

УДК 541(515+64):539.199

## КОНФОРМАЦИОННОЕ СТРОЕНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИАМИДАХ<sup>1</sup>

© 1996 г. Н. Г. Квачадзе, И. А. Горшкова, Э. Е. Томашевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 03.10.95 г.

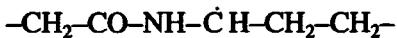
Зарегистрированы спектры двойного электронно-ядерного резонанса срединных радикалов, созданных облучением в полиамидах ПА-6,6, ПА-6 и ПА-12. Определены константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с протонами  $\beta$ - и  $\delta$ -метиленовых групп в макрорадикалах  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ . Во всех исследованных полиамидах поворот по связи  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  относительно положения идеально плоского транс-зигзага составляет  $9^\circ-12^\circ$ . Изменение угла внутреннего вращения по связи  $\text{C}_\gamma(0)-\text{C}_\delta$  в полиамидах  $\alpha$ -кристаллической структуры (ПА-6 и ПА-6,6) относительно невелико и составляет  $10^\circ-13^\circ$ , в полиамидах  $\gamma$ -кристаллической структуры (в ПА-12 и в ПА-6, обработанном иодом) угол поворота достигает  $60^\circ$ .

Для изучения стереоконфигураций свободных радикалов в полимерах целесообразно использовать спектроскопию двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Эта методика уже применялась для исследования срединных макрорадикалов, возникающих при облучении поликарбоната [1]. В настоящей работе продолжено изучение конформационного строения срединных макрорадикалов в алифатических ПА различного строения.

Радикалы создавали отщеплением атомов водорода рентгеновским облучением полимеров. Спектры ДЭЯР  $^1\text{H}$  записывали при низких температурах на лабораторном спектрометре, работающем на микроволновой частоте 35 ГГц [2]. В качестве объектов исследования были взяты полиамиды ПА-6 с обычной и модифицированной структурой, ПА-6,6 и ПА-12.

### СПЕКТРЫ МАКРОРАДИКАЛОВ

Спектры ДЭЯР  $^1\text{H}$  облученных ПА состоят из ряда полос, принадлежащих различным протонам в срединных радикалах



Полный спектр можно разделить на два участка для сильно- и слабовзаимодействующих протонов. Константы сильного СТВ неспаренного электрона с  $\alpha$ -протоном и протонами  $\beta$ -метиленовой группы в радикалах облученного ПА-6 были определены в работе [1]. Для интерпретации другой части спектра ДЭЯР от слабовзаимодействую-

ющих протонов требовалось изучение частично дейтерированных полимеров.

### ПА-6,6. Влияние дейтерирования

Дейтерированный ПА-6,6 был приготовлен с целью выявления положения линий ДЭЯР и определения констант СТВ протонов  $\delta$ -метиленовой группы, расположенной за амидной группой полимерного радикала. Кроме того, дейтерированный ПА-6,6 позволял обнаружить образование альтернативных радикалов вида  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

Исходными компонентами ПА-6,6 являлись гексаметилендиамин и адипиновая кислота, дейтерированная в метиленовых группах  $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CD}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ . Из этих веществ была приготовлена соль  $\text{Ag}(\text{D}_8)\text{HO}_2\text{C}-(\text{CD}_2)_4-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ . Поликонденсацию соли осуществляли в две стадии [3]. Вакуумированную отпаянную ампулу с сухой солью нагревали при  $210^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, после чего ампулу охлаждали, вскрывали и откачивали для удаления выделившейся воды. Затем производилось повторное нагревание вакуумированной ампулы при  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. В результате был получен дейтерированный ПА строения



Степень дейтерирования исходной адипиновой кислоты равна 96%. Можно полагать, что при поликонденсации соли в сухом состоянии значительное снижение степени дейтерирования метиленовых групп не происходило.

Наряду с синтезом дейтерированного ПА-6,6(D) в аналогичных условиях были получены образцы

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05236).

