

УДК 541.64:532.77:546.226

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

*Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Никитина О. А.,
Бондарева Л. В., Бондаренко О. А., Волохина А. В.,
Токарев А. В., Кудрявцев Г. И.*

Проведены спектроскопические исследования растворов ароматических полиамидов в серной кислоте. Большие значения энталпии комплексообразования (167–230 кДж/звено) свидетельствуют о существовании полимеров в растворе в ионной форме. Для высококонцентрированных растворов полиамидов обнаружена анизотропия поглощения ИК-излучения для полос поглощения амид I и II с необычной π -поляризацией полосы амид I, что указывает на возможность образования имидольной формы полиамида в растворе. Рассмотрены возможные формы цепей полиамидов и типы межмолекулярных связей в системах полимер – полимер и полимер – растворитель. Высказано предположение об образовании двух форм кристаллосольватов с транс- и цис-конформацией имидольных группировок, возмущенных действием межмолекулярной связи ионного типа полимера с серной кислотой. Образование мезоморфного состояния связывается с существованием агрегатов полимер – полимер с обычной σ -поляризацией полосы амид I. Обсуждается роль межмолекулярной Н-связи при реализации жидкокристаллического состояния растворов ароматических полиамидов.

Растворы ароматических полиамидов в серной кислоте характеризуются различными формами молекулярной и надмолекулярной организации цепей полимера. Это определяется повышенной жесткостью макромолекул, а также существованием специфического межмолекулярного взаимодействия в системах полимер – полимер и полимер – растворитель. Для растворов поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [1], поли-*n*-бензамида (ПБА) [2], полиамиденбензимидазола (ПАБИ) [3] в серной кислоте различными методами установлено существование (в определенных концентрационных и температурных условиях) жидкокристаллического состояния и кристаллосольватных образований [4]. Формирование кристаллосольватов описано и для полиамидов с более гибкими цепями: полисульфонтерефталамида (ПСА) [5], поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) [6] при их растворении в амидных растворителях. Анализ диаграмм состояния полиамид – растворитель [1, 2, 4, 7] показывает сложную картину, определяющую возможность существования и взаимных переходов изотропный раствор – кристаллосольват – анизотропный раствор. Учитывая большой интерес, который представляют волокно и пленкообразующие полиамиды, перерабатываемые в изделия из растворов, необходимо получение информации о структурных особенностях растворов этих полимеров с повышенной жесткостью молекулярных цепей. Настоящая работа посвящена изучению сернокислотных растворов ПБА, ПФТА, ПАБИ в серной кислоте.

Исследуемые модели и полимеры получали низкотемпературной поликонденсацией [8] и характеризовались $M = (12–13) \cdot 10^3$ для ПБА, ПФТА и $(40–50) \cdot 10^3$ для ПАБИ, которые были определены по характеристической вязкости с использованием данных работ [3, 9]. ИК-поляризационные спектры растворов исследовали на приборе UR-20 в области $1530–1800 \text{ см}^{-1}$ с селеновым поляризатором. Ориентацию растворов осуществляли сдвиговым плоскопараллельным перемещением окон кювет друг относительно друга при $40–50^\circ$. УФ-спектры растворов получены на приборе PE-402.

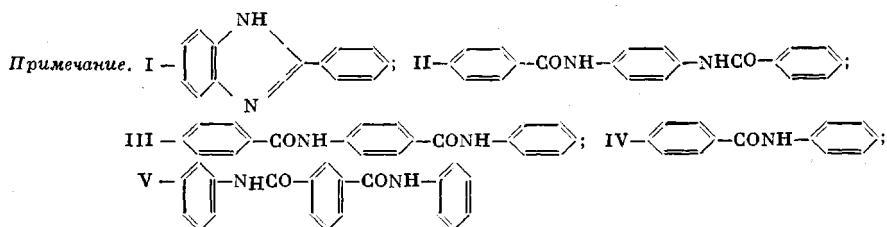
В табл. 1 представлены значения теплот растворения полиамидов и теплот плавления модельных соединений. Значения теплот плавления мо-

дельных веществ лежат в пределах 29–59 кДж/моль, что отвечает энергиям образования кристаллических решеток этих соединений. Общая эн ergия разрушения Н-связей и ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия имеет еще большее значение. Так для ПФИА и ПФТА из теоретических расчетов [10] она равна соответственно 121 и 151 кДж/моль на две-

Таблица 1

Тепловые эффекты растворения и плавления полимерных и модельных соединений (ΔQ , кДж/моль)

Процесс	ПФТА	ПБА	ПАБИ	ПФИА	I	II	III	IV	V
Растворение	100–109	54,8	200,6	112,9	96,1	–	–	–	–
Плавление	–	–	–	–	–28,8	–52,3	–58,5	–33,9	–56,9



бензамидные группы. Если суммарное значение энергии межмолекулярного взаимодействия в ароматических полиамидах оценить величиной 63–75 кДж/звено, то с учетом теплот растворения полимеров в серной кислоте энталпия образования сольватного соединения составила 159–180 кДж/звено для бензамидной группировки и 209–222 кДж/звено для

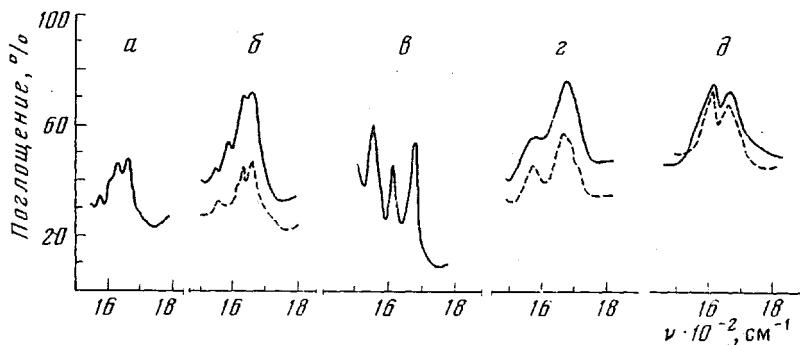


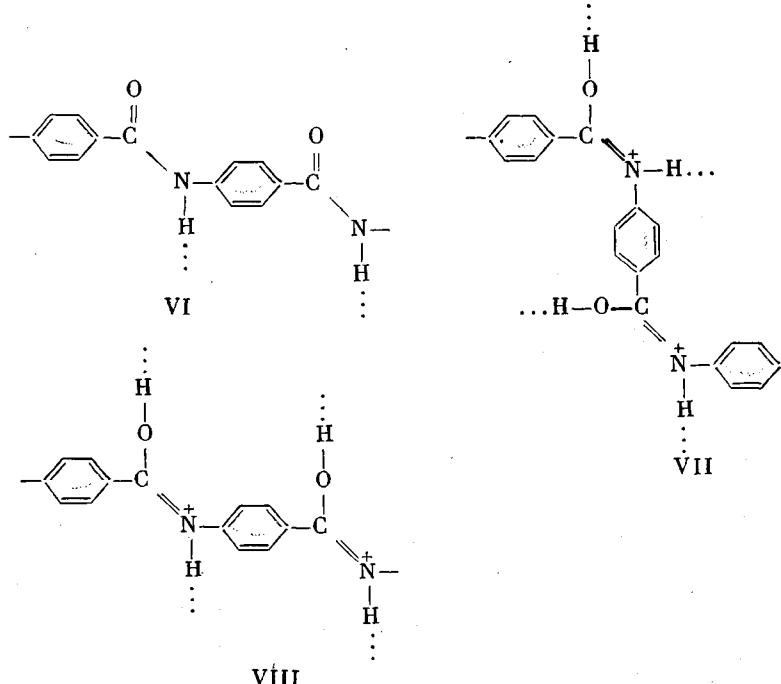
Рис. 1. Участок ИК-поляризационного спектра поглощения растворов полимеров: ПАБИ в H_2SO_4 при $c=5$ (а), 16 (б), в ДМСО при $c=8,5$ (в), ПФТА в H_2SO_4 при $c=18\%$ (г) и ПБА в H_2SO_4 при $c=10,5\%$ (д). Сплошная линия – плоскость поляризации ИК-света параллельна направлению ориентации; прерывистая линия – перпендикулярна ему

бензамидазольной группировке. Измерения теплот растворения проводили в разбавленных растворах, в которых, как известно [11], отсутствует агрегация полимеров. Такие большие значения энергий комплексообразования дают основание для утверждения о существовании ионной формы ароматических полиамидов при их взаимодействии с серной кислотой. В этом случае наиболее вероятным является протонирование амидной группы по кислороду с образованием имидольного соединения, что было показано для растворов ПФТА [12] и для протонированного кислотами ПАБИ в твердом состоянии [13]. Проведенные спектроскопические исследования подтвердили наши предположения. На рис. 1 приведен участок ИК-поляризационных спектров растворов полимеров в серной кислоте. Четко фиксируются три полосы поглощения: амид I, II а также полоса

поглощения, связанная с колебанием бензольного кольца, с частотой $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. Известно, что полоса амид I в основном определяется валентными колебаниями группы C=O , а полоса амид II связана с деформационными и валентными колебаниями связей $\delta_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ при плоском транс-расположении амидной группы [14]. Данные о соотношении интенсивностей полос поглощения амид II и I (табл. 2) свидетельствуют о разрушении части плоских транс-амидных групп в растворах изученных соединений в серной кислоте. Этот эффект может быть максимальным (ПБА), либо частичным (ПФТА и ПАБИ). Отметим, что для твердого состояния любого полиамида или его изотропного раствора, например в ДМСО, интенсивности полос амид I и II соизмеримы друг с другом.

Для заведомо изотропных, низкоконцентрированных растворов полимеров в серной кислоте не наблюдается анизотропии поглощения ни одной из полос, что связано с отсутствием преимущественной ориентации макромолекул в растворе. ИК-спектры высококонцентрированных растворов полиамидов характеризуются четкой анизотропией поглощения ряда полос, что является прямым доказательством существования устойчивой ориентации макромолекул в растворе и их мезоморфного состояния. В табл. 2 приведены также значения дихроизма полос поглощения, относящихся к различным колебаниям бензимидольной группы. Параллельная или π -поляризация полосы амид I во всех изучаемых полиамидах является необычным фактом и означает преимущественное параллельное расположение момента перехода данной группы относительно оси ориентации. Известна параллельная поляризация полос поглощения групп C=O и N-H в белковых соединениях при спиральной конформации их макромолекул. Однако образование спиральной конформации макромолекул ароматических полиамидов маловероятно вследствие высокой равновесной жесткости цепей.

Наблюдаемая π -поляризация в растворе полимера может быть связана с амидо-имидольными переходами и возникновением связи C=N , которая характеризуется валентными колебаниями в области $1625-1635 \text{ см}^{-1}$. Принимая это отнесение [13], можно представить несколько конформаций цепи полиамидов



Геометрический анализ показывает, что в ароматических полиамидах угол между осью цепи и связью C=O составляет $67,2^\circ$, а угол между связью C=N и осью цепи $52,8^\circ$. Если макромолекулы в жидкокристалли-

ческом состоянии имеют совершенную ориентацию, то значение дихроизма $R_{\parallel}=2 \operatorname{ctg}^2 \theta$. Для транс-бензимидольной формы VIII $R_{C=N} \sim 1,52$, что означает преимущественную π -поляризацию связи. По данным табл. 2, дихроизм этой полосы имеет большие значения. Поэтому не исключена возможность существования цис-бензимидольной формы VII, для которой величина дихроизма гораздо больше. Транс-конформация амидной группы формы VI должна давать преимущественно нормальное расположение

Таблица 2

Спектральные характеристики ряда жесткоцепных полиамидов в растворах в серной кислоте

Полимер	R_{\parallel} амид I		R_{\parallel} амид II		$\frac{D_{\text{амид II}}}{D_{\text{амид I}}}$
	И	А	И	А	
ПБА	1,0	1,24	—	—	0
ПФТА	1,0	2,05	1,0	0,94	0,38
ПАБИ	1,0	2,65	1,0	0,93	0,20
ПАБИ *	1,0	—	1,0	—	1,07

* Растворитель — ДМСО.

Примечание. И — изотропный, А — анизотропный раствор.

группы C=O относительно оси макромолекулы (σ — поляризация и $R \sim 0,84$).

При образовании имидольной формы образующаяся связь C=N увеличивает сопряжение вдоль оси макромолекул, что должно сказываться и на УФ-спектрах поглощения. Анализ поведения длинноволновой полосы поглощения многих модельных соединений позволяет отнести ее к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу [15]. Действительно, значение мольного коэффициента экстинк-

Таблица 3

Положение максимумов (в нм) полос поглощения электронных спектров ароматических амидов

Соединение	Изотропный раствор		Aнизотропный раствор
	$c = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$c = 1,25\%$	$c = (12-18)\%$
ПБА	335	340	355
ПФТА	325	330	345
ПАБИ	350	355	385
I	310	310	—
II	305	305	—
III	300	300	—
IV	270	275	—
V	285	285	—

ции этой полосы превышает 10^4 моль $^{-1}$ см $^{-1}$ л, кроме того, при переходе от малополярного растворителя к полярному наблюдается ее батохромный сдвиг. В табл. 3 приведены значения максимумов этой полосы для разных состояний растворов полимеров и модельных соединений в серной кислоте.

В спектре бензанилида (IV) рассматриваемая полоса расположена при 270–275 нм, а в спектрах моделей II, III, V с двумя амидными группами эта полоса поглощения находится в более длинноволновой области. Максимальный сдвиг имеет место при пара-чередовании амидных групп. Еще **больший** длинноволновой сдвиг (до 325–350 нм) наблюдается у олигомерных и полимерных соединений. Такие наблюдения можно связать с увеличением длины или эффективности сопряжения π -электронной системы вдоль оси макромолекулы [15]. Переход от разбавленных к концентрированным, но изотропным растворам приводит к незначительному сме-

щению максимума полосы (до 5 нм). При дальнейшем концентрировании раствора переход изотропный раствор — анизотропный раствор характеризуется длинноволновым смещением полосы (до 30—35 нм), что также может быть объяснено увеличением эффективности сопряжения в цепи макромолекул в случае анизотропных растворов ароматических полiamидов.

В УФ-спектрах ПАБИ и ПБА (рис. 2) наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы при переходе изотропный раствор — анизотропный раствор. Следует отметить, что в спектрах исследуемых поли-

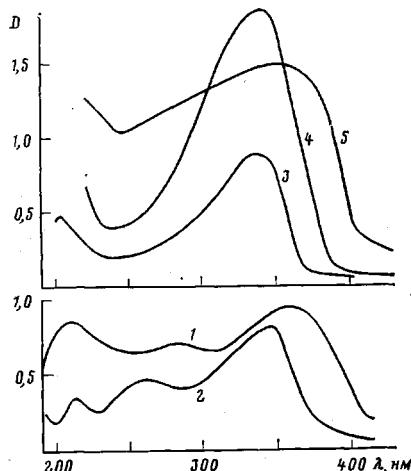


Рис. 2

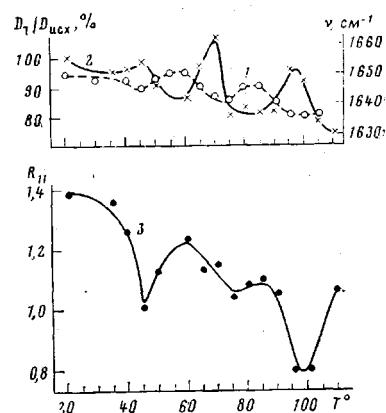


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры поглощения анизотропных (1) и изотропных (2—4) растворов ПАБИ (1, 2) и ПБА (3—5) при $c=18$ (1, 5); 4 (2), 1,5% (4) и $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3); 5 — анизотропный раствор и кристаллосольват

Рис. 3. Температурная зависимость частоты (1), интенсивности (2) и поляризации полосы амид I (3) 18%-ного раствора ПФТА в серной кислоте

меров в твердом состоянии эта полоса располагается в более коротковолновой области (на 5—10 нм) по сравнению с соответствующими изотропными растворами в серной кислоте. Для ПАБИ не выявлено образования кристаллосольватных форм, что объясняется несимметричностью звена цепи и наличием набора различных последовательностей типа «голова — голова», «хвост — хвост» и «голова — хвост». Как уже отмечалось выше, для симметричных ПБА и ПФТА при комнатной температуре возможно образование кристаллосольватов. Кривая 5 (рис. 2) для ПБА характеризуется большой размытостью, что можно связать с большой гетерогенностью и с наличием нескольких полос, свидетельствующих об одновременном существовании кристаллосольвата (высокочастотное крыло), изотропной и анизотропной фаз полимера (низкочастотное крыло).

Проведенные температурные исследования высококонцентрированных растворов полiamидов в серной кислоте показали изменение частоты, интенсивности и направления поляризации полосы амид I, что, по-видимому, связано с взаимными переходами кристаллосольват — изотропный раствор — анизотропный раствор.

На рис. 3 представлены соответствующие спектральные изменения для ПФТА. Если раствор ($c=18\%$), ориентированный при повышенной температуре, затем охладить, то образовавшиеся кристаллосольваты имеют преимущественную ориентацию с π-поляризацией полосы амид I. Повышение температуры раствора приводит к нескольким структурным переходам, что наиболее резко проявляется при 40—45, 70—75, 90—100°. Как показали спектроскопические измерения, коэффициент поглощения полосы амид I имеет большое значение для кристаллосольватов, а ее положение характеризуется низкочастотным сдвигом, если осуществляется переход из анизотропного в изотропное состояние. Последнее связано с

увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия между имидольной группой и растворителем. Исходя из поведения спектров, а также принимая во внимание фазовую диаграмму состояния ПФТА – H_2SO_4 , можно предположить, что переходы выше 45 и 70° связаны с плавлением кристаллосольватов двух типов. Низкотемпературный кристаллосольват ПФТА – $n_1 \text{H}_2\text{SO}_4$ (KC_1), описанный в работах [1, 16, 17], вероятно, определяется существованием складчатой конформации цепи (форма VII). После плавления такого кристаллосольвата раствор не переходит в анизотропное состояние, по-видимому, из-за большого поперечного сечения макромолекул в такой конформации. В области 40–60°, вероятно, имеет место конформационный переход с образованием выпрямленных форм VIII макромолекул с началом кристаллизации нового соединения ПФТА – $n_2 \text{H}_2\text{SO}_4$. Координационное число высокотемпературного кристаллосольвата n_2 меньше, чем n_1 , соответствующее низкотемпературному кристаллосольвату, что может быть связано с существованием складчатой формы KC_1 .

Начиная с 90°, наблюдается инверсия дихроизма полосы амид I с переходом от π-к обычной для твердого состояния σ-поляризации. Это – область существования раствора полимера в анизотропном состоянии. Выше 100° осуществляется полный переход полимера в изотропное состояние, так как ИК-спектры не фиксируют анизотропии поглощения.

Во всех вариантах рассматриваемых цепей между имидольными или амидными группировками и серной кислотой существует сильное межмолекулярное взаимодействие. Для *цис*-расположения имидольной группировки (форма VII) ассоциаты имеют «двойниковый» вид. В этом случае более высокая энергия комплекса определяется обобществлением π-электронов восьмиэлектронной системы подобно образованию «двойниковых» ассоциатов в карбоновых кислотах либо лактамах с *цис*-расположением амидной группировки [18]. Повышенная энергия образования комплекса, вероятно, компенсирует стерические затруднения при образовании *цис*-конформации имидольной группы, которые возникают из-за возможного частичного перекрывания связей C–H соседних бензольных ядер.

Рассмотрим возможные варианты образования H-связей в системах полимер – полимер и полимер – растворитель. Анализ спектроскопических измерений показал, что при нормальных температурах энергия образования H-связей между амидными группировками имеет меньшее значение, чем величина межмолекулярного взаимодействия между активными группами полимера и растворителя (H_2SO_4 , ДМСО, ДМАА). Действительно, в работе [19] отмечалось, что при взаимодействии паров амидных растворителей с ПФТА и ПБА, находящихся в твердом состоянии, наблюдается появление низкочастотной полосы поглощения амид A, что означает возникновение более сильной (в 2–2,5 раза) H-связи между связями N–H полимера и группами C=O (S=O) растворителя. Обработка ПФТА, ПБА, ПАБИ кислотами [13] приводит также к возникновению низкочастотного плеча полосы амид I, что свидетельствует об усилении H-связи между активными группами полимера и кислоты. Увеличение энергии H-связи полимер – растворитель может быть связано не только с большей протонодонорной способностью кислоты, но и со стерическими причинами. При реализации H-связи между амидными группировками соседних цепей полимера значительные силы отталкивания бензольных ядер затрудняют сближение активных групп. Для низкомолекулярного соединения – растворителя это препятствие частично устранено. Повышение температуры по-разному влияет на уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия. Для системы ПБА – (ДМАА – LiCl) граница перехода из изотропного в анизотропное состояние раствора мало зависит от температуры. Для системы ароматический полиамид – серная кислота с увеличением температуры граница фазового перехода смешается в область больших концентраций полимера [1, 2]. Такое поведение полимеров объясняется уменьшением асимметрии макромолекул. Можно полагать, что с ростом температуры происходит уменьшение межмолекулярного взаимодействия в системе полимер – растворитель, ослабляется

заторможенность виртуальных вращательно-колебательных перемещений звеньев вокруг связей Ar—C и Ar—N. Тем самым возрастают средние поперечные размеры жесткой палочкообразной системы, что требует повышения предельной концентрации полимера для начала перехода изотропный — анизотропный раствор. Спектроскопические измерения энергии H-связи в системе полимер — полимер показали [20], что с увеличением температуры энергия этого специфического межмолекулярного взаимодействия меняется мало, а для некоторых случаев возможно даже ее увеличение. Не останавливаясь подробно на этом наблюдении, можно заключить, что начиная с некоторой температуры конкуренция межмолекулярных ассоциатов полимер — растворитель и полимер — полимер приведет к преобладанию последних. В этом случае возможен обратный переход имидольных группировок в амидные с образованием между ними межмолекулярных H-связей (форма VI). В пользу этого предположения свидетельствует направление σ-поляризации полосы амид I, которая в данном случае отвечает валентным колебаниям группы C=O с преимущественно перпендикулярным расположением направления момента перехода относительно главной оси цепи. Именно этому случаю отвечает термодинамически устойчивое жидкокристаллическое состояние полиамида в серной кислоте. Дальнейший подъем температуры приводит к уменьшению энергии H-связи между бензамидными группировками и переходу полиамида в изотропное состояние.

Таким образом, на примере растворов ароматических полиамидов в серной кислоте показана роль межмолекулярного взаимодействия в формировании кристаллосольватных форм полимеров и существования его в жидкокристаллическом состоянии. В конечном итоге для перехода в мезофазу, кроме необходимого условия существования цепей полимера в виде жестких фрагментов, дополнительным требованием является существование специфического межмолекулярного взаимодействия, которое стабилизирует транс-плоскостную форму амидной группировки. Кроме этого, кооперативность действия многих H-связей вдоль жестких цепей полимера создает кинетически благоприятные условия для реализации процесса самоупорядочения и образования крупных доменных образований в растворах ароматических полиамидов. Вероятно, отсутствием H-связей в полидиметилфенилентерефталамиде [21] можно объяснить его большую гибкость, малое значение сегмента Куна и невозможность перехода в жидкокристаллическое состояние.

ЛИТЕРАТУРА

- Куличихин В. Г., Платонов В. А., Коган Е. Г., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Лукашева Н. В., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2224.
- Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
- Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Иовлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 48.
- Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2517; Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 728.
- Папков С. П., Диброва А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1962.
- Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 18, № 8, с. 563.
- Иовлева М. М., Папков С. П., Милькова Л. П., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 830.
- Кудрявцев Г. И., Щетинин А. М., Конкин А. А., Дружинина Т. В., Мухин Б. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978, с. 92.
- Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Иовлева М. М., Антипова Р. В., Калмыкова В. Д., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 111.
- Беляев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 386.
- Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Рюмцев Е. И., Николаев В. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 2, с. 398.
- Грибанов А. В., Кольцов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 691.
- Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Ефимова С. Г., Никитина О. А., Кравченко Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 296.

14. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 323.
15. Штерн Э., Тиллмокс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974, с. 155.
16. Arpin M., Strazielle C. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 1, S. 293; 1976, B. 177, № 2, S. 581.
17. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
18. Шигорин Д. Н. Водородная связь. М.: Наука, 1964, с. 198.
19. Ефимова С. Г., Шаблыгин М. В., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 69.
20. Шаблыгин М. В., Никитина О. А., Белоусова Т. А., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5.
21. Цветков В. Н., Когон Н. М., Штеникова И. Н., Лавриненко П. Н., Пекер Т. В., Окатова О. В., Новаковский В. Б., Носова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1711.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
24.I.1981

FEATURES OF THE STRUCTURE OF SOLUTIONS OF AROMATIC POLYAMIDES IN SULFURIC ACID

*Shablygin M. V., Belousova T. A., Nikitina O. A.,
Bondareva L. V., Bondarenko O. A., Volokhina A. V.,
Tokarev A. V., Kudryavtsev G. I.*

S u m m a r y

The spectroscopic studies of solutions of aromatic polyamides in sulfuric acid have been accomplished. The high values of enthalpy of complex formation (167-230 kJ/unit) prove the existence of ionic form of a polymer in solution. The anisotropy of absorption of IR-irradiation for absorption bands Amide I and II with unusual π -polarization of the Amide I band observed in highly concentrated solutions points out the possibility of the formation of the imidol form of polyamide in solution. The possible conformations of polyamides and types of intermolecular bonds in polymer-polymer and polymer-solvent systems are discussed. The formation of two types of crystallosolvates with *trans*- and *cis*-conformation of imidol groups disturbed by the action of intermolecular bond of ionic type of polymer with sulfuric acid is assumed. The formation of mesomorphic state is related with existence of polymer-polymer aggregates with usual σ -polarization of Amide I band. The role of intermolecular H-bonds for the realization of liquid-crystalline state of solutions of aromatic polyamides is discussed.