

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

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

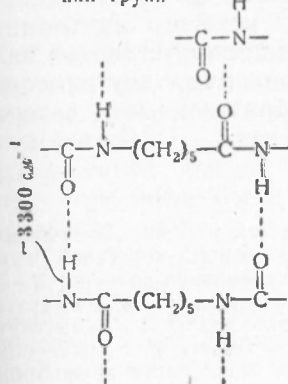
(Представлено академиком В. А. Каргиным 10 V 1954)

В наших предыдущих работах ^(1, 2) было показано, что в инфракрасном спектре поглощения поликапролактама группы N—H, участвующие в образовании различных водородных связей, характеризуются тремя полосами поглощения с частотами валентных колебаний $M \sim 3080$ (2), $B \sim 3210$ (1) и $M \sim 3300$ (5) см^{-1} .

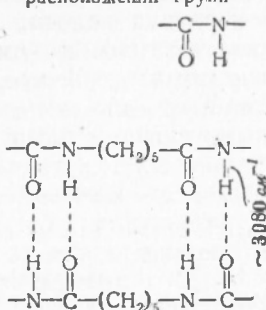
Существование трех полос, резко отличающихся по частотам, интенсивности и диффузности, должно быть связано с наличием трех качественно различных типов водородных связей:

Межмолекулярные водородные связи

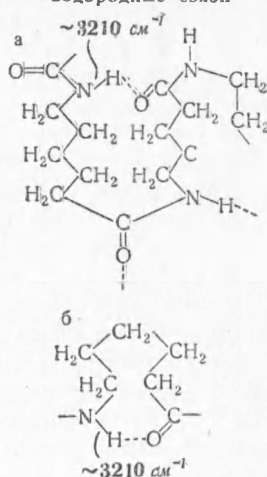
I. При транс-расположении групп



II. „Двойниковые“ при цис-расположении групп



III. Внутримолекулярные водородные связи



I. Межмолекулярные водородные связи (при транс-расположении групп N—H и C=O).

II. Межмолекулярные двойниковые водородные связи (при цис-расположении групп N—H и C=O).

III. Внутримолекулярные водородные связи, образующиеся внутри молекулы («цепи») *.

В одной из наших работ ⁽²⁾ на основании исследования спектров расплавленного и набухшего в дихлоргидрине полиамида было установлено, что полоса $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям групп N—H, участвующих в образовании межмолекулярных водородных свя-

* Возможно образование такого типа связи при спиральном расположении звеньев в цепи.

зей типа I. На основании сопоставления спектра полиамида со спектрами амидов кислот и их производных, дикетопиперазина, полипептидов и т. п. (^{1, 3, 5}) полосу $\sim 3080 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям групп N—H, участвующих в образовании двойников (тип II).

Существование пептидных двойников в случае дикетопиперазина было установлено рентгеновским методом (⁴). В инфракрасном спектре твердого дикетопиперазина имеется одна основная полоса поглощения 3076 см^{-1} , которую относят к димерному кольцу дикетопиперазина (³).

Таким образом, учитывая, что полоса поглощения с частотой $\sim 3080 \text{ см}^{-1}$ наблюдается в инфракрасных спектрах полиамидов и низкомолекулярных соединений (дикетопиперазина), моделирующих соответствующие водородные связи, а также принимая во внимание установленные нами ранее (²) изменения этой полосы поглощения при плавлении и набухании поликапролактама в дихлоргидрине и воде, можно считать доказанным, что полоса $\sim 3080 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям групп N—H, участвующих в образовании водородных связей типа II.

Настоящая работа посвящена выяснению природы полосы $\sim 3210 \text{ см}^{-1}$. В работах других авторов такая полоса поглощения в спектрах линейных полиамидов вообще не была отмечена (^{5, 6}). Эта задача разрешалась путем сопоставления инфракрасных спектров поглощения синтетических полиамидов со спектрами природного высокомолекулярного соединения α -кератина волоса, для которого Астбери (⁷) рентгенографическим методом установил наличие структурной модификации с внутримолекулярными циклами, образованными водородными связями групп N—H....O. С этой целью