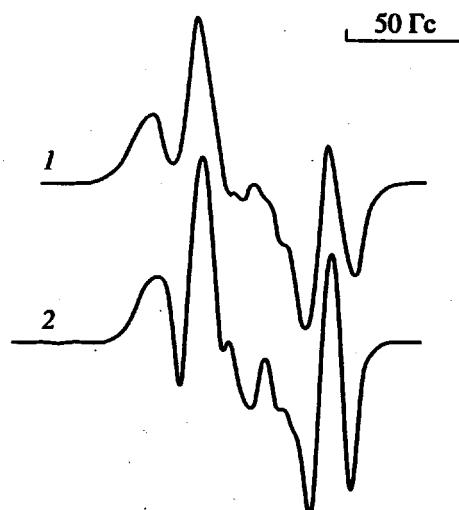


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов в облученном неориентированном ПА-6,6. 1 – обычный ПА, 2 – частично дейтерированый ПА.

обычного полимера ПА-6,6(Н) из недейтерированной соли АГ. На рис. 1 и 2 показаны спектры макрорадикалов в облученных неориентированных образцах обычного и дейтерированного ПА.

Спектры ЭПР радикалов в ПА-6,6(Н) и ПА-6,6(D) качественно схожи. Некоторое различие состоит в том, что компоненты СТС дейтерированного полимера разрешены лучше, чем обычного полимера. Вместе с тем в спектре ЭПР облученного ПА-6,6(D) нет дополнительной СТС, которую можно было бы приписать радикалам вида  $-\text{CD}_2-\dot{\text{C}}\text{D}-\text{CONH}-$ . Следовательно, при облучении ПА не образуются в детектируемых методом ЭПР количествах альтернативные радикалы, отличные по химическому строению от  $-\text{CONH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ .

Частичное дейтерирование ПА привело к существенному изменению спектров ДЭЯР  $^1\text{H}$  в области относительно слабого СТВ (рис. 2). Здесь значительно уменьшилась интенсивность двух налагающихся друг на друга полос резонансного поглощения в интервалах 44–50 и 58–65 МГц. Исчезновение этих полос при дейтерировании показывает, что они обусловлены СТВ неспаренного электрона с протонами метиленовой группы, примыкающей к карбонильной группе. Сделанное ранее предположение [1] об отнесении этих полос к амидному протону оказалось ошибочным.

Для идентификации в спектрах ДЭЯР  $^1\text{H}$  линий, принадлежащих амидному протону, необходимо избирательное дейтерирование амидной группы в полимере. В принципе можно приготовить полимер с дейтерированной амидной группой, однако из-за лабильности дейтерия трудно предотвратить обратный процесс изотопного об-

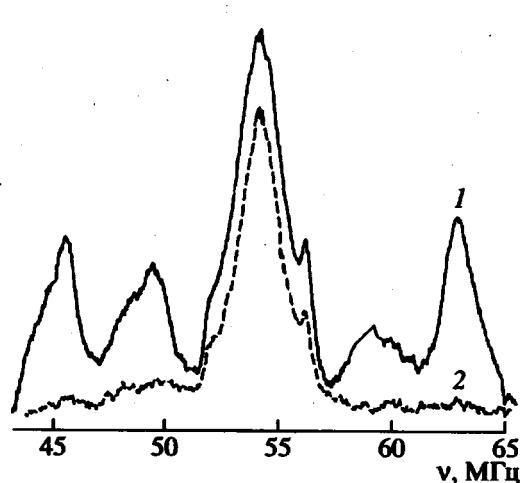


Рис. 2. Участок спектра ДЭЯР радикалов в ПА-6,6. 1 – обычный ПА, 2 – частично дейтерированый ПА.

мена дейтерия на водород при ориентировании полимера.

#### ПА-6. Влияние модификации кристаллической структуры

Спектры ДЭЯР срединных макрорадикалов в обычном поликапроамиде [1] разрешены хуже, чем спектры радикалов в ПЭ [4]. Это обусловлено тем, что конформационное строение радикалов в ПА-6 неодинаково и имеется довольно широкое распределение радикалов по углам внутреннего вращения. Последнее обстоятельство связано с морфологическими особенностями строения полимера, наличием межцепных водородных связей и заторможенностью внутреннего вращения. Разрешение полос в спектре ДЭЯР радикалов в ПА-6 можно улучшить, если подвергнуть ориентированный полимер пластифицирующей обработке слабым раствором муравьиной кислоты.

Кристаллиты обычного ПА-6 имеют структуру (обозначаемую как  $\alpha$ -форма), в которой связанные водородными связями макромолекулы находятся в вытянутой *транс*-конфигурации [5]. Другая структурная модификация ( $\gamma$ -форма) возникает при обработке полимера иодом. При этом происходит поворот амидных групп относительно метиленовых участков и изменяется конформация полимерной цепи [6, 7]. Предполагалось [6], что изменение углов внутреннего вращения по связям C–C(O) и N(H)–C может достигать  $60^\circ$ .

