

УДК 541.64.539.2.546

## ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУР ПОЛИКАПРОАМИДА И ПРИСУТСТВУЮЩЕЙ В НЕМ ВОДЫ

© 1996 г. Т. Л. Лебедева, С. В. Шаповалов, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 03.06.96 г.

Исследована структура полимера и воды в поликапропиленовых волокнах и пленке. Показана активная роль воды в стабилизации равновесного морфологического состава поликапропиленового. Установлено, что мезофаза так же, как и кристаллические фазы, воды не содержит. Кластеры жидкой воды присутствуют в основном в неориентированных аморфных областях полимера, мостиковая вода и кластеры со структурой гексагонального льда – в ориентированных аморфных областях. При этом мостиковая вода располагается между атомами кислорода и азота одной амидогруппы, образуя дополнительную H-связь с группой NH соседней цепи, и тем самым стабилизирует биполярную резонансную структуру первой амидной связи. Будучи выведенной из равновесия система поликапропилен–вода медленно релаксирует, полностью восстанавливая исходную равновесную структуру.

Широкое распространение получила точка зрения, что вода при любом контакте с полимером, содержащим гетероатомы, является реагентом, активно влияющим на структуру, реакционную способность и физико-химические свойства полимера. При этом наибольший интерес представляют твердые полимеры, содержащие имманентную воду. Однако соответствующих экспериментальных фактов пока еще крайне мало.

Цель настоящей работы – провести структурный ИК-фурье спектральный анализ полимерной системы, содержащей имманентную воду, и проследить влияние надмолекулярной структуры твердого полимера на структуру сорбированной в нем воды.

Яркий пример подобных полимеров – ПА. Способность ПА сорбировать воду является важнейшим фактором, от которого зависят их эксплуатационные характеристики [1, 2]. Практически всегда приходится иметь дело не с чистым ПА, а со смесью полимер–вода, которая при данных внешних условиях находится в равновесии.

Изучению гидратации ПА посвящено довольно много работ (например, работы [2–10]). Наиболее подробно эта тема рассмотрена в обзоре [3], где систематизированы данные по диффузии и растворимости воды в алифатических ПА и основное внимание уделено влиянию химической структуры ПА и его надмолекулярной структуры на сорбционную емкость, коэффициенты диффузии и набухания. Что касается структуры воды, иммобилизованной в матрице полимера, то этот вопрос остается открытым. И хотя в ИК-спектре практически любого полиамида так или иначе проявляется сорбированная вода, относительно

немного работ посвящено изучению гидратации полиамидов с использованием среди прочих метода ИК-спектроскопии [7, 9].

В качестве объекта исследования выбрали поликапропилен (ПА-6), для которого количественный аспект взаимодействия воды с полимером довольно подробно изучен [1]. Мы же в настоящей работе сконцентрировали основное внимание на установлении взаимосвязи между надмолекулярной структурой полимера и структурой сорбированной в нем воды.

Для ПА-6 характерно наличие разнообразных морфологических форм, набор которых зависит от предыстории образца. Например, при медленном охлаждении расплава, а также при осаждении из раствора образуется хорошо изученная [11] кристаллическая модификация с моноклинной ячейкой ( $\alpha$ -форма).

При быстром охлаждении расплава (как, например, в случае формования волокон в воздушную среду) образуется гексагональная структура ( $\gamma$ -форма), которая характеризуется дальним порядком вдоль оси цепей, гексагональной упаковкой центров цепей в экваториальной плоскости и полным беспорядком в азимутальных поворотах звеньев цепи в плоскости, перпендикулярной оси цепей [12].

Очень часто кристаллическая  $\gamma$ -структура имеет такое большое количество дефектов, что она теряет свойства кристаллической фазы. Однако дальний порядок сохраняется. В этом случае в зависимости от характера дефектов образующиеся структуры ПА-6 напоминают ЖК-структуры смектического или нематического типа [1] и характеризуются вполне определенными параметрами,

например, ИК-спектром [13]. Эти структуры образуют мезофазу.

