

УДК 541.64:547.56

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛИАМИДОМ-6

© 1996 г. М. С. Аржаков, Е. В. Нечаева, Н. В. Редько,
А. В. Волков, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 12.09.94 г.

Исследовано распределение введенных в аморфную фазу ПА-6 оксиароматических соединений между обратимо- и необратимосвязанной с полимером формами. Формирование необратимосвязанной формы оксиароматических соединений обусловлено образованием устойчивых межмолекулярных комплексов между низкомолекулярным соединением и полимером при реализации совместной плотной упаковки молекул взаимодействующих соединений и развитии кооперативной системы межмолекулярных связей. Отмечено, что образование устойчивых комплексов между оксиароматическими соединениями и ПА-6 определяется локальной плотностью упаковки макромолекул в аморфной фазе полимера. Предложен механизм наблюдаемого распределения низкомолекулярных соединений в полимерной матрице.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано [1, 2], что сорбция оксиароматических соединений (ОАС) из их водных растворов пленками ПА-6 сопровождается распределением введенного в полимер низкомолекулярного соединения (НМС) между двумя формами, различающимися по степени связывания с полимерной матрицей. Подобное распределение НМС в полимерах отмечали также при изучении сорбции Br_2 из водных растворов волокнами ПАН [3] и транспорта диоксидина в трехкомпонентной системе диоксидин – вода – сополимер N-винилпирролидона с метилметакрилатом [4]. Суть наблюдаемого явления заключается в том, что НМС, введенное в полимер из вызывающего набухание раствора (во всех случаях в качестве растворителя была выбрана вода), находится в нем в виде двух форм, обратимо- (ОС) и необратимосвязанных (НС) с полимерной матрицей. В отличие от НС-формы ОС-форма может быть легко десорбирована при выдерживании полимерных образцов в чистом растворителе (воде).

Общей чертой всех исследованных систем является хорошее средство НМС по отношению к полимерам. В частности, взаимодействие Br_2 с ПАН обусловлено образованием комплекса с переносом заряда между компонентами [3]. В случае же систем ПА-ОАС комплексообразование между макромолекулами и молекулами ОАС достигается за счет водородного связывания фенольных гидроксилов ОАС с амидными группами полимера [1, 5 – 10].

В работе [3] образование НС-формы НМС в полимере обсуждали с точки зрения структурной

неоднородности аморфной фазы ПАН: существования некристаллических областей, различающихся плотностью упаковки. Формирование НС-формы Br_2 в аморфной фазе ПАН объясняли диффузией молекул Br_2 в плотноупакованные домены и иммобилизацией в них посредством комплексообразования с переносом заряда. При этом, видимо, полагали, что в слабоупакованных областях комплексообразование молекул Br_2 с макромолекулами ПАН отсутствует.

Обсуждение распределения ОАС в ПА-6 на основе представлений о структурной неоднородности аморфных областей полимера позволило непротиворечиво объяснить специфику физико-механического поведения образцов ПА-6-ОАС [2]. Однако предложенный в работе [3] механизм распределения НМС в полимере между НС- и ОС-формами, по нашему мнению, оставляет открытый вопрос: почему комплексообразование молекул НМС с макромолекулами (если именно оно определяет необратимое связывание НМС полимером) протекает только в плотноупакованных областях аморфной фазы полимера? Этот вопрос становится особенно актуальным для систем ПА-ОАС вследствие высокой комплексообразующей активности фенольных гидроксилов ОАС по отношению к амидным группам [5, 10].

В настоящей работе предпринята попытка более глубокого изучения механизма формирования НС- и ОС-форм ОАС в ПА-6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные изотропные пленки ПА-6 марки ПК-4 толщиной 0.1 мм. Для