Нами были приготовлены ориентированные образцы ПА-6 с модифицированной кристаллической структурой. Для этого полимер выдерживали в водном растворе комплекса  $\text{KI}_3$  в течение

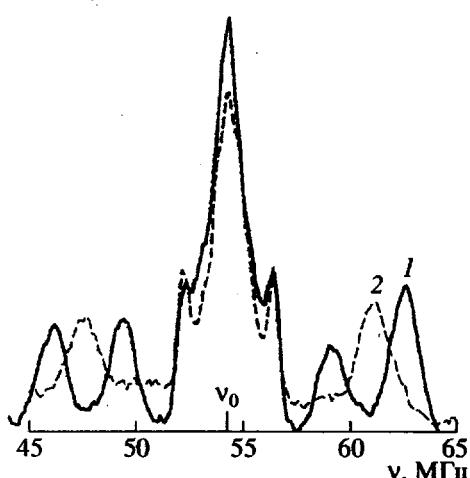


Рис. 3. Участок спектра ДЭЯР радикалов в облученном ПА-6. (Ориентированный образец расположен перпендикулярно магнитному полю.) 1 –  $\alpha$ -кристаллическая структура, 2 –  $\gamma$ -кристаллическая структура.

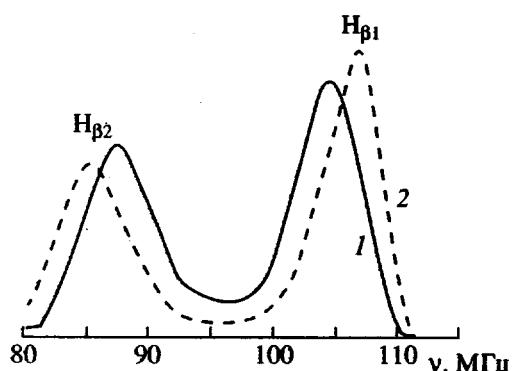


Рис. 4. Полоса ДЭЯР протонов  $\beta$ -метиленовой группы в радикалах ПА-6. (Ориентированный образец расположен перпендикулярно магнитному полю.) 1 –  $\alpha$ -кристаллическая структура, 2 –  $\gamma$ -кристаллическая структура.

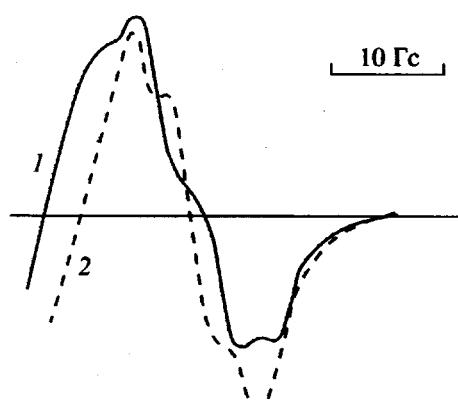


Рис. 5. Крайняя компонента спектра ЭПР радикалов в облученном ПА-6. (Ориентированный образец расположен вдоль магнитного поля.) 1 –  $\alpha$ -кристаллическая структура, 2 –  $\gamma$ -кристаллическая структура.

длительного времени (6 суток), а затем отмывали от иода раствором тиосульфата натрия и этанолом. В результате обработки иодом волокна частично теряли ориентацию, поэтому их дополнительно подтягивали при комнатной температуре.

Спектры ДЭЯР макрорадикалов в облученных образцах ПА-6 с обычной и модифицированной кристаллической структурой показаны на рис. 3 и 4. Как видно, модификация структуры вызывала существенные изменения в спектре протонов  $\delta$ -метиленовой группы, расположенной вблизи карбонильной группы: вместо двух линий осталась одна, смещенная к среднему положению. Это, однако, не означает, что произошло слияние двух линий, так как в спектре ЭПР ширина крайних компонент уменьшилась на  $\sim 10$  МГц (рис. 5). Отсюда следует, что в ПА-6  $\gamma$ -формы расщепление на одном из  $\delta$ -протонов уменьшилось практически до нуля.

