формах: сильно(необратимо) связанной и слабо(обратимо) связанной. Обратимосвязанная (ОС) форма ОАС (в отличие от необратимосвязанной (НС)) может быть удалена (десорбирована) из полимера при обработке пленок ПА-6/БНС (продукт конденсации сульфированного  $\beta$ -нафтоля и диоксидифенилсульфона с формальдегидом) в воде при 100°C. В работе [10] была предпринята попытка разделить влияние ОС- и НС-форм ОАС на динамический модуль упругости и температуру стеклования двухкомпонент-

ных систем ПА-6/БНС. При этом было установлено, что изменение упомянутых показателей для ПА-6/БНС определяется конкуренцией между пластифицирующим влиянием ОС доли ОАС и антипластифицирующим – НС. Результат этого процесса, как полагают, зависит от соотношения ОС/НС-форм ОАС в аморфных областях ПА-6, которое в свою очередь можно контролировать путем изменения концентрационно-временных режимов введения ОАС в полимер.

Настоящая работа посвящена исследованию обнаруженного ранее [8, 10] распределения низкомолекулярного ОАС, сорбируемого пленками ПА-6, между двумя формами, резко различающимися по степени связывания с полимерной матрицей, а также влияния указанных форм на физико-механическое поведение полимера во влажной атмосфере.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные изотропные пленки ПА-6 марки ПК-4 толщиной 0.1 мм. В качестве ОАС использовали синтан БНС, структурная формула которого выглядит следующим образом:



Сорбцию БНС пленками ПА-6 проводили из водных растворов с концентрациями 0.007; 0.036; 0.072 и 0.14 моль/л в течение 5, 15, 30, 60 и 180 мин при 100°C. После этого образцы ПА-6/БНС сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянной массы. Концентрацию БНС в полимере определяли гравиметрически.

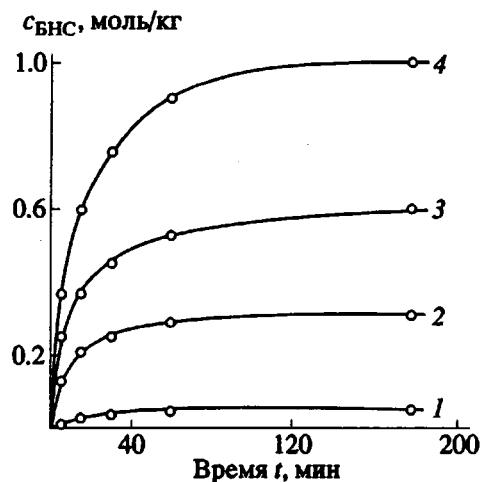


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции БНС пленками ПА-6 из водных растворов при концентрации БНС 0.007 (1); 0.036 (2); 0.072 (3) и 0.14 моль/л (4) при 100°C.

Кинетические кривые сорбции свидетельствуют (рис. 1) о том, что в этих условиях равновесная сорбция ОАС достигается за 3 ч обработки. (Увеличение времени обработки до 6 ч не сопровождается дальнейшим повышением концентрации БНС в ПА-6.)

Кинетику сорбции БНС оценивали по полупериоду сорбции  $\tau_{1/2}$  – времени достижения в координатах  $M_t/M - t$  величины  $M_t/M = 0.5$ , где  $M_t$  и  $M$  – количества БНС, сорбированные ПА-6 в момент времени  $t$  и в равновесном состоянии соответственно.

Для количественной оценки распределения БНС, введенного таким образом в ПА-6, между НС- и ОС-формами полученные образцы обрабатывали в кипящей воде в течение 1, 2, 3, 6 и 12 ч. При этом было показано, что основная часть ОС-формы БНС покидает полимер при его обработке в кипящей воде в течение 6 ч – при увеличении времени обработки до 12 ч последующей заметной десорбции БНС не наблюдается. В связи с этим за НС-форму БНС принимали ту часть ОАС, которую не удается удалить из образцов ПА-6/БНС при их обработке в кипящей воде в течение 6 ч.