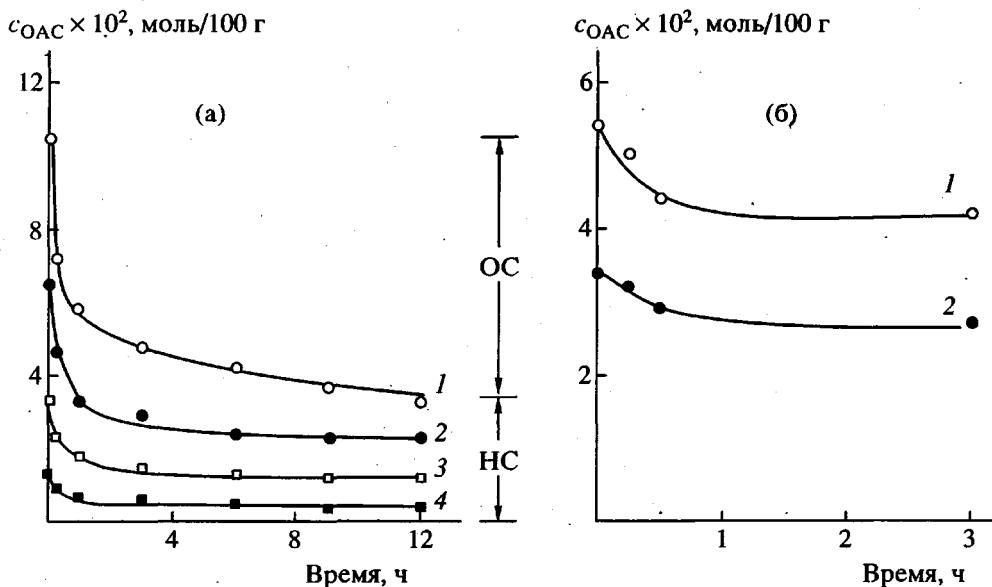
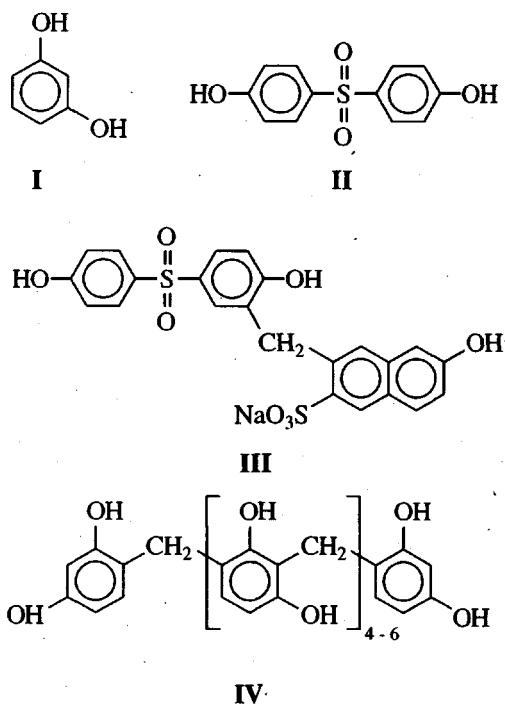


Рис. 1. Кинетические кривые десорбции ОАС III (а) и ОАС IV (б) из пленок ПА-6. Содержание ОАС в ПА-6 0.105 (1); 0.065 (2); 0.02 (3) и 0.013 моль/100 г полимера (4) (а), а также 0.044 (1) и 0.028 моль/100 г полимера (2) (б). НС- и ОС-формы показаны для образца ПА-6, содержащего 0.105 моль соединения III/100 г полимера.

стандартизации предыстории пленки ПА-6 обрабатывали в кипящей воде в течение 3 ч и сушили над силикагелем до постоянной массы.

В качестве ОАС использовали резорцин (I), диоксидифенилсульфон (II), синтан БНС (III) и резорцинформальдегидный новолак (IV).



Сорбцию ОАС пленками ПА-6 проводили при 100°C из водных растворов с концентрацией 0.01, 0.02, 0.05 и 0.09 (I); 0.01 и 0.025 (II); 0.007, 0.036,

0.072 и 0.13 (III); 0.027 и 0.11 моль/л (IV) до достижения равновесных значений поглощения. Затем образцы ПА-6-ОАС сушили над силикагелем до постоянной массы. Содержание ОАС в полимере определяли гравиметрически.

Количественную оценку распределения ОАС между НС- и ОС-формами проводили путем обработки образцов ПА-6-ОАС в кипящей воде до достижения равновесных величин десорбции. За НС-форму принимали ту часть ОАС, которую в данных условиях удалить из полимера не удается. На рис. 1а эти формы показаны для образца ПА-6, содержащего первоначально 0.105 моль соединения III/100 г полимера.