#### ПА-12 ( $\gamma$ -форма).

Образцы ПА-12 в  $\gamma$ -форме получали в лабораторных условиях при подборе условий формования и режима ориентационной вытяжки полимера. Спектры ЭПР и ДЭЯР радикалов в ПА-12 оказались качественно такими же, как и в случае ПА-6 после обработки иодом. Участок спектра ДЭЯР протонов  $\beta$ -метиленовой группы состоит из двух достаточно хорошо разрешенных полос. В спектре  $\delta$ -метиленовой группы четко наблюдается линия от одного из протонов. Линия от второго протона с малым расщеплением лежит, по-видимому, в частотной области удаленных протонов вблизи от частоты свободного протонного резонанса  $v_0$ .

#### КОНСТАНТЫ СТВ

По положению максимумов полос резонансного поглощения в спектрах ДЭЯР были определены константы СТВ для протонов, находящихся в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -положениях относительно неспаренного электрона в радикале  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ .

#### $\alpha$ -протон

Компоненты тензора СТВ  $\alpha$ -протона определены с использованием однобоко- и двубокоориентированных образцов ПА-6 [1]. Для главных значений тензора АСТВ получены величины  $B_\alpha = +28.5; +3.8; -32.3$  МГц. Ось наибольшего положительного значения проходит вдоль связи  $\text{C}_\alpha-\text{H}_\alpha$ , ось меньшего положительного значения – вдоль  $2p$ -орбитали неспаренного электрона. Изотропная компонента тензора СТВ  $A_\alpha = -52.5$  МГц. Радикалы в облученных ПА не идеально ориентированы вдоль оси вытяжки полимера. Средний

угол разориентации радикалов относительно оси вытяжки в случае ПА-6 лежит в пределах 12°–17° [1]. Спектры ДЭЯР  $\alpha$ -протона в однобисноориентированных облученных образцах ПА-6, ПА-6,6 и ПА-12 примерно одинаковы. Некоторое изменение в крутизне склонов полос ДЭЯР связано с различием в качестве ориентации радикалов в разных ПА.

### Протоны $\beta$ -метиленовой группы

Протоны  $\beta$ -метиленовой группы в срединных макрорадикалах являются магнитно неэквивалентными. При изменении строения ПА средние значения констант СТВ  $\beta$ -протонов меняются в небольших пределах:  $a_{\beta 1} = 100$ –106 МГц;  $a_{\beta 2} = 62$ –67 МГц. Конфигурация углеводородной части радикалов  $-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma-$  во всех случаях отличается от конформации плоского *транс*-зигзага. Конформационные изменения можно оценить [1], исходя из угловой зависимости константы изотропного СТВ

$$a_\beta = A_\beta \cos^2(32^\circ \pm \Phi_\beta),$$

где  $\Phi_\beta$  – изменение угла внутреннего вращения по связи  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ , отсчитываемое от положения идеальной *транс*-конформации. Величинам  $a_{\beta 1}$  и  $a_{\beta 2}$ , измеренным при температуре  $\sim -100^\circ\text{C}$ , удовлетворяет значение  $A_\beta = 115$ –120 МГц и средний угол закручивания (торсионный угол)  $\bar{\Phi}$ , лежащий в пределах 9–12°.

Структурная перестройка кристаллитов в ПА (переход из  $\alpha$ - в  $\gamma$ -форму) приводит к некоторому увеличению угла  $\bar{\Phi}$ . Кроме того, наблюдается уменьшение ширины и перекрывания полос резонансного поглощения в спектрах ДЭЯР  $\beta$ -протонов. Происходит изменение распределения макрорадикалов по степени их скрученности, т.е. углу  $\bar{\Phi}$ . В ПА  $\gamma$ -формы становится меньше распрымленных и больше сильно скрученных фрагментов макрорадикалов.

### Протоны $\delta$ -метиленовой группы, соседней с карбонильной группой

Во всех исследованных нами ПА протоны  $\delta$ -метиленовых групп ( $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ) оказываются магнитно неэквивалентными. Различие в величинах констант СТВ  $\delta$ -протонов  $a_{\delta 1}$  и  $a_{\delta 2}$  зависит от исходной структуры полимера.

### ПА-6,6 (α-форма)

Расщепления в спектре ДЭЯР неориентированных образцов ПА-6,6 равны  $a_{\delta 1} = 17.2$  МГц и  $a_{\delta 2} = 9$  МГц.