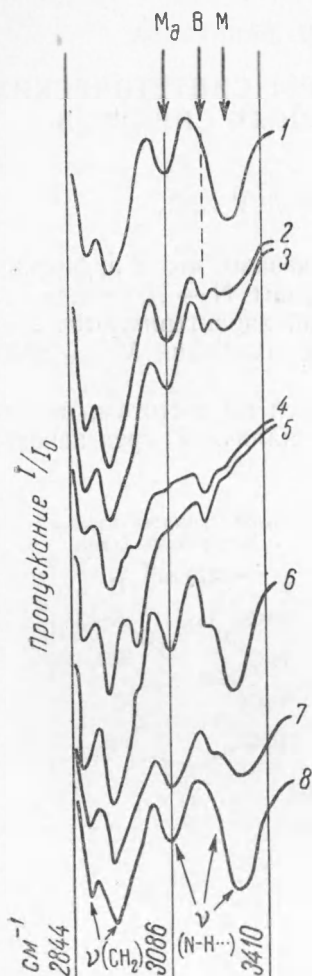


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения полиамидных волокон в области валентных колебаний групп NH...CH. 1 — вытянутое капроновое волокно; 2 — 3 — невытянутое капроновое волокно; 4 — α -кератин; 5 — невытянутое полиазантовое волокно; 6 — вытянутое полиазантовое волокно; 7 — невытянутое нейлоновое волокно; 8 — вытянутое нейлоновое волокно

были исследованы инфракрасные спектры поглощения в области колебаний групп N—H...O различных форм кератинов волоса (α и β), полиамидных пленок капронового, нейлонового и полиазантового волокна. Запись спектров производилась на приборе ИКС-1 с призмой из фтористого лития.

Интенсивности оценены качественно, спектры исследованных образцов приведены на рис. 1. В спектре α -кератина волоса наиболее интенсивной является полоса поглощения 3206 см^{-1} . Поскольку структурная модификация α -кератина характеризуется наличием внутримолекулярных циклов, образованных группами N—H....O = C, преобладающее в колебательных спектрах проявление достаточно заметной полосы 3206 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям групп N—H, участвующих в образовании внутримолекулярной водородной связи.

Молекулы α -кератина могут образовывать также двойниковые водо-

родные связи, им соответствует более слабая полоса 3072 см^{-1} . По структурным особенностям молекулы α -кератина образование межмолекулярных водородных связей (типа I) весьма мало или полностью исключено. Опыт, действительно, показывает отсутствие полосы $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, характерной для групп $\text{N}—\text{H}$, образующих межмолекулярные водородные связи при транс-положении групп $\text{N}—\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$ (типа I). В спектре чистой формы β -кератина, в которой отсутствуют циклы с внутримолекулярной водородной связью, должна наблюдаться преимущественно полоса 3072 см^{-1} , характерная для двойниковой водородной связи. В наших опытах β -кератин, полученный в соответствующих условиях при растяжении α -кератина, дает лишь сдвиг в сторону увеличения интенсивности полосы 3072 см^{-1} . Это указывает на то, что процесс превращения α -кератина в β -кератин протекает не так легко и в нашем случае не прошел так глубоко. Таким образом, сопоставление спектров кератина и поликапролактама дает надежное доказательство того, что полоса $\sim 3210\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в спектре поликапролактама, принадлежит группам $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$, участвующим в образовании внутримолекулярных водородных связей (типа III). Это сопоставление доказывает существование в полиамидах циклических структур типа α -кератина.

Из приведенных данных (см. рис. 1) видно различное соотношение трех типов водородных связей в полиамидных волокнах.

Весьма важен тот факт, что инфракрасные спектры невытянутого полиэнантового и капронового волокон показывают сильно выраженную структуру типа α -кератина. Относительная интенсивность полос с частотами 3100 см^{-1} (двойниковая водородная связь) и 3210 см^{-1} (внутримолекулярная водородная связь) значительно увеличена по сравнению с интенсивностью полосы 3290 см^{-1} (межмолекулярная водородная связь). Аналогичная картина наблюдается для невытянутых нейлоновых волокон, но выражена она менее ярко (см. рис. 1). Эти факты указывают на то, что процесс формирования волокон в сильной степени изменяет физическую структуру полиамида.

Сопоставление спектров поглощения различных синтетических полиамидных волокон показывает, что их структура определяется совокупностью трех типов водородных связей (I — β ; II — γ ; III — α).

Повидимому, существование структур, обусловленных каким-либо одним типом связей, является предельным случаем. Эти предельные структуры могли бы быть названы соответственно типам связей, их определяющих, как α , β и γ -модификации синтетических полиамидов.

