

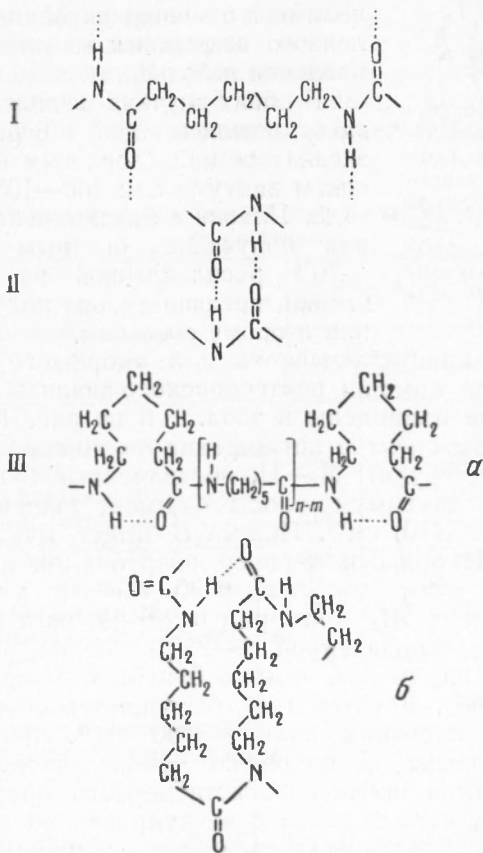
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. ШИГОРИН, Н. В. МИХАЙЛОВ и С. П. МАКАРЬЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 18 XI 1953)

На основании предыдущих работ (1, 2) и литературных данных (3-5) можно предположить в поликапролактаме следующие виды водородных связей: *I* — межмолекулярная водородная связь (при транс-расположении групп NH и CO); *II* — межмолекулярная «двойниковая» водородная связь (при цис-расположении групп NH и CO); *III* — внутримолекулярные связи (например «а», «б»).



В реальном полимере могут существовать одновременно все три типа водородных связей в различных соотношениях, зависящих от условий получения полимера. В случае третьего и второго типа связей возможно одновременное взаимодействие молекул между собой. С целью более убедительного обоснования такого представления были исследованы инфра-

красные спектры пленок поликапролактама (аморфных и кристаллических) при комнатной температуре, а также при температуре плавления и в процессе набухания в дихлоргидрине. Измерения спектров поглощения групп N—H в области основных частот производились на спектрометре ИКС-1 (отечественного производства) с автоматической регистрацией спектра с призмой из LiF, а в области первого обертона — на приборе, описанном в предыдущей работе (1).



Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения поликапролактама. 1 — расплавленная пленка поликапролактама $\sim 50 \mu$, полученная нагреванием до $\sim 220^\circ$; 2 — матовая пленка поликапролактама $\sim 50 \mu$, полученная осаждением из раствора в HCl

Установление кристаллического или аморфного состояния пленок производилось при помощи рентгеновского анализа. Основные результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 1—4.

В инфракрасном спектре поглощения поликапролактама отчетливо видны три полосы группы N—H, обозначенные буквами M_d , M и B . Во всех образцах максимум полосы M_d имеет значение ~ 3080 (4) см^{-1} , а полосы $M \sim 3300$ (10) см^{-1} . Полоса B имеет максимум с частотой ~ 3210 (2) см^{-1} . В области первого обертона наблюдаются частоты, соответствующие этим полосам: 6090 см^{-1} и уточненные 6350 и 6770 см^{-1} (1). Полоса M_d примерно в 2,5—3 раза менее интенсивна, чем полоса M . В расплавленной ($\sim 220^\circ$) пленке из табл. 1 и фотокопий спектров видно (см. опыты 5 и 6), что интенсивность полосы M_d резко падает, а полосы M сохраняется со смещением максимума в сторону коротких волн $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, тогда как частота и интенсивность полосы B сохраняют свои значения. Аналогичные явления наблюдаются также в области первого обертона. В расплаве поликапролактама, находящемся в вакуированной кювете при $\sim 220^\circ$, полоса 6090 см^{-1} практически исчезает, сохраняется положение в спектре и интенсивность полосы 6350 см^{-1} и появляется интенсивная полоса $\sim 6900 \text{ см}^{-1}$, возникшая вследствие сдвига в сторону больших частот полосы 6770 см^{-1} , мало интенсивной при обычной температуре. В области основных колебаний N—H-групп соответствующая ей полоса $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ незаметна, так как, повидимому, перекрывается полосами поглощения воды. Эти факты показывают, что полоса M_d

Для получения спектров в области основных колебаний применялись аморфные (прозрачные) и кристаллические (матовые) образцы поликапролактама в виде пленок, получавшихся следующим образом.

1. Пленки в максимально кристаллическом состоянии получались на кварцевом полированном стекле из раствора поликапролактама в муравьиной кислоте медленным испарением растворителя. Толщина таких пленок могла быть $\sim 20 \mu$ и меньше.

2. Пленки поликапролактама с менее выраженными кристаллическими свойствами получались толщиной около 50μ из 2% раствора полимера в концентрированной HCl путем медленного осаждения на дне колбы после прибавления небольших количеств воды.

В обоих случаях пленки полимера тщательно отмывались водой и сушились на воздухе в эксикаторе над хлористым кальцием или в высоком вакууме при $100\text{—}103^\circ$.

3. Пленки в максимально аморфном состоянии получались быстрым охлаждением (до -70°) расплавленной на кварцевом стекле пленки, предварительно полученной по первому или второму способам.

связана с группой N—H, участвующей в образовании водородной связи, которая в расплаве становится термодинамически менее выгодной. В расплаве поликапролактама ориентация звеньев и связь цепей друг с другом определяется максимумом энергии межмолекулярного взаимодействия, которое в основном складывается из энергии водородных связей и дипольного взаимодействия. Повидимому, в расплаве наиболее выгодными будут те типы водородных связей, с образованием которых дипольное взаимодействие не уменьшается. На этом основании мы можем сделать предположение, что полоса M ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$) характеризует N—H-группы, участвующие в образовании водородных связей типа I.

Далее, опыт показывает, что при набухании и растворении поликапролактама в дихлоргидрине полосы M_d и B исчезают, интенсивность же полосы M сохраняется с некоторым смещением максимума в сторону коротких волн. В области первого обертона полоса 6090 см^{-1} также исчезает, полоса 6350 см^{-1} сохраняется, полоса 6770 см^{-1} сливается с полосой 7100 см^{-1} , характеризующей OH-группы. В дихлор-

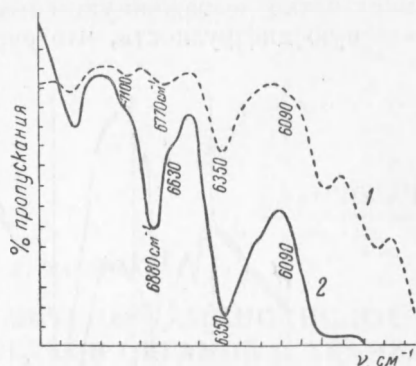


Рис. 2. 1 — инфракрасный спектр поглощения поликапролактама, $d \sim 0,8 \text{ мм}$, после нагревания в вакууме при 130° ; 2 — инфракрасный спектр поглощения расплавленного поликапролактама при $\sim 220^\circ$, $d \sim 2,5 \text{ мм}$

Таблица 1

Частоты валентных колебаний группы N—H в поликапролактаме

№№ образцов	Образцы поликапролактама	Полоса M_d		Полоса B		Полоса M	
		$\nu, \text{ см}^{-1}$	интенсивн.	$\nu, \text{ см}^{-1}$	интенсивн.	$\nu, \text{ см}^{-1}$	интенсивн.
1	Кристаллич. пленка $\sim 20 \mu$ из раствора в HCOOH	3067	2	3212	3	3303	10
2	Прозрачная пленка $\sim 20 \mu$, получ. из расплавл. пленки № 1	3090	2	—	—	—	—
3	Матовая пленка $\sim 50 \mu$, осажд. из раствора в HCl	3085	4	3209	2	3293	10
4	Прозрачная пленка $\sim 50 \mu$, получ. из расплавл. пленки № 3	3077	2	3213	2	3297	10
5	Матовая пленка $\sim 50 \mu$, осажд. из раствора в HCl	3072	3	3198	1	3298	10
6	Расплав, получ. нагреванием до 220° образца № 5	3084	4	3218	1	3315	10
7	Насыщ. раствор поликапролактама в дихлоргидрине, разбавл. в 2 раза CCl_4	3054	2	3215	1	3402	10
		—	—	—	—	3290 3369	10 10

гидрине, как полярном растворителе, в первую очередь должны рваться водородные связи, образование которых связано с уменьшением дипольного взаимодействия. Поэтому следует предположить, что водородные связи, соответствующие частотам M_d и B , должны принадлежать ко второму или третьему типу структур поликапролактама. Поскольку интенсивность полос M_d и B в значительной мере зависит от условий образования пленки, соответствующие им типы

водородных связей в поликапролактаме являются специфическими и должны характеризовать особенности его структуры. По сравнению с пленками кристаллического строения, в аморфных пленках полоса M_d имеет четко выраженную симметрию, а полоса M , соответственно, меньшую диффузность, что определяется резким изменением темпе-

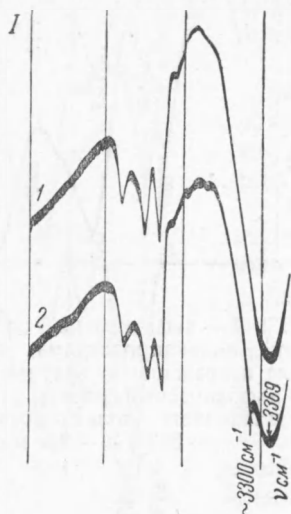


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения растворов поликапролактама в дихлоргидрине. 1 — насыщенный раствор поликапролактама в дихлоргидрине; 2 — насыщенный раствор поликапролактама в дихлоргидрине, разбавленный вдвое CCl_4

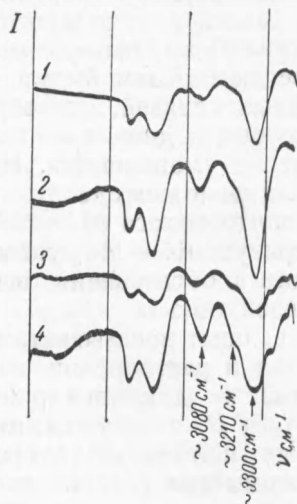


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения поликапролактама. 1 — матовая пленка $\sim 50 \mu$, осажденная из раствора в HCl ; 2 — прозрачная пленка $\sim 50 \mu$, полученная из расплавленной пленки 1; 3 — кристаллическая пленка $\sim 20 \mu$ из раствора в $HCOOH$; 4 — прозрачная пленка $\sim 20 \mu$, полученная из расплавленной пленки 3

ратуры при образовании структуры пленок, способствующим получению более однородной системы. В спектрах аморфных пленок полоса B имеет меньшую относительную интенсивность. Спектры кристаллических пленок (полученных в условиях постепенного формирования) отличаются более сложной структурой полос. Так например, полоса $M_d \sim 3080 \text{ см}^{-1}$ в некоторых случаях расщепляется на две: 3067 и 3090 см^{-1} . Независимо от окончательного решения вопроса об отношении найденных полос к тому или иному виду водородных связей, полученные результаты показывают, что в поликапролактаме в зависимости от условий его формования могут возникать различные молекулярные структуры, связанные между собою. Соотношение различных типов водородных связей в поликапролактаме определяется термодинамической устойчивостью системы в данных условиях.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступило
1 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин, С. П. Макарьева, ДАН, **87**, № 6, 1009 (1952). ² Н. В. Михайлов, М. В. Нечаева, В. О. Клесман, Доклады к 7-й конфер. по высокомолек. соединениям, изд. АН СССР, 1952. ³ А. М. Buswell, K. H. Krels, W. H. Rodebuch, J. Phys. Chem., **44**, 1126 (1940). ⁴ H. Lenormant, Ann. Chim., **5**, 459 (1950). ⁵ S. Mizushima, T. Shimanouchi et al., J. Am. Chem. Soc., **74**, No. 18, 4639 (1952).