### ПА-6 (α-форма)

Определенные по спектрам ДЭЯР ориентированных образцов обычного ПА-6 изотропные компоненты СТВ таковы:  $a_{\delta 1} = 17.6$  МГц;  $a_{\delta 2} = 10.8$  МГц. Анизотропные компоненты для параллельной и перпендикулярной ориентации образца относительно магнитного поля составляют:

$$b_{\delta 1}^{\parallel} = +1.46 \quad b_{\delta 1}^{\perp}(1) \approx b_{\delta 1}^{\perp}(2) = -0.73 \text{ МГц}$$

$$b_{\delta 2}^{\parallel} = +1.54 \quad b_{\delta 2}^{\perp}(1) \approx b_{\delta 2}^{\perp}(2) = -0.77 \text{ МГц}$$

### ПА-6 ( $\gamma$ -форма)

Изотропная компонента СТВ для одного из  $\delta$ -протонов равна  $a_{\delta 1} = 14$  МГц, анизотропные компоненты  $b_{\delta 1} = +1.26$ ,  $b_{\delta 1}(1) \approx b_{\delta 1}(2) = -0.63$  МГц.

### ПА-12 ( $\gamma$ -форма)

Изотропная компонента СТВ для одного из  $\delta$ -протонов равна  $a_{\delta 1} = 14.5$  МГц. Константы для другого  $\delta$ -протона в ПА  $\gamma$ -формы (ПА-6 и ПА-12) малы и непосредственно на опыте определены не были.

Наблюдаемые величины расщепления на  $\delta$ -протонах в макрорадикалах, как и данные, полученные в работах [8–11] для неполимерных свободных радикалов, указывают на перенос существенной доли спиновой плотности на атом углерода  $\text{C}_\delta(\text{O})$  карбонильной группы. Можно предположить, что угловая зависимость изотропного СТВ  $\delta$ -протонов описывается уравнением такого же типа, как и  $\beta$ -протонов:

$$a_\delta = A_\delta \cos^2 \theta_\delta = A_\delta \cos^2(32^\circ \pm \Phi_\delta)$$

Здесь  $\theta_\delta$  – угол между направлением  $\pi$ -орбитали углеродного атома  $\text{C}_\delta(\text{O})$  и проекцией связи  $\text{C}_\gamma-\text{H}_\delta$  на плоскость, перпендикулярную связи  $\text{C}_\delta-\text{C}_\delta$ ;  $\Phi_\delta$  – соответствующий торсионный угол.

Полученным на опыте данным по величинам  $a_{\delta 1}$  и  $a_{\delta 2}$  для радикалов в ПА  $\alpha$ -формы удовлетворяет значение  $A_\delta = 19$ –20 МГц и торсионный угол  $\Phi_\delta$ , лежащий в пределах 10° (ПА-6)–13° (ПА-6,6). Поворот на угол  $\Phi_\delta$  вокруг связи  $\text{C}_\gamma(\text{O})-\text{C}_\delta$  означает, что атом углерода  $\text{C}_\delta$  выходит из плоскости “левой части” амидной группы  $-\text{C}_\delta-\text{C}_\gamma(\text{O})-\text{N}-$ . Таким образом, отклонение от идеальной плоской *транс*-конформации в макрорадикалах облученных ПА-6 и ПА-6,6 имеет место как со стороны радикального центра (вращение на угол  $\Phi_\delta$ ), так и со стороны, расположенной за амидной группой радикала (вращение по углу  $\Phi_\delta$ ).

Найденное значение константы  $A_\delta$  позволяет по измерениям изотропного расщепления на одном из протонов  $\delta$ -метиленовой группы в ПА  $\gamma$ -формы рассчитать соответствующее значение торсионного угла. Из уравнения  $a_{\delta 1} = A_\delta \cos^2(32^\circ - \Phi_\delta)$

следует, что торсионный угол в ПА-6 и ПА-12 велик и составляет  $\phi_3 \approx 60^\circ - 65^\circ$ . Расчетное значение изотропного расщепления на втором  $\delta$ -протоне близко к нулю,  $a_{\delta 2} \approx 0$ . Таким образом, конфигурация "левой заамидной части" макрорадикалов в ПА  $\gamma$ -формы соответствует  $g\ominus$ -конформации. Этот результат согласуется с моделью строения элементарной кристаллической ячейки, предложенной в работе [6].

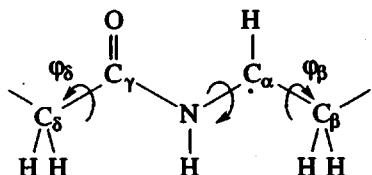
### Амидный протон.