С этой точки зрения на основании полученных результатов, повидимому, следует считать, что переход от семичленной структуры звена полиамида (поликапролактама) к восьмичленной (полиэнантовое волокно) облегчает образование наиболее чистой α -модификации полиамида; и, наоборот, переход к структурам полиамида, содержащим шестичленные звенья (нейлон), затрудняет образование α -модификации.

Как показали наши опыты, в результате более чем 3-кратной вытяжки полиамидных волокон при обычной температуре наблюдается резкое перераспределение всех типов водородных связей, и, прежде всего, за счет внутримолекулярных связей с частотой колебаний $\text{N}—\text{H}$ групп $3210\text{—}3215\text{ см}^{-1}$ интенсивность соответствующей полосы поглощения становится очень слабой. Здесь, повидимому, частично возможны изменения, аналогичные процессу превращения α -кератина в β -кератин.

Интенсивность других полос, соответствующих межмолекулярным связям, меняется неодинаково: относительная интенсивность полосы M₁ (двойниковой межмолекулярной водородной связи) несколько уменьшается, а интенсивность полосы M (межмолекулярной водородной связи) увеличивается.

Следует отметить, что суждение о количественном соотношении интенсивностей полос требует учета характера водородной связи, улучшения

Частота валентных колебаний групп N—H в различных полиамидах

Полиамид	ν в см^{-1}		
	Двойник, межмолекул. водородн. связь (II) N—H...O. Полоса M_D	Внутримолекул. водородн. связь (III) N—H...O. Полоса B	Межмолекул. водородн. связь (I) N—H...O. Полоса M
Прозрачн. пленка из поликапролактама	3085 (2)	3209 (1)	3293 (5)
Прозрачн. пленка из найлона	3086 (2)		3315 (7)
α -Кератин	3072 (1)	3206 (3)	
β -Кератин, получ. из α -кератина	3072 (2)	3208 (3)	
Капроновое невытянутое волокно	3100 (5)	3210 (3)	3290 (3)
Капроновое волокно вытянутое в 3,3 раза	3092 (3)	Слабая	3315 (5)
Найлоновое невытянутое волокно (из полигексаметиленадипамида)	3098 (5)	3215 (1)	3300 (5)
Найлоновое волокно, вытянутое в 3,3 раза	3100 (3)	Слабая	3315 (5)
Полиэнантовое невытянутое волокно	3095 (1)	3209 (5)	3307 (0)
Полиэнантовое вытянутое волокно	3098 (5)	3212 (1)	3310 (10)

методики получения стандартных образцов и пока может быть сделано лишь качественно.

Установленные в наших работах три типа водородных связей должны быть ответственны за кристаллическую решетку синтетических полиамидов. Учитывая направленность и известную насыщенность водородных связей, следует придти к выводу, что наши данные хорошо согласуются с высказанным в работе В. А. Каргина и Г. С. Марковой⁽⁸⁾ представлением о плоскостном строении кристалла полиамида. Следует лишь предположить, что из всех трех типов водородных связей определяющим плоскостную решетку кристалла является тип двойниковой межмолекулярной водородной связи в цис-положении групп N—H и C=O, хотя для окончательного отнесения этих типов связей к структуре полиамидного кристалла также необходимы дополнительные исследования полиамидных волокон и пленок в процессе вытяжек с применением инфракрасных спектров поглощения в поляризованном свете.

На основании результатов проведенных нами работ можно считать установленным существование трех основных типов водородных связей в синтетических полиамидах, определяющих их физическую структуру, а следовательно, и их свойства.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступило
11 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин, С. П. Макарьева, ДАН, 87, 1009 (1952). ² Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, ДАН, 94, № 4 (1954). ³ A. M. Buswell, I. R. Downingand, W. H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 62, 2759 (1940). ⁴ R. B. Corey, *ibid.*, 60, 1598 (1938). ⁵ H. Lenormant, Ann. de Chim., 5, 459 (1950); A. M. Buswell, W. H. Rodebush, M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc., 60, 2444 (1938); A. M. Buswell, K. H. Krebs, W. H. Rodebush, J. Phys. Chem., 44, 1126 (1940). ⁶ Mizushima et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 3490 (1950); 73, 1330 (1951); 74, 270 (1952); 74, 4639 (1952). ⁷ У. Т. Астбери, Основы учения о структуре текстильных волокон, 1936. ⁸ А. В. Каргин, Г. С. Маркова, ЖФХ, 27, № 8, 1236 (1953).