В настоящее время твердо установлено [1, 2, 14, 15], что сорбированные молекулы воды концентрируются в аморфных областях полiamида, образуя кластеры жидкой воды. Для ПА-6 известно [2], что кластерообразование начинается, когда одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  приходится на две амидные группы, образуя прочные Н-связи с атомами кислорода. Число молекул в кластере достигает трех (вблизи насыщения). Вторая и третья молекулы воды располагаются между атомом кислорода одной амидогруппы и NH-группой – другой.

Кристаллическая фаза, стабилизируемая Н-связями, не содержит структурной воды и не сорбирует ее, хотя в работах [15, 16] высказано предположение о проникновении незначительного количества  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическую фазу. Что касается мезофазы, то данные о ее способности сорбировать воду в литературе отсутствуют.

В связи с этим для исследования были взяты образцы ПА-6, имеющие один химический состав, но заведомо разные составы морфологические: ткань из комплексной нити и пленка, полученная медленным испарением раствора ткани в муравьиной кислоте [1].

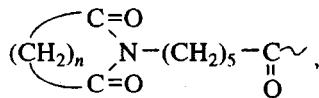
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ткань ПА-6 (артикул 56003, ОСТ 17-232-86) из комплексной нити линейной плотности 3.3 текс (ГОСТ 10063-83) предварительно отмывали от замасливателя тетрахлорэтаном в аппарате Сокслета в течение 8 ч, а затем сушили до постоянной массы при 323 К сначала на воздухе, а потом в вакууме. Толщина ткани ~65 мкм.

Пленку ПА-6 получали по методике [1] медленным испарением раствора ткани в муравьиной кислоте. Толщина пленки ~80 мкм.

ИК-фурье-спектры МНПВО снимали, используя приставку ATR ("Bruker", Germany), на спектрометре IFS-113v ("Bruker", Germany).

Согласно нашим ИК-данным, в ПА-6 в качестве примесных присутствуют имидные связи (1730, 1670 и 1475  $\text{cm}^{-1}$  – в объеме; 1744 и 1475  $\text{cm}^{-1}$  – на поверхности [13]).



где  $n = 2, 3, 4$ .

Количество имидных связей в объеме в 1.3 раза больше, чем на поверхности, но не превышает 0.05%.

Также на поверхности присутствует небольшое количество (на пределе чувствительности прибора в данном режиме, т.е. порядка 0.01% в

расчете на поверхность толщиной 0.5 мкм) мономерного капролактама (891  $\text{cm}^{-1}$  [13]) – продукта деструкции ПА-6.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК-фурье-спектров пропускания в МНПВО (глубина анализируемого слоя в наших условиях составила ~0.5 мкм) исходных образцов (рис. 1) показал, что, несмотря на одну химическую природу, они действительно характеризуются разным набором морфологических форм.

Пленка ПА-6 является высококристаллическим образцом. Степень  $\alpha$ -кристалличности (с точностью до  $\pm 2\%$ ) в объеме образца, рассчитанная по формулам работы [17] с использованием полос 835 и 930  $\text{cm}^{-1}$ , составил 65%; а по формулам работы [18] с использованием пары полос 1202 и 1171  $\text{cm}^{-1}$  – 61%. Аналогичный результат получен для степени  $\alpha$ -кристалличности на поверхности пленки (64 и 61%, соответственно). Кристаллическая  $\gamma$ -модификация в пленке не идентифицируется (отсутствуют полосы средней интенсивности 1441, 1310, 1303 и 624  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для  $\gamma$ -модификации). Однако в пленке присутствует достаточное количество аморфной фазы (полосы 977, 1060 и 1109  $\text{cm}^{-1}$  [17]).

Таким образом, в пленке ПА-6 структура полимера на поверхности практически не отличается от его структуры в объеме.

В противоположность пленке ткань (волокно) ПА-6 является низкокристаллическим высокоупорядоченным образцом. Степень  $\alpha$ -кристалличности в объеме, определенная по формулам работы [17], составила ~6%. Однако на поверхности волокна кристаллическая фаза преобладает (степень  $\alpha$ -кристалличности ~78%). Хотя спектроскопически различить кристаллическую  $\gamma$ -модификацию и мезоморфную структуру довольно сложно [13], отсутствие нескольких средней интенсивности полос  $\gamma$ -модификации (1441, 1310, 1301, 1216 и 1080  $\text{cm}^{-1}$ ) дает основание считать, что помимо кристаллической  $\alpha$ -модификации в образцах ткани ПА-6 на поверхности есть только аморфная (990  $\text{cm}^{-1}$ ), а в объеме – аморфная (980  $\text{cm}^{-1}$ ) и мезоморфная (791  $\text{cm}^{-1}$ ) структуры.

Следовательно, волокна ПА-6 действительно имеют структуру типа ядро-оболочка [1]. Кроме того, на поверхности, как было нами показано [19], отношение крупных кристаллитов к мелким меньше, чем в объеме. Иными словами, в волокне существует наиболее ориентированный предповерхностный слой, находящийся на расстоянии 1–3 мкм от поверхности [1] и не анализируемый методом МНПВО. Наименее ориентированным является центр волокна.

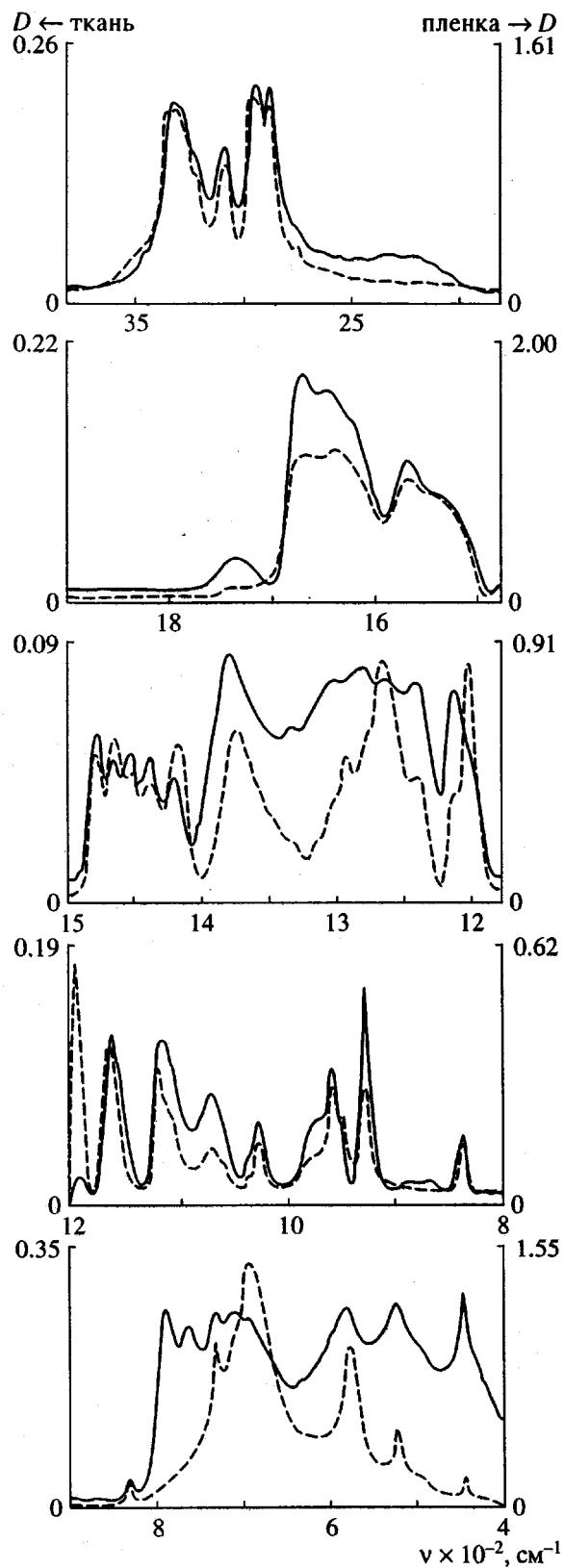


Рис. 1. ИК-фурье-спектры пропускания образцов ПА-6. Сплошная линия — ткань, штрихованная — пленка. Рисунки различаются масштабом и шкалой.

Судя по ИК-спектрам (рис. 1), количество воды в образцах ПА-6 не превышает 0.5 мас. % [14, 15] и сопоставимо для разных образцов.

В пленке, как на поверхности, так и в объеме, действительно преобладают кластеры жидкой воды. В ИК-спектрах пленки просматриваются полосы в области 3500–3400 и 1660  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для кластеров жидкой воды [20].

В отличие от пленки на поверхности ткани вода вообще не регистрируется. В ИК-фурье-спектрах пропускания ткани (рис. 1) наблюдаются широкие слабые полосы 2500–2000 и  $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ , а также полоса 3240  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к кластерам воды со структурой гексагонального льда [21]. Идентификация первых двух полос неоднозначна.

Таким образом, два заведомо различных по надмолекулярной структуре образца ПА-6 (ткань и пленка) действительно содержат по-разному связанную имманентную воду, т.е. равновесные структуры полимера и воды взаимозависимы.

Чтобы понять, насколько взаимосвязаны полимер (ПА-6) и сорбированная в нем равновесная вода, мы нарушили их равновесие: вакуумировали описанные выше образцы (остаточное давление  $3 \times 10^{-2}$  мм рт. ст.) при комнатной температуре в течение 3 ч. И затем в течение 2 месяцев наблюдали их релаксацию (восстановление равновесия) в процессе сорбции атмосферной воды при 22–25°C и относительной влажности 65–70%..

В результате вакуумирования морфологический состав полимера заметно меняется, причем по-разному для пленки и для ткани (табл. 1). При десорбции воды из волокна в полимерной матрице увеличивается концентрация всех структурных элементов "упорядочения" при одновременном уменьшении степени  $\alpha$ -кристалличности. Иначе говоря, при десорбции воды в волокне происходит переход одного порядка ( $\alpha$ -кристалличность) в другой (мезофаза, ориентированная аморфная фаза), тогда как в пленке порядок ( $\alpha$ -кристалличность) переходит в беспорядок (неориентированная аморфная фаза).

Более того, существенно (на  $\sim 10\%$ ) уплотняются волокна и разрыхляются пленки (табл. 2), хотя в обоих образцах, как видно из табл. 1, уменьшается относительная интенсивность полос кристаллической  $\alpha$ -модификации: 1270, 1202, 1124  $\text{cm}^{-1}$ .

С чем может быть связано такое поведение?

Для пленки известно [2, 3], что сорбция небольших количеств воды способствует уменьшению объема полиамида. Тогда удаление воды должно приводить к его разрыхлению, что и наблюдается в действительности. При этом в ИК-спектре пленки резко увеличивается интенсивность полосы 1570  $\text{cm}^{-1}$  (Амид II), которая становится существенно больше интенсивности полосы 1650  $\text{cm}^{-1}$  (Амид I). Аналогичные проявления характерны

**Таблица 1.** Относительные интенсивности  $D_i/D_{1074}$  полос "упорядоченности" в ИК-фурье-спектрах пропускания образцов ПА-б

$\nu_i^*, \text{см}^{-1}$ [17]	$D_i/D_{1074}$ при времени хранения, сутки			$D_i/D_{1074}$
	0	6	24	исходный образец
ПА-ткань				
1202	(...)**	0.060	0.111	0.117
960	1.331	1.352	1.237	1.231
1028	0.758	0.773	0.689	0.688
929	2.139	2.227	2.074	2.077
835	0.614	0.583	0.568	0.563
ПА-пленка				
1202	1.882	2.008	2.075	2.077
960	2.489	2.556	2.641	2.644
1028	1.016	1.069	1.154	1.153
929	2.347	2.407	2.562	2.566
835	1.027	1.062	1.142	1.143

\* 1202 – кристаллическая  $\alpha$ -модификация; 960 – трехмерная упорядоченность; 1028 – общая кристалличность; 929 – плоская цепь; 835 – транс-зигзаг ( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>.

\*\* Интенсивность ничтожно мала.

для так называемой  $\delta$ -формы ПА-б, которая имеет наименее упорядоченную структуру с наибольшим количеством групп NH, не связанных водородными связями [13, 22]. Одновременно уменьшается интенсивность полос в области 3500–3400  $\text{cm}^{-1}$ , которые обычно относят к валентным колебаниям свободных групп NH [13, 22, 23]. В свете изложенного такое отнесение становится сомнительным. Учитывая, что "плечо свободных NH-колебаний ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) проявляется только в образцах, сорбировавших заметное количество воды [22]", мы данную полосу отнесли к валентным колебаниям групп OH кластерной воды [20].

Для ткани наблюдаемые изменения не столь очевидны. Однако известно [14], что у ориентированных волокон в изотермах сорбции–десорбции  $\text{H}_2\text{O}$  есть гистерезис, что обычно связывают с перестройкой ПА-матрицы.

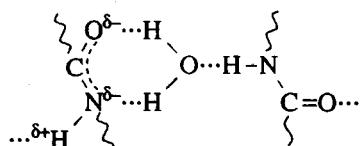
Также известно [1], что высушивание ПА-волокон приводит к увеличению ММ полимера, предположительно по реакции конденсации концевых амино- и карбоксильных групп.

Мы считаем, что именно с этим может быть связано наблюдаемое при вакуумировании уплотнение ткани ПА-б (табл. 2). Для пленок ничего подобного не известно.

Что касается структуры имманентной воды, то как видно из дифференциальных ИК-фурье-спектров (рис. 2), доля кластерной жидкой воды ( $3470 \text{ cm}^{-1}$ ) в волокне ничтожно мала, тогда как в пленке она является основной.

В дифференциальном спектре ткани (рис. 2) наиболее интенсивными являются широкие по-

лосы в области 2600–2300 и  $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ . Хотя отнесение этих полос не очевидно, мы полагаем, что их появление в присутствии воды можно связать со стабилизацией в ориентированном ПА-б биполярной резонансной структуры амидной связи  $-\text{NH}^+=\text{CO}^-$ , имеющей те же спектральные проявления [24, 25].



I

К аналогичному заключению, а именно к тому, что в присутствии H-связи возможна стабилизация структуры  $-\text{NH}^+=\text{CO}^-$ , пришли авторы работы [26] при исследовании спектров комбинационного рассеяния  $\varepsilon$ -капролактама и N,N-диметилацетамида в газовой фазе, жидкости и различных растворах ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

**Таблица 2.** Относительное изменение толщины исследуемых образцов в результате вакуумирования и в ходе последующего хранения

Образец	$d_i/d_{\text{исх}}$ при времени хранения после вакуумирования, сутки		
	0	6	24
Ткань	0.87	0.90	0.98
Пленка	1.10	1.08	1.03

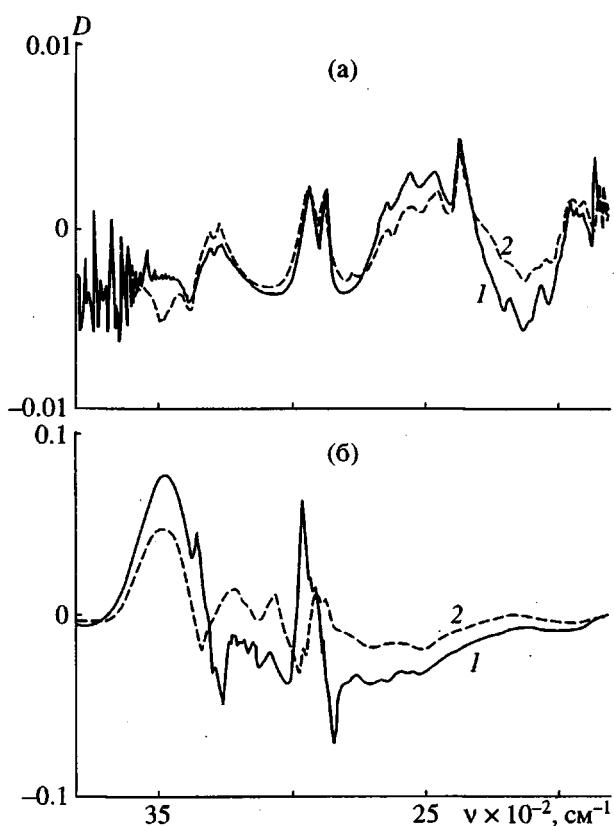


Рис. 2. Дифференциальные ИК-фурье-спектры образцов ПА-6. 1 – из спектра исходного образца вычен спектр вакуумированного образца; 2 – из спектра образца, хранящегося после вакуумирования 6 суток, вычен спектр вакуумированного образца. а – ткань, б – пленка.

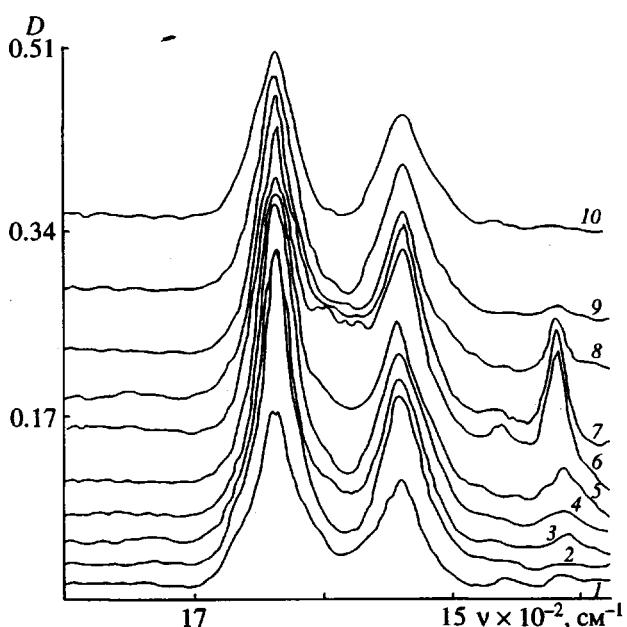
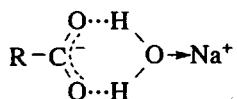


Рис. 3. ИК-фурье-спектры МНПВО исходного образца ткани ПА-6 (1), этого же образца после вакуумирования (2) и при последующем хранении в течение 1 (3), 2 (4), 3 (5), 4 (6), 6 (7), 10 (8), 20 (9) и 30 суток (10).

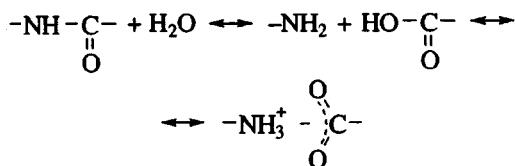
Тогда наблюдающиеся в дифференциальном спектре ткани (рис. 2) узкие полосы 2370 и 1850 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям воды в Н-связанной структуре I, аналогично полосам 2492 и 1777 см<sup>-1</sup>, которые присутствуют в спектре воды, входящей в "карбонатную" структуру карбоксилат-иона, описанную нами ранее [27]



Похожая полоса (2375 см<sup>-1</sup>) имеется также в ИК-спектрах поглощения 0.1%- и 0.01%-ных растворов воды в CCl<sub>4</sub> [28]. Проведенный авторами расчет энергии Н-связи ...H—O—H... дал для нее величину в 84–105 кДж/связь.