Из-за трудностей в приготовлении ориентированных образцов ПА с дейтерированной амидной группой  $-\text{CO}-\text{ND}$  нам не удалось выделить в спектре ДЭЯР слабовзаимодействующих протонов линии от амидного протона и определить соответствующие константы СТВ. Очевидно лишь, что максимальное расщепление на  $\text{H}_N$  не превосходит 10–12 МГц.

В работе [11] методом ДЭЯР были исследованы облученные монокристаллы обычного и дейтерированного N-ацетилглицина. Для амидного протона в радикале  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$  были получены следующие главные значения тензора АСТВ:  $B_{\text{HN}} = +7.93; -3.87; -4.06$  МГц при величине изотропной компоненты  $A_{\text{HN}} = -5.06$  МГц. Компоненты тензора  $B_{\text{HN}}$  для амидного протона в макрорадикалах  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$  должны несколько превосходить значения, полученные в работе [11].

### ГЕОМЕТРИЯ РАДИКАЛА

При отрыве атома водорода геометрия радикализированного участка макромолекулы



должна измениться. О характере этих изменений можно судить по результатам неэмпирических квантово-химических расчетов радикалов простого строения. Согласно работам [12, 13], при образовании алкильного радикала  $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ , длина связей  $\text{C}-\text{C}_\alpha$  уменьшается на  $0.03 \text{ \AA}$  (по сравнению с длиной связи  $\text{C}-\text{C}$  в молекуле), валентный угол возрастает на  $8^\circ - 9^\circ$ , а барьер вращения по связи  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  уменьшается до  $1.26 \text{ кДж/моль}$ . При образовании алкиламидного радикала  $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  из молекулы  $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ , длина валентной связи  $\text{C}_\alpha-\text{N}$  уменьшается на  $\sim 0.05 \text{ \AA}$ , а величина барьера вращения по связи  $\text{N}-\text{C}_\alpha$  возрас-

тает до  $21 \text{ кДж/моль}$ <sup>2</sup>. В то же время собственно геометрическая структура амидного фрагмента (длина связей  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}(\text{O})-\text{N}$  и  $\text{N}-\text{H}$ ) сохраняется практически неизменной. Равновесная конформация радикала  $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , слегка отличается от плоской, что связано с небольшой степенью пирамидальности в расположении заместителей у атома азота и  $\alpha$ -атома углерода.

В пептидах и амивах барьер внутреннего вращения по амидной связи достигает  $84 \text{ кДж/моль}$ , а барьер вращения по связям  $\text{C}-\text{C}(\text{O})$  и  $\text{N}-\text{C}$  оцениваются величинами около  $4.2-6.3 \text{ кДж/моль}$  [14]. Принимая во внимание результаты расчета, можно полагать, что геометрия амидной части макрорадикала в облученном полимере и величины барьеров внутреннего вращения вокруг связей  $\text{C}(\text{O})-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{C}(\text{O})$  остаются примерно такими же, как и для исходной макромолекулы. Это дает основание утверждать, что определенные из спектров ДЭЯР углы внутреннего вращения по связям  $\text{C}_\delta-\text{C}_1(\text{O})$  в макрорадикалах равны или близки к соответствующим углам в полимерных цепях ПА.

На стороне радикального центра  $\text{C}_\alpha$  наряду с изменением геометрических параметров произошло существенное изменение формы и величины торсионного потенциала для вращения по связи  $\text{N}-\text{C}_\alpha$ . Конформационное строение этой части макрорадикала может отличаться от конфигурации исходной макромолекулы. В случае полиамидов с кристаллической  $\gamma$ -структурой вполне вероятен поворот как по связям  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ , так и по связям  $\text{C}_\alpha-\text{N}$  радикала. Для оценки углов поворота по связи  $\text{C}_\alpha-\text{N}$  необходимо изучение влияния  $\alpha \rightarrow \gamma$  структурного перехода на спектры ДЭЯР макрорадикалов в образцах двусноориентированного полиамида.

Авторы выражают благодарность В.А. Радигу за предоставление результатов проведенного им теоретического расчета и обсуждение данной работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1559.
2. Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 6. С. 112.
3. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. С. 444.
4. Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1788.
5. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. С. 551.
6. Arimoto H. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 3. № 5. P. 2283.

<sup>2</sup> Расчет алкиламидного радикