

**О СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЯХ ВОДОРОДНОЙ
СВЯЗИ В ПОЛИАМИДЕ**

B. Н. Никитин, Б. З. Волчен

Структура и свойства природных волокон шерсти и шелка, белков, поликаапролактамов и других родственных им веществ, содержащих группы — NH —, в значительной степени определяются способностью этих



групп образовывать водородную связь. Под действием сил водородной связи эти вещества находятся в частично-кристаллическом состоянии. Расположение атомов в кристаллической части полимеров определяется рентгеноструктурным анализом, однако этот метод не позволяет непосредственно судить как о расположении легкого атома водорода в элементарной ячейке, так и о типах водородной связи в кристаллической и аморфных частях полимера. Между тем, знание типов такой связи и направление групп NH и C = O относительно цепи в значительной степени позволяют судить о конфигурации молекулярных цепей.

Как известно, водородная связь хорошо проявляется в инфракрасных спектрах поглощения. Так, связь N—H...O — характеризуется полосами поглощения, расположеннымими в области 3000—3300 см^{-1} . Несмотря на то что поликаапролактамы, белки и другие подобные им соединения спектроскопически были исследованы рядом авторов, до сих пор нет единого мнения об отнесении полос NH к тем или иным типам водородной связи [1, 2, 3]. Вызывает также сомнение и происхождение некоторых полос, лежащих в области 3000—3300 см^{-1} . Так, например, Беллами [1], рассматривая работы, в которых исследовалась полоса NH 3080 см^{-1} , считает, что в настоящее время невозможно объяснить происхождение этой полосы. В более поздней работе [3] принимается, что в монозамещенных амидах эта полоса является обертоном полосы 1550 см^{-1} . Относительно полосы 3280 см^{-1} имеется предположение, что она характеризует межмолекулярную водородную связь (NH — валентное колебание) [1]. В работе [2] было показано, что в ϵ -капролактаме полосы 3080 и 3280 см^{-1} характеризуют межмолекулярную водородную связь. Шигорин с соавторами [4] считают, что в синтетических полиамидах существуют несколько определенных типов водородных связей, каждый из которых характеризуется соответствующей полосой поглощения. Однако этот вывод не убедителен и требует специальных доказательств, о чем указывалось в работе [2]. Применение инфракрасного поляризованного света позволило получить сведения о направлении групп NH и C = O в ориентированных образцах α - и β -кератинов и сходных им веществ [1, 5, 6].

Экспериментальная часть

В настоящей работе были исследованы полосы 3280 и 3080 см^{-1} , наблюдавшиеся в сополимере соли АГ и ϵ -капролактама (1 : 1). Было проведено исследование этих полос в зависимости от температуры формования

пленок, закалки и температуры нагревания образца. Кроме того, были исследованы ориентированные дейтерированные и недейтерированные образцы в инфракрасном поляризованном свете. Пленки приготавливали из раствора полимера (растворитель CH_3OH) отливкой на стекло. Пленку формовали при 60, 80 и 100°. Закалку образца осуществляли предварительным нагреванием до 170° и последующим быстрым охлаждением в воде при 0°. Растяжение пленок проводили при комнатной температуре и при 150°. В первом случае пленки растягивали на ~ 500% от первоначальной длины, во втором — на ~ 1000%. При дейтерировании растянутую пленку приклеивали за концы к кварцевой пластинке, которую погружали на 4 часа в тяжелую воду. Такой образец сушили в вакууме при комнатной температуре. Кварцевую пластинку с дейтерированной пленкой помещали в кювету, наполненную CCl_4 , после чего исследовали дихроизм полос поглощения. Аналогичным образом исследовали недейтерированные ориентированные пленки.

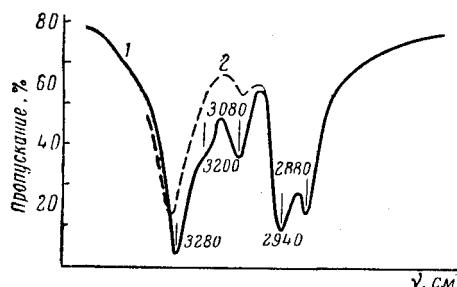


Рис. 1. Спектр полиамида: 1 — при 20°; 2 — при 220°

При температурных измерениях пленку помещали между двумя пластинками из NaCl , одну из которых вставляли термопару, подключенную к терморегулятору ЭПВ-01. Исследуемые образцы имели толщину 5—10 μ . Работу проводили на однолучевом ИК-спектрометре с призмой из LiF . Поляризатором служила стопа из пяти селеновых пленок, расположенных под углом 20°. На рис. 1 представлен спектр поглощения образца при различной температуре. Полосы 3280, 3200 и 3080 см^{-1} характеризуют NH-группы, включенные в водородную связь. Полосы 2940 и 2880 см^{-1} соответствуют антисимметричным и симметричным колебаниям CH_2 -группы. Эти последние две полосы были использованы как внутренний стандарт при измерении относительных интенсивностей полос NH. Такая оценка интенсивности полос NH исключала влияние толщины образца. Выбор полос 2940 и 2880 см^{-1} в качестве внутреннего стандарта оправдывается тем обстоятельством, что эти полосы практически не меняются с температурой. На рис. 2 приведены зависимости оптических плотностей полос поглощения NH 3280, 3080 см^{-1} и «кристаллической» полосы 930 см^{-1} [7] от температуры нагревания образца. Как видно, оптическая плотность полосы 3280 см^{-1} (1) меняется с температурой по S-образной кривой, причем ход кривой симбатен с изменением оптической полосы 930 см^{-1} (3). Такой ход кривых позволяет считать, что оптическая плотность полосы 3280 см^{-1} (подобно полосе 930 см^{-1}) зависит от содержания кристаллической части в образце. Увеличение температуры выше 150° приводит к заметному уменьшению интенсивности полосы 3080 см^{-1} (2).

Влияние степени кристалличности на полосу 3280 см^{-1} было подтверждено и при исследовании закаленных образцов. Как известно, быстрое

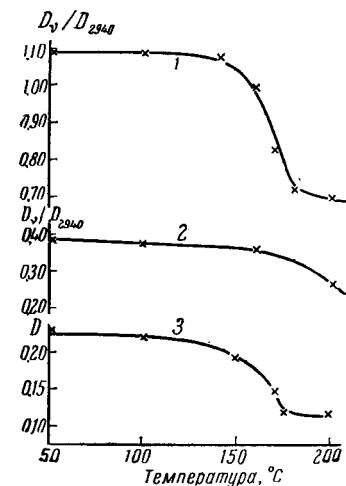


Рис. 2. Изменение оптических плотностей полос поглощения NH... 3280 и 3080 см^{-1} , а также «кристаллической» полосы 930 см^{-1} от температуры:

$$1 - D_{3280}/D_{2880}; 2 - D_{3080}/D_{2880}; 3 - D_{930}$$

плотности кристаллической позиции позволяет считать, что оптическая плотность полосы 3280 см^{-1} зависит от содержания кристаллической части в образце. Увеличение температуры выше 150° приводит к заметному уменьшению интенсивности полосы 3080 см^{-1} .

Таблица 1

Относительные оптические плотности полос поглощения CH_2 и NH закаленного и незакаленного образца

| $v, \text{ см}^{-1}$ | $D_v = A$ (до закалки) | $D_v = B$ (после закалки) | $\frac{A-B}{A} \cdot 100, \%$ | $v, \text{ см}^{-1}$ | $D_v = A$ (до закалки) | $D_v = B$ (после закалки) | $\frac{A-B}{A} \cdot 100, \%$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 2940, CH_2 | 1 | 1 | 0 | 3080, NH | 2,20 | 2,10 | ~5 |
| 2880, CH_2 | 1,50 | 1,48 | ~1 | 3280, NH | 1,05 | 0,85 | 19 |

охлаждение нагретых образов приводит к уменьшению степени кристалличности. Из табл. 1 видно, что относительная оптическая плотность полосы 3280 см^{-1} уменьшается после закалки на 19%. Как было показано, степень кристалличности полиамидной пленки может быть увеличена при ее термической обработке [7], а также действием малых количеств растворителя [8]. Естественно предположить, что формование пленок при различных температурах приводит к получению образцов, имеющих различную степень кристалличности.

На рис. 3 приведены кривые зависимости относительных оптических плотностей полос 3280 , 3080 см^{-1} от температуры формования пленок. Как видно, интенсивность полосы 3280 см^{-1} увеличивается с температурой формования, что связано с увеличением кристалличности образцов, полученных при более высокой температуре. Из рис. 3 видно, что увеличение интенсивности полосы 3280 см^{-1} сопровождается уменьшением интенсивности полосы 3080 см^{-1} . Можно предположить, что полоса 3080 см^{-1} характеризует водородную связь в аморфной части полимера. Это предположение подтверждается исследованием ориентированных образцов. Как видно из табл. 2, полосы NH 3280 , 3080 и полосы 2940 и 2880 см^{-1} (CH_2) имеют перпендикулярный дихроизм $-D_{\perp} > D_{\parallel}$. Следует отметить, что полоса 3280 см^{-1} имеет значительно больший дихроизм, чем полоса 3080 см^{-1} . Перпендикулярный дихроизм исследуемых полос указывает на то, что группы

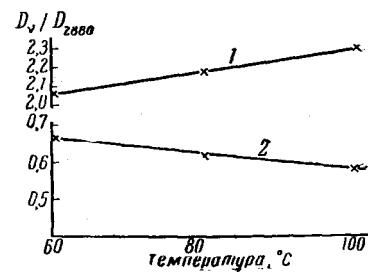


Рис. 3. Изменение оптических плотностей полос поглощения $\text{NH}...$ от температуры формования пленки:

1— D_{3280}/D_{2880} ; 2— D_{3080}/D_{2880}

Таблица 2
Дихроизм полос NH и CH_2 в образце, вытянутом на 1000%

| $v, \text{ см}^{-1}$ | $M = D_{\perp}/D_{\parallel}$ | $v, \text{ см}^{-1}$ | $M = D_{\perp}/D_{\parallel}$ |
|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 2880, CH_2 | 1,43 | 3080, NH | 1,56 |
| 2940, CH_2 | 1,50 | 3280, NH | 3,48 |

NH и CH_2 преимущественно направлены параллельно цепи молекулы. Такое направление связей согласуется с моделью, предложенной в работе [9]. В табл. 3 приведены данные, полученные при исследовании пленок, вытянутых на 500 и 1000%. При первом растяжении исследовали дихроизм полосы 3280 см^{-1} в зависимости от дейтерирования. Такое исследование для полосы 3080 см^{-1} , имеющей значительно меньший дихроизм, проводили при большем растяжении. Из табл. 3 видно, что при дейтерировании дихроизм M для полосы 3280 см^{-1} увеличивается от значения 1,44 до 1,85. Это увеличение дихроизма при дейтерировании ориентированной пленки мы объясняем следующим образом. В ориентированном образце, как было показано ранее [7] при исследовании кристаллической полосы 930 см^{-1} , кристаллиты ориентированы относительно оси вытяжки. Наблюдаемый

Таблица 3

Зависимость изменения дихроизма от степени дейтерирования образца

| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Недейтерированный образец | | | | | Дейтерированный 4 часа | | | | | Редейтерированный на воздухе 18 час. | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------|---|------------------------|-------------|---------------------------------------|-------|---|--------------------------------------|-------------|---------------------------------------|-------|---|--|
| | D_{\parallel} | D_{\perp} | $M = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$ | D_p^{3280} | $\frac{D_p^{\text{3280}}}{D_p^{\text{3080}}}$ | D_{\parallel} | D_{\perp} | $M = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$ | D_p | $\frac{D_p^{\text{3280}}}{D_p^{\text{3080}}}$ | D_{\parallel} | D_{\perp} | $M = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$ | D_p | $\frac{D_p^{\text{3280}}}{D_p^{\text{3080}}}$ | |
| Образец растянут на 500% | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3280, NH | 1,08 | 1,58 | 1,44 | 1,25 | | 0,58 | 1,07 | 1,85 | 0,75 | | 1,05 | 1,60 | 1,51 | 1,25 | | |
| 3080, NH | 0,63 | 0,67 | 1,07 | 0,65 | 1,92 | 0,31 | 0,35 | 1,12 | 0,32 | 2,33 | 0,65 | 0,62 | 0,96 | 0,63 | 2,00 | |
| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Недейтерированный образец | | | | | Дейтерированный 4 часа | | | | | Редейтерированный на воздухе 18 час. | | | | | |
| | D_{\parallel} | D_{\perp} | $M = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$ | D_p | $\frac{D_p^{\text{3280}}}{D_p^{\text{3080}}}$ | D_{\parallel} | D_{\perp} | $M = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$ | D_p | $\frac{D_p^{\text{3280}}}{D_p^{\text{3080}}}$ | D_{\parallel} | D_{\perp} | $M = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$ | D_p | $\frac{D_p^{\text{3280}}}{D_p^{\text{3080}}}$ | |
| Образец растянут на 1000% | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3080, NH | 0,60 | 0,98 | 1,63 | 0,77 | | 0,37 | 0,60 | 1,62 | 0,46 | | 0,51 | 0,81 | 1,59 | 0,63 | | |
| 2880, CH_2 | 0,98 | 1,53 | 1,57 | 1,49 | 1,55 | 0,91 | 1,51 | 1,65 | 1,44 | 2,49 | 0,89 | 1,46 | 1,65 | 1,09 | 1,74 | |

¹ D_p — оптическая плотность, в которой исключен эффект ориентации, т. е. $D_p = D_{\parallel}(2M + 1)/3 = D_{\perp}(2M + 1)/3N$ [11].

дихроизм полосы 3280 см^{-1} определяется как кристаллической, так и менее ориентированной аморфной частью. При дейтерировании замещение водорода на дейтерий происходит в аморфной, менее ориентированной части полимера, что и приводит к увеличению дихроизма до 1,85. Полученный нами результат согласуется с работой [6], в которой изучались в инфракрасном поляризованном свете дейтерированные иглы дикобраза.

В отличие от полосы 3280 см^{-1} полоса 3080 см^{-1} имеет практически неизменный дихроизм при дейтерировании. Как видно из табл. 3, дейтерирование образца сопровождается уменьшением оптических плотностей D_p полос 3080 и 3280 см^{-1} , характеризующих незамещенные NH-группы. Замещение водорода на дейтерии сказывается на оптической плотности полосы 3080 см^{-1} сильнее, чем на оптической плотности 3280 см^{-1} , что характеризуется отношением D_p^{3280}/D_p^{3080} . Это отношение для недейтерированного и дейтерированного образца равно соответственно 1,92 и 2,32 (см. табл. 3). Неизменность дихроизма полосы 3080 см^{-1} при дейтерировании, а также значительное изменение ее оптической плотности при этом процессе позволяют предполагать, что полоса 3080 см^{-1} характеризует водородную связь в аморфной части полимера.

Выводы

Исследовано изменение интенсивности полос 3080 и 3280 см^{-1} в зависимости от температуры, условий формования пленки, закалки и дейтерирования ориентированных образцов. Ориентированные образцы исследованы в инфракрасном поляризованном свете. Полученные данные позволяют считать, что полоса 3280 см^{-1} характеризует водородную связь в кристаллической и аморфной частях полимера. Интенсивности ее определяются соотношением этих частей.

Полоса 3080 cm^{-1} в основном характеризует водородную связь в аморфной части полимера. При отнесении полос поглощения, характеризующих водородную связь, к тому или иному типу связи следует иметь в виду, что наблюдаемые изменения этих полос при нагревании, закалке, дейтерировании и т. д. связаны с изменением соотношения кристаллической и аморфной частей.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Москва, 1957.
2. В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 92.
3. M. Beeg, H. B. Kessler, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys., 29, 1097, 1958.
4. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, Докл. АН СССР, 97, 711, 1954.
5. E. J. Ambrose, A. Elliott, R. B. Temple, Nature, 163, 859, 1949.
6. C. H. Bamford, A. Elliott, W. E. Hanby, Synthetic Polypeptides, New York, 1956.
7. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физ., 27, 1836, 1957.
8. Б. З. Волчек, Физика твердого тела, 1, 803, 1959.
9. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
10. Н. Y. Margolin, J. Mann, J. Appl. Chem., 4, 204, 1954.
11. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физ., 28, 1753, 1958.

SPECTROSCOPIC MANIFESTATIONS OF HYDROGEN BONDING IN POLYAMIDES

V. N. Nikitin, B. Z. Volchek

Summary

The changes in intensity of the 3080 and 3280 cm^{-1} bands in a polyamide with respect to the temperature, conditions of film casting, quenching and deuteration of the oriented specimens have been determined by means of an infrared spectrometer with a LiF prism. The band intensities of the oriented specimens were measured in polarized infrared light. The optical density of the 3280 cm^{-1} band has been shown to diminish on melting of the crystallites. Quenching also lowers the optical density of the band. The intensity of the band is affected by the temperature of film casting. Deuteration of the oriented specimens leads to an increase in dichroism of the 3280 cm^{-1} band, what is associated with substitution of the hydrogen by deuterium in the amorphous, less oriented part of the polymer. The data obtained show that the 3280 cm^{-1} band is characteristic of the hydrogen bond in the crystalline and amorphous parts of the polymer. Its intensity is determined by the ratio of these parts.

Similar investigations with the 3080 cm^{-1} band show that it is characteristic mainly of the hydrogen bond in the amorphous part of the polymer.