Для исследования сорбции воды образцы ПА-6/БНС кондиционировали до достижения ими постоянной массы при определенной влажности над насыщенными водными растворами нейтральных солей при 20°C. Влагопоглощение образцов определяли гравиметрически, причем полученные величины относили только к аморфной фазе полимера. Степень кристалличности исходного ПА-6 и ПА-6, содержащего БНС, определяли на дифференциальном сканирующем

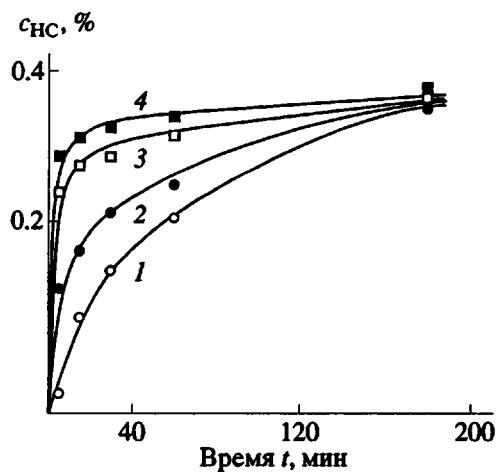


Рис. 2. Зависимость концентрации НС-формы  $c_{\text{HC}}$  в общем содержании БНС в пленке ПА-6 от времени их обработки в водных растворах БНС с концентрацией 0.007 (1); 0.036 (2); 0.072 (3) и 0.14 моль/л (4) при 100°C.

калориметре фирмы "Du Pont" (США) (термометр 1090, 910 DSC) при скорости нагревания 20 град/мин. Для всех исследованных образцов степень кристалличности лежит в пределах  $0.34 \pm 0.03$ .

Механические испытания проводили на динамометре "Instron-1100" (Великобритания) в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью 100%/мин при 20°C. Начальный модуль упругости измеряли в области относительных деформаций, не превышающих 3%. Перед механическими испытаниями образцы кондиционировали над насыщенными водными растворами нейтральных солей при определенной влажности до достижения равновесия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны кинетические кривые насыщения НС-формой в общем количестве БНС, сорбированного пленками ПА-6 из водных растворов. Наиболее интересной особенностью указанных зависимостей, на наш взгляд, является то, что при обработке в течение 3 ч пленок ПА-6 в водных растворах БНС любой из выбранных концентраций формируется строго определенное ( $0.32 \pm 0.02$ ) содержание НС-формы в общем количестве БНС в полимере. Это соотношение, по-видимому, отвечает равновесному распределению БНС между НС- и ОС-формами, так как оно остается неизменным и для образцов ПА-6, прошедших обработку в водных растворах БНС в течение 6 ч. Однако, как хорошо видно на рис. 2, кинетика формирования этого соотношения в исследованных образцах заметно различается и определяется концентрацией раствора БНС.

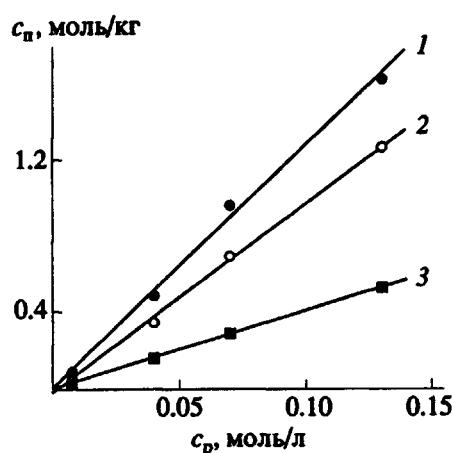


Рис. 3. Изотермы сорбции БНС (1), его ОС- (2) и НС-форм (3) пленками ПА-6 при 100°C в пересчете на аморфную фазу полимера.

Подобное распределение введенного в полимер низкомолекулярного агента на ОС- и НС-формы наблюдали в работе [11] при изучении сорбции  $\text{Br}_2$  из его водных растворов волокнами ПАН. Полученные результаты обсуждали с позиций структурной неоднородности аморфных областей ПАН: наличия по крайней мере двух некристаллических фаз, резко различающихся плотностью упаковки. На первой стадии сорбции полимер набухает в водном растворе  $\text{Br}_2$ . В этом случае  $\text{Br}_2$  "растворяется" в слабоупакованных местах аморфной фазы. На второй (медленной) стадии сорбции "растворенный"  $\text{Br}_2$  диффундирует в более плотно упакованные домены, в пределах которых прочно связывается с нитрильными группами полимера посредством комплексообразования с переносом заряда. Эта иммобилизованная часть  $\text{Br}_2$  и образует НС-форму, которая не может быть удалена из полимера при выдерживании волокон ПАН/ $\text{Br}_2$  в воде. Попытаемся с этой точки зрения проанализировать распределение БНС в аморфных областях ПА-6 между НС- и ОС-формами, используя подходы к оценке термодинамических и кинетических параметров данного процесса, развитые в работе [11].

Сорбция БНС пленками ПА-6, как и сорбция  $\text{Br}_2$  волокнами ПАН [11], подчиняется уравнению изотермы сорбции Фрейндлиха (рис. 3, кривая 1)  $c_n = K c_p^n$  при  $n = 1$ . Здесь  $c_n$ ,  $c_p$  — концентрация БНС в аморфных областях полимера и в растворе соответственно,  $K$  — коэффициент распределения.

Обращает на себя внимание (рис. 3, кривая 1) довольно высокое значение коэффициента распределения БНС между полимером и водной фазой, равное 13.04. Это отражает высокое сродство между полимером и ОАС, что и определяет

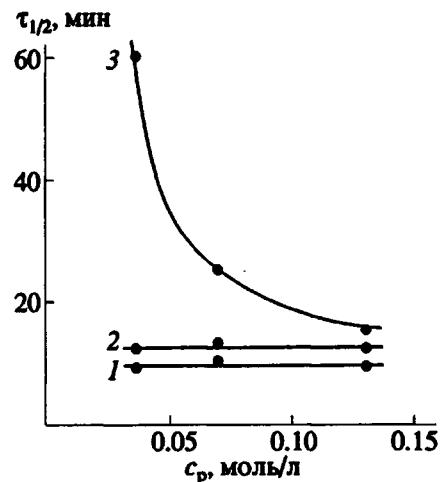


Рис. 4. Зависимость полупериодов сорбции  $\tau_{1/2}$  БНС (1) и его ОС- (2) и НС-форм (3) пленками ПА-6 от концентрации водных растворов БНС при 100°C.

избирательную сорбцию последнего из водной фазы.

Формальное представление концентраций ОС- и НС-форм БНС в полимере в координатах  $c_n - c_p$  (рис. 3, кривые 2 и 3) показывает, что коэффициенты распределения в этом случае составляют 9.09 и 3.96 для ОС- и НС-форм БНС соответственно. При этом  $K_{\text{ОС}}/K_{\text{НС}} = 2.29$ , что может служить формальным свидетельством преимущественного накопления в аморфных областях ПА-6 ОС-формы ОАС.

Данные рис. 1 и 2 позволяют оценить кинетические параметры как сорбции БНС пленками ПА-6, так и накопления ОС- и НС-форм ОАС в полимере. С этой целью в координатах  $M_t/M_0 - t$  определяли полупериоды сорбции  $\tau_{1/2}$  для общего количества БНС и его ОС- и НС-форм. В данном случае на основе полученных величин  $\tau_{1/2}$  расчет коэффициентов диффузии указанных низкомолекулярных агентов, на наш взгляд, не представляется корректным вследствие наличия определенного градиента концентрации БНС по толщине пленки [12].

Однако сами по себе значения  $\tau_{1/2}$  содержат информацию о кинетике сорбции БНС и его ОС- и НС-составляющих.

На рис. 4 приведены зависимости определенных таким образом полупериодов сорбции от концентрации БНС в водных растворах. Хорошо видно, что для общей сорбции БНС и для сорбции его ОС-формы  $\tau_{1/2}$  (а, следовательно, и диффузионные параметры) близки между собой и не зависят от концентрации растворов БНС. Для НС-части БНС в интервале концентраций 0.03 - 0.07 моль/л  $\tau_{1/2}$  значительно превышает соответствующие величины для ОС-формы БНС, что указывает на более медленную диффузию

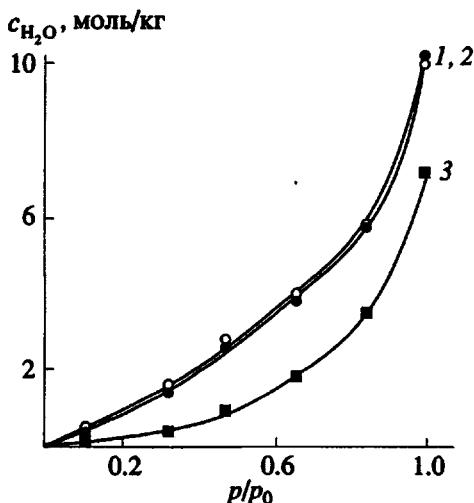


Рис. 5. Изотермы сорбции воды ( $20^{\circ}\text{C}$ ) аморфными фазами исходного ПА-6 (1) и образцами ПА-6, содержащими 10 мас. % БНС (2, 3). Кривая (2) построена для образца, полученного путем сорбции БНС пленкой ПА-6 и последующей десорбции его ОС-формы, т.е. содержит только НС-часть БНС. Кривая (3) построена для образца, полученного путем сорбции БНС и содержит как ОС-, так и НС-формы.

НС-компонентом в полимер по сравнению с ОС-. По мере увеличения концентрации БНС в растворе до 0.13 моль/л наблюдается, однако, увеличение скорости диффузии НС-формы БНС.

Полученные результаты позволяют предположить, что сорбция БНС пленками ПА-6 и его распределение между ОС- и НС-формами может быть удовлетворительно описана механизмом, предложенным в работе [11]. Сорбция БНС, по-видимому, включает в себя два процесса. Первый из них связан с диффузией молекул БНС в набухшие аморфные области ПА-6 и растворением в них вследствие хорошего сродства с полимером. Второй процесс является собой собственно перераспределение растворенного в аморфных областях полимера БНС между ОС- и НС-формами вследствие диффузии части ОАС в труднодоступные, плотно упакованные домены аморфной фазы. (Существование подобных доменов в аморфных областях ПА-6 отмечали в работе [13] на основе акустических исследований ПА-6, пластифицированного водой.) Эти два процесса протекают (в некоторых условиях) с различными скоростями. При низких концентрациях водных растворов кинетика проникновения БНС в труднодоступные области аморфной фазы мала (рис. 4, кривая 3). По мере же увеличения концентрации раствора скорость диффузии БНС в плотно упакованные домены возрастает и достигает величин, близких к соответствующим для общей диффузии БНС (рис. 4, кривая 1).

Другими словами, полученные результаты позволяют предположить, что распределение БНС, введенного в аморфные области полимера, между НС- и ОС-формами определяется характером надмолекулярной организации некристаллической фазы ПА-6. При этом ОС-часть БНС распределена в неупорядоченных, слабоупакованных местах аморфной фазы полимера, тогда как НС-форма аккумулирована в плотноупакованных доменах. Для более детального понимания наблюдаемого эффекта рассмотрим данные по сорбции воды образцами исходного ПА-6 и ПА-6, содержащего БНС.

На рис. 5 показаны изотермы сорбции воды ( $20^{\circ}\text{C}$ ) аморфными областями указанных образцов. Хорошо видно, что величины поглощения влаги аморфными фазами исходного ПА-6 и ПА-6, содержащего БНС только в НС-форме (кривые 1 и 2 соответственно), количественно совпадают. Если то же самое количество БНС присутствует в ПА-6 как в НС-, так и в ОС-формах (кривая 3), то наблюдается значительное снижение влагопоглощения. Иначе говоря, сорбционные свойства систем ПА-6/БНС определяются тем, в какой форме находится БНС в полимере.

Таким образом, сорбционные данные свидетельствуют о том, что НС-форма БНС распределена в плотноупакованных доменах аморфной фазы полимера, недоступных даже при температуре сорбции ( $20^{\circ}\text{C}$ ) для молекул воды во всем интервале значений влажности. ОС-форма ОАС заполняет неупорядоченные области аморфной составляющей, поглощение воды которыми и определяет сорбционные свойства ПА-6. Введение в указанные области молекул ОАС сопровождается физической сшивкой макромолекул вследствие образования прочных водородных связей между фенольными гидроксилами ОАС и амидными группами ПА-6, чем и обусловлено понижение сорбционной емкости подобного материала по сравнению с исходным полимером [1].

Подтверждением сделанного вывода о распределении молекул БНС в областях аморфной фазы ПА-6, различающихся по плотности упаковки, могут служить данные механической динамической спектрометрии сухих образцов ПА-6/БНС [10]. Было показано, что подвижность молекул ОС-фракции БНС размораживается при температурах на  $40 - 50^{\circ}\text{C}$  ниже соответствующих для НС-формы. Это приводит к появлению температурного интервала, в котором одно и то же соединение оказывает на физико-механические свойства полимера прямо противоположное влияние в зависимости от того, в какой форме оно находится в полимерной матрице. ОС-часть БНС, подвижность молекул которой при данных температурах уже разморожена, активно пластифицирует полимер, снижая модуль упругости и  $T_c$ . НС-форма, молекулы которой еще не приобрели подвижность, оказывает антипластифициру-

ющее (усиливающее) действие на свойства ПА-6. В рамках данной работы наблюдаемая разница в подвижности ОС- и НС-форм БНС в определенном температурном интервале может быть объяснена именно тем, что НС-форма находится в плотноупакованных доменах аморфной фазы, характеризующихся высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, преодолеть которое (т.е. размозрить подвижность молекул ОАС) можно лишь при повышенных температурах. ОС-часть ОАС заполняет слабоупакованные области аморфной составляющей с меньшей энергетикой межмолекулярного взаимодействия, в результате чего молекулы данной фракции приобретают подвижность при более низких температурах.

Исследования упругих свойств образцов ПА-6/БНС во влажной атмосфере также свидетельствуют о сложном характере влияния БНС на механические свойства полимера. На рис. 6 представлены зависимости начального модуля упругости  $E_0$  образцов ПА-6/БНС от содержания БНС при  $p/p_0 = 0.47$  и  $0.66$ . При этом кривые 1 и 2 соответствуют образцам ПА-6, прошедшим обработку в водных растворах БНС (их концентрации составляют  $0.04$ ,  $0.07$  и  $0.13$  моль/л) при  $100^\circ\text{C}$  в течение  $3$  ч и характеризующимся одной и той же концентрацией НС-формы в общем содержании БНС, равной  $0.32 \pm 0.02$  (рис. 2). Кривые 5, 6 и 7 получены для пленок ПА-6, обработанных в водных растворах с концентрацией БНС  $0.04$ ,  $0.07$  и  $0.13$  моль/л соответственно при  $100^\circ\text{C}$  в течение  $5$ ,  $15$  и  $30$  мин. Для этих образцов характерно возрастание доли НС-формы БНС в общем содержании ОАС в полимере по мере увеличения времени обработки (рис. 2). Кривые 3 и 4 отражают изменения упругих свойств образцов ПА-6/БНС при десорбции из них ОС-части БНС путем обработки указанных образцов в кипящей воде в течение  $1$ ,  $2$ ,  $3$ ,  $6$  и  $12$  ч. Другими словами, все перечисленные кривые соответствуют пленкам ПА-6, в которых при одном и том же общем содержании БНС реализуется различное распределение этого количества ОАС между НС- и ОС-формами.