Для изучения сорбции паров воды образцы ПА-6-ОАС выдерживали при 100%-ной влажности (20°C). Влагопоглощение образцов определяли гравиметрически, причем полученные величины относили только к аморфной фазе полимера. Степень кристалличности исходного ПА-6 и образцов ПА-6-ОАС определяли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Du Pont" (США) (термоанализатор 1090, 910 DSC) при скорости нагревания 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка образцов ПА-6-ОАС в кипящей воде показала, что полная десорбция наблюдается лишь для ОАС I и II. Соединения III и IV полностью удалить из полимера не удается. Это означает, что НС-форму в аморфных областях ПА-6

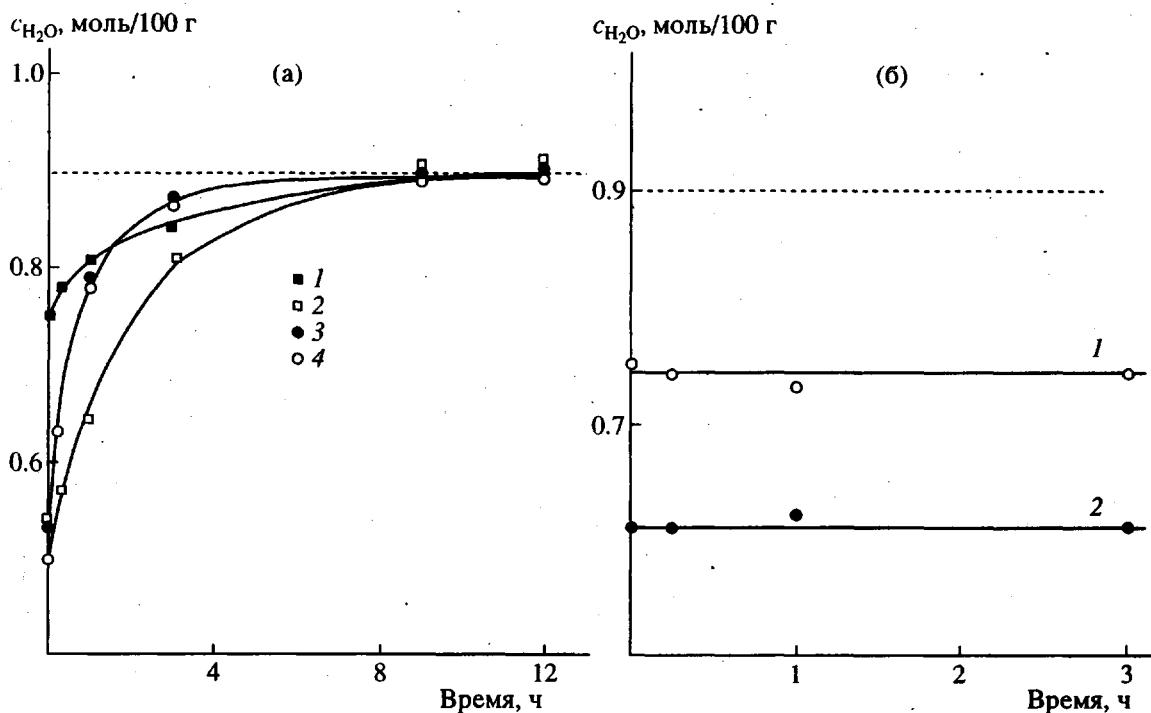


Рис. 2. Влагопоглощение образцов ПА-6-ОАС при 100%-ной влажности (20°C) в зависимости от времени обработки в кипящей воде (в пересчете на аморфную фазу полимера). Первоначальное содержание ОАС в ПА-6 0.013 (1); 0.02 (2); 0.065 (3) и 0.105 моль/100 г полимера (4) (а), а также 0.028 (1) и 0.044 моль/100 г полимера (2) (б). Штриховая линия соответствует влагопоглощению исходного образца ПА-6.

образуют лишь соединения III и IV. Соединения I и II находятся в ПА-6 только в ОС-форме.

Исследование кинетики десорбции соединений III и IV из ПА-6 (рис. 1) свидетельствуют о количественной разнице между концентрациями в полимере НС-формы $c_{\text{HC}} = [\text{HC}] / ([\text{HC}] + [\text{OC}])$ для этих ОАС. В случае соединения III $c_{\text{HC}} = 0.32 \pm 0.02$, а для соединения IV эта величина составляет 0.78.

Формирование НС- и ОС-форм соединения III в ПА-6 рассматривали [2] с позиций структурной неоднородности аморфной фазы полимера – существования по крайней мере двух типов некристаллических структурных областей, различающихся по плотности упаковки. Подобная структурная неоднородность аморфных областей полукристаллических полимеров и полностью аморфных полимерных стекол широко обсуждается в литературе [11 – 15].

Исследования сорбции влаги образцами ПА-6-ОАС III [2] показали, что величины сорбции паров воды аморфными областями полимера одинаковы во всем интервале влажностей для исходного ПА-6 и образцов ПА-6, содержащих соединение III только в НС-форме. Для образцов ПА-6-ОАС, содержащих соединение III как в НС-, так и в ОС-формах, наблюдали значитель-

ное понижение влагопоглощения по сравнению с исходным полимером.

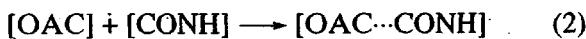
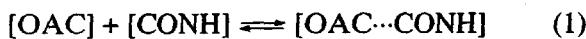
Полученные данные позволили предположить, что НС-форма соединения III распределена в плотноупакованных областях аморфной фазы ПА-6, недоступных при температуре сорбции (20°C) для молекул воды. ОС-форма заполняет неупорядоченные области аморфной составляющей, проникновение воды в которые определяет сорбцию влаги полимером. Введение в эти области молекул ОАС сопровождается деформацией полимерной сетки и ростом внутренних напряжений, что приводит к понижению сорбционной емкости материала [1, 16].

На рис. 2 приведены зависимости величин сорбции паров воды образцами ПА-6-ОАС от времени их обработки в кипящей воде. Сопоставление данных по десорбции ОС-формы соединения III из образцов ПА-6-ОАС (рис. 1а) и данных по их влагопоглощению (рис. 2а) показывает, что десорбция ОС-формы соединения III из полимера сопровождается увеличением сорбции влаги полимерными образцами. Десорбируемые молекулы ОС-формы соединения III “освобождают” сорбционные центры, которые при выдерживании образцов во влажной атмосфере заполняются молекулами воды. При полном удалении ОС-формы из полимера влагопоглощение достигает уровня, характерного для исходного ПА-6.

В случае ОАС IV (рис. 1б и 2б) влагопоглощёние полимерных образцов не "чувствует" удаления ОС-формы и остается заметно ниже соответствующих значений для исходного ПА-6. Наблюдаемый факт свидетельствует о том, что образование НС-формы соединения IV происходит в слабоупакованных областях аморфной фазы ПА-6.

Таким образом, формирование НС-формы наблюдается лишь для ОАС III и IV. При этом НС-форма соединения III образуется лишь в плотноупакованных областях аморфной фазы ПА-6, тогда как в случае соединения IV образование НС-формы возможно и в слабоупакованных местах.

Распределение НМС между НС- и ОС-формами в аморфных областях полимера можно представить как результат протекания двух реакций комплексообразования между компонентами системы ПА-6 – ОАС:



Различие между этими реакциями заключается в обратимом характере реакции (1) и необратимом – реакции (2). Обработка образцов ПА-6–ОАС в чистом растворителе (воде) приводит к смещению равновесия реакции (1) влево вплоть до полного разрушения комплекса. Комплекс, образующийся по реакции (2), в данных условиях не диссоциирует. С этих позиций распределение ОАС в полимере между НС- и ОС-формами напрямую связано с протеканием в полимерной матрице реакций типа (2), приводящих к образованию устойчивых к действию растворителя, недиссоциирующих комплексов.

Анализ исследований комплексообразования ПЭТФ [17] и ПЭО [18] с резорцином в расплаве, поли-N,N-диметилакриламида с фенолформальдегидными новолаками в растворах [19] и обобщающие обсуждения механизма комплексообразования между макромолекулами и олигомёрами [20] позволяют сформулировать два взаимосвязанных условия образования устойчивых межмолекулярных комплексов.

1. Реализация совместной плотной упаковки молекул реагирующих соединений [17, 18]. По сути дела, это условие комплементарности реагентов в реакциях комплексообразования: геометрическое строение взаимодействующих молекул не должно препятствовать образованию межмолекулярных связей [20].

2. Включение в реакцию определенной последовательности комплексообразующих групп в количестве, равном или большем критическому [19, 21]. Под критической величиной понимают минимальное количество комплексообразующих групп, взаимодействие которых приводит к обра-

зованию кооперативной системы межмолекулярных связей.

Протекание реакции (2) в аморфных областях ПА-6 возможно, если, во-первых, количество комплексообразующих групп в молекуле ОАС достаточно велико и, во-вторых, эти группы могут взаимодействовать с амидными группами полимера в количестве, большем или равном критическому.

Ограничение подвижности макромолекул затрудняет сближение фенольных гидроксилов ОАС и амидных групп полимера на расстояния, необходимые для образования водородных связей. Взаимное расположение амидных групп в значительной степени определяется плотностью упаковки макромолекул, неоднородность которой для аморфной составляющей ПА-6 отмечено в работе [22].

Протекание реакции (2), т.е. образование НС-формы, в аморфной фазе ПА-6 возможно лишь в структурных областях, где взаимное расположение участков макромолекул разрешает выполнение отмеченных выше условий образования устойчивого комплекса.

Образование лишь ОС-формы для соединений I и II свидетельствует о том, что химическое строение молекул этих соединений (их размер и количество комплексообразующих групп) препятствует выполнению условий образования устойчивого межмолекулярного комплекса по реакции (2). В данном случае взаимодействие фенольных гидроксилов с амидными группами полимера описывается реакцией (1), что и обуславливает обратимый характер связывания НМС с полимером.

Увеличение размера молекулы и количества в ней гидроксильных групп при переходе к ОАС III приводит к появлению НС-формы ОАС в полимере. Для этого соединения количество комплексообразующих групп становится достаточным для образования устойчивого комплекса с ПА-6. Образование НС-формы соединения III лишь в плотноупакованных областях аморфной фазы полимера указывает на то, что только в этих местах взаимное расположение участков макромолекул разрешает одновременное взаимодействие всех комплексообразующих групп ОАС с амидными группами ПА-6, протекание реакции (2) и необратимое связывание молекул ОАС с полимерной матрицей.

Дальнейшее увеличение размера молекулы и количества в ней комплексообразующих групп в случае соединения IV приводит к формированию НС-формы и в слабоупакованных областях аморфной фазы ПА-6. Естественно, что доля молекул ОАС, образующих НС-форму, увеличивается и составляет 0.78 для соединения IV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arzhakov M.S., Volkov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 165.
2. Аржаков М.С., Редько Н.В., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1125.
3. Lewin M., Guttman H., Naor Y. // J. Macromol. Sci. A. 1988. № 10/11. P. 1367.
4. Полищук А.Я., Зимина Л.А., Мадюскин Н.Н., Зайков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 98.
5. Волков А.В., Аржаков М.С., Бондарев В.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 467.
6. Волков А.В., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН ССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1401.
7. Guthrie J., Cook C.C. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1439.
8. Kishimoto Y., Hosaka T., Shimotsuma W. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 5161.
9. Topic M., Mogus-Milankovic A., Katovic Z. // Polymer. 1987. V. 28. № 1. P. 33.
10. Волынский А.Л., Волков А.В., Бондарев В.В., Селезнев Н.И., Аржаков М.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2323.
11. Prevorsec D.C., Tirpac G.A., Harget P.J., Reimschuessel H.C. // J. Macromol. Sci. B. 1974. V. 9. P. 733.
12. Yeh G.S.J. // J. Macromol. Sci. B. 1972. V. 6. P. 465.
13. Klement I.J., Geil P.H. // J. Macromol. Sci. B. 1971. V. 5. P. 505.
14. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
15. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Сердюк В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2067.
16. Волков А.В., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 489.
17. Мясникова Р.М., Самарская В.Д., Оболонкова Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 43.
18. Myasnikova R.M., Titova E.F., Obolonkova E.S. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 403.
19. Yang T.P., Pearce E.M., Kwei T.K., Yang N.L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 1813.
20. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
21. Iliopoulos I., Audebert R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 10. P. 2093.
22. Перепечко И.И., Яковенко С.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1166.

Interaction between Oxyaromatic Compounds and Polyamide-6

M. S. Arzhakov, E. V. Nechaeva, N. V. Red'ko, A. V. Volkov, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Lomonosov Moscow State University
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Introduction of oxyaromatic compounds into PA-6 was shown to be associated with their distribution in the amorphous phase of the polymer between two different forms, which were characterized by reversible and irreversible binding with polymer matrix. The development of irreversibly bound form of oxyaromatic compounds in the amorphous phase of PA-6 was found to be related to the formation of stable intermolecular complexes between the molecules of low-molecular-mass compounds and polymer chains through realization of joint dense packing of interacting compounds and development of a cooperative system of intermolecular bonds. Formation of stable complexes between oxyaromatic compounds and PA-6 was shown to be controlled by local packing density of the macromolecules in the amorphous regions of polymer. The mechanism accounting for the above distribution of low-molecular-mass compounds in polymer matrix was advanced.