Неравновесные образцы ПА-6 при хранении на воздухе при комнатной температуре и влажности 65–70% релаксируют, сорбируя воду, и возвращаются к исходной равновесной (для данных условий) структуре. Однако, как видно из данных рис. 2 и табл. 1 и 2, на восстановление всех элементов структуры, изменившихся при вакуумировании за 3 ч, требуется около 30 суток.

И еще один экспериментальный факт, наблюдаемый при релаксации ткани, который косвенно подтверждает увеличение ММ полиамида при его вакуумировании. В ходе релаксации через 3–4 суток в ИК-фурье-спектре МНПВО ткани (рис. 3) появляются полосы 1585 и 1410 см<sup>-1</sup>, т.е. на поверхности волокна при определенной неравновесной концентрации воды появляются карбоксилат-ионы, предположительно по реакции



Следовательно, в ходе сорбции воды полiamидом может протекать его гидролиз и образовавшиеся концевые группы формируют Н-связанный комплекс с переносом протона. Однако при дальнейшем хранении количество ионных форм уменьшается, и в равновесии на поверхности волокна ионов практически нет (рис. 3). Гидролиз полимера при сорбции воды ПА-6 наблюдали также в работе [29].

Чтобы проверить связь имманентной воды с мезофазой ПА-6 мы провели термостатирование исходной ткани при 70°C в течение 5 ч (рис. 4). В результате степень α-кристалличности практически не изменилась (~6% в объеме и ~77% на поверхности). Однако доля мезофазы (полоса 791 см<sup>-1</sup>) уменьшилась почти в 2 раза. Соответствующим образом возросло количество аморфной фазы. Как видно из рис. 4, это привело к значительному увеличению (в ~4 раза) сорбционной емкости

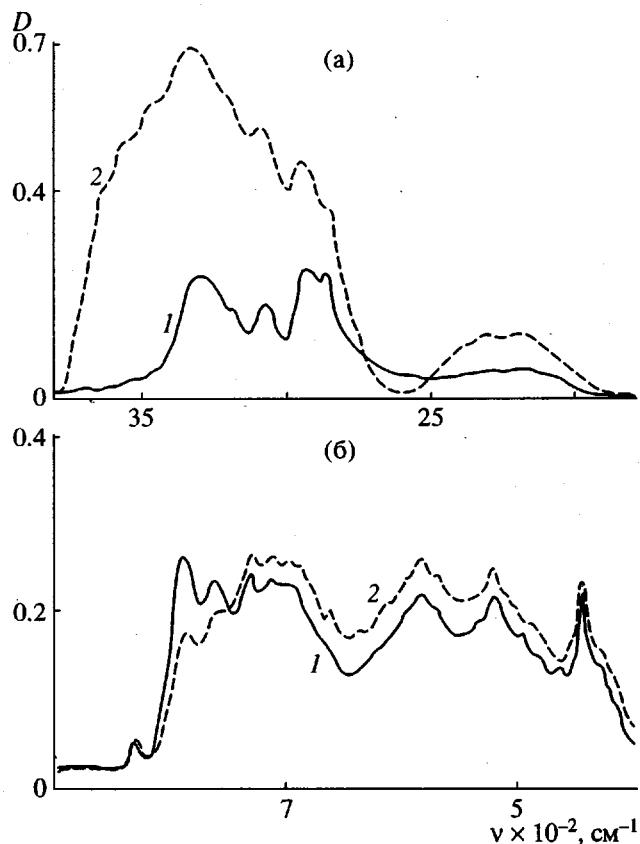


Рис. 4. ИК-фурье-спектры ткани ПА-6 до (1) и после термостатирования (2) при 70°C в течение 5 ч. Рисунки различаются масштабом и шкалой.

волокна: увеличилось равновесное количество как кластеров жидкой воды (полоса 3500–3400  $\text{cm}^{-1}$ ), так и кластеров воды со структурой гексагонального льда (полоса 3200  $\text{cm}^{-1}$ ), а также количество структур  $-\text{NH}^+=\text{CO}^-$  (полоса 2500–2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Таким образом, структуры ПА-6 и присутствующей в нем имманентной воды взаимосвязаны. Кристаллическая фаза и мезофаза воды не содержат, аморфная неориентированная фаза содержит кластеры жидкой воды, а аморфная ориентированная фаза – кластеры воды со структурой гексагонального льда и мостиковую воду, стабилизирующую в ПА-6 биполярную резонансную структуру амидной связи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Г.И., Носов Н.М., Волохина А.В. Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976.
2. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда М. М.: Мир, 1984.
3. Разумовский Л.П., Маркин В.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
4. Лебедева Т.Л., Мальчугова О.И., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 113.
5. Лиц Н.П., Мизеровский Л.Н., Быков А.Н., Небойнов А.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 645.
6. Woodward A.E., Crissman J.M., Sauer J.A. // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. № 144. P. 23.
7. Kinoshita Y. // Makromol. Chem. 1959. B. 33. № 1. S. 1.
8. Андрианова Г.П., Чалых А.Е., Лебедева В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 5. С. 386.
9. Кочервинский В.В., Соколов В.Г., Загайнов Б.М., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1843.
10. Fyee C.A., Randall L.H., Burlinson N.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 1. P. 159.
11. Данауссо Ф. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 304.
12. Ruscher Ch., Grobe V., Versauter H. // Faserforsch. und Textiltechn. 1961. V. 12. № 5. P. 214.
13. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
14. Batzer H., Kreibich U. // Polym. Bull. 1981. V. 5. № 11/12. P. 585.
15. Mansfield P., Bowtell R., Blackband S. // J. Magn. Reson. 1992. V. 99. № 3. P. 507.
16. Campbell G.A. // J. Polym. Sci. B. 1969. V. 7. № 9. P. 629.
17. Новак И.И. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 11. С. 1645.
18. Schneider B., Schmidt P., Wichterle O. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1962. V. 27. № 8. P. 1749.
19. Шаповалов С.В., Лебедева Т.Л., Калачев А.А., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 520.
20. Юхневич Г.В. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 11. С. 1397.
21. Стоянов Е.С. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии РАН, 1991.
22. Осокин Г.А., Олейник В.Г., Гойхман А.Ш., Конкин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 11. С. 821.
23. Bessler E., Bier G. // Makromol. Chem. 1969. B. 122. № 1. S. 30.
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
25. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
26. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 255.
27. Лебедева Т.Л., Сычева Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 258.
28. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.
29. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М.: Химия, 1980.

# Interplay between the Structure of Polycaproamide and the Structure of Water in the Polymer

T. L. Lebedeva, S. V. Shapovalov, and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract**—The structure of polymer and the structure of water in polycaproamide fibers and films were studied. The active role of water in stabilizing the equilibrium morphological composition of polycaproamide was demonstrated. The mesophase and the crystalline phases were found to be free of water. The clusters of liquid water were shown to exist primarily in unoriented amorphous regions of the polymer, whereas the bridge water and the clusters with the structure of hexagonal ice were detected in oriented amorphous regions. The bridge water was found to be located between the oxygen and nitrogen atoms of the amide group, forming an additional hydrogen bond with the NH group of the neighboring chain. This hydrogen bond stabilizes the bipolar resonance structure of the first amide bond. When the equilibrium state is disturbed, the polycaproamide–water system experiences slow relaxation and finally completely recovers the initial equilibrium structure.