Хорошо видно, что модуль упругости образцов ПА-6/БНС при данных значениях  $p/p_0$  определяется не только общим содержанием БНС  $c_{\text{БНС}}$  в полимере, но и его распределением между НС- и ОС-формами. Увеличение  $c_{\text{БНС}}$  в аморфных областях ПА-6 приводит к росту модуля упругости образцов ПА-6/БНС (рис. 6, кривые 1, 2, 5 - 7). Однако более заметный рост  $E_0$  наблюдается для образцов, в которых увеличение общего количества БНС сопровождается повышением доли его НС-части (кривые 5 - 7). При этом удаление ОС-формы БНС из пленок ПА-6/БНС (кривые 3 и 4) в широких интервалах концентраций БНС практически не влияет на модуль упругости полимера. Некоторое уменьшение  $E_0$  для образцов ПА-6/БНС, прошедших обработку в кипящей во-

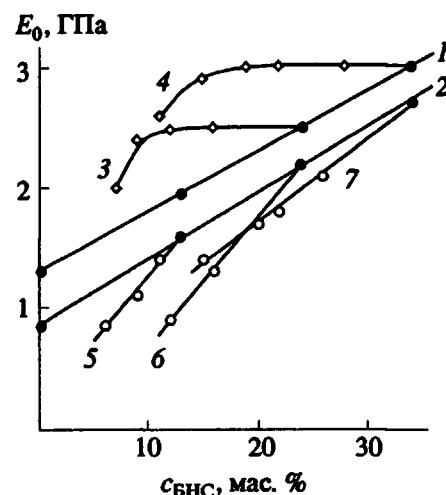


Рис. 6. Зависимость начального модуля упругости пленок ПА-6 от содержания в них БНС при  $p/p_0 = 0.47$  (1, 3, 4) и  $0.66$  (2, 5 - 7) в процессе сорбции (1, 2, 5 - 7) и десорбции (3, 4) БНС. Пояснения в тексте.

де в течение  $12$  ч (крайние левые точки на кривых 3 и 4), связано, по-видимому, либо с частичной десорбией той части БНС, которую принимали за НС, либо с десорбией форм БНС, промежуточных между НС и ОС.

Следует подчеркнуть, что для образцов ПА-6/БНС, содержащих БНС как в НС-, так и в ОС-формах (кривые 1, 2, 5 - 7) характерно резкое снижение влагопоглощения по сравнению с исходным полимером во всем интервале значений влажности. При этом наблюдаемое уменьшение сорбции влаги определяется в данном случае лишь общим содержанием ОАС в полимере. Иными словами, влагопоглощение образцов ПА-6/БНС, соответствующих кривым 2, 5 - 7, одно и то же при одинаковом общем содержании БНС, несмотря на отмеченную разницу в соотношении НС/ОС-форм ОАС (рис. 2). Десорбция же ОС-формы БНС из ПА-6 сопровождается резким ростом влагопоглощения, которое для образцов ПА-6/БНС, содержащих БНС лишь в НС-форме, не отличается от влагопоглощения исходного полимера (рис. 5, кривые 1 и 2). Тем не менее, несмотря на столь высокое содержание в полимере пластификатора (воды), модуль упругости этих образцов остается гораздо выше соответствующих значений для исходного ПА-6 и ПА-6, содержащего БНС как в НС- так и в ОС-формах.

Таким образом, основной вывод, который можно сделать на основе анализа данных рис. 6, заключается в следующем. При одинаковом общем содержании БНС более высокими значениями модуля упругости характеризуются образцы, в которых выше концентрация НС-формы БНС. При этом наблюдаемое распределение БНС на НС- и ОС-формы определяет не просто або-

лютные величины  $E_0$  образцов ПА-6/БНС, а чувствительность этих характеристик к пластифицирующему действию влаги. Увеличение доли НС-формы в общем содержании БНС в полимере в любом случае приводит к росту  $E_0$  полимера как на фоне сохранения постоянства влагопоглощения (переход от кривых 5 - 7 к кривой 2), так и на фоне резкого увеличения последнего (переход от кривой 1 к кривым 3 и 4). Наблюдаемое влияние на упругие свойства полимера НС-формы ОАС, аккумулированной в плотноупакованных доменах аморфной фазы, свидетельствует в свою очередь о заметной роли последних в формировании физико-механических свойств полукристаллических полимеров.

Следует, однако, оговориться, что обсуждаемые эффекты имеют место лишь в промежуточном интервале значений влажности – 0.47 и 0.66. При  $p/p_0 = 0$  или 1, когда образцы ПА-6/БНС находятся в стеклообразном или высокоэластическом состояниях соответственно [3], упругие свойства материала не “чувствуют” распределения БНС на НС- и ОС-формы, а зависят лишь от общего содержания ОАС. Иными словами, определяющая роль соотношения НС- и ОС-форм БНС проявляется лишь в интервале значений влажности, соответствующих переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Аналогично этому исследования упругих свойств сухих образцов ПА-6/БНС [10] показали, что динамический модуль упругости также чувствителен к распределению БНС на НС- и ОС-формы только в температурной области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Итак, сорбция БНС в аморфные области ПА-6 включает в себя распределение сорбируемого низкомолекулярного агента на НС- и ОС-формы. Проведенные исследования позволяют заключить, что наблюдаемые эффекты обусловлены особенностями надмолекулярной организации аморфной фазы ПА-6: наличием слабо- и плотноупакованных областей. Проникновение низкомолекулярного агента в плотноупакованные домены аморфной фазы приводит к его иммобилизации в полимерной матрице, что и определяет необратимость сорбции этой части ОАС. Интересно отметить, что указанные домены недоступны при 20°C для молекул воды и не принимают участия в сорбции влаги полимером. Это свиде-

тельствует о высокой плотности упаковки подобных надмолекулярных образований по сравнению с остальной аморфной фазой.

Исследования упругих свойств ПА-6, содержащего БНС, указывает на заметное влияние наблюдаемого распределения ОАС между НС- и ОС-формами на механическое поведение полимера. При этом, однако, отмеченные эффекты имеют место лишь в области перехода аморфной фазы ПА-6 из стеклообразного в высокоэластическое состояние, причем независимо от того, каким образом этот переход достигается – увеличением концентрации пластификатора (воды) в полимере или повышением температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А.В., Аржаков М.С., Бондарев В.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 467.
2. Волков А.В., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 489.
3. Волков А.В., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. № 11. С. 2319.
4. Степанов В.Н., Долгов А.В., Сперанский А.А. // Хим. волокна. 1977. № 4. С. 31.
5. Степанов В.Н., Долгов А.В., Меглицкий В.А., Сперанский А.А. // Хим. волокна. 1982. № 5. С. 38.
6. Guthrie J., Cook C.C. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. Р. 1439.
7. Волков А.В., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1401.
8. Arzhakov M.S., Volkov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 165.
9. Водородная связь / Под ред. Соколова Н.Д. М.: Наука, 1981.
10. Аржаков М.С., Нечаева Е.В., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 460.
11. Lewin M., Guttman H., Naor Y. // J. Macromol. Sci. A. 1988. № 10/11. Р. 1367.
12. Аржаков М.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
13. Перепечко И.И., Яковенко С.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1166.

# Structural and Mechanical Aspects of Interaction of Polyamide-6 with Oxyaromatic Compounds

M. S. Arzhakov, N. V. Red'ko, A. V. Volkov, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev  
*Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – Introduction of oxyaromatic compound to PA-6 was found to be associated with its distribution in the amorphous regions of semicrystalline polymer between two structural forms, which are characterized by different energy of interaction with polymer matrix. In a wide range of relative humidities, elastic properties of PA-6 containing oxyaromatic compound were shown to be controlled not by the net content of low-molecular-mass component, but by its distribution between two structural forms. In general case, the above distribution appears to govern the elastic properties of the polymer in the region of its relaxation transition from glassy to rubbery state, whatever this state was achieved by increasing the concentration of plasticizer (water) or by increasing the temperature. The experimental evidence obtained was discussed with the account for structural heterogeneity of the amorphous regions of semicrystalline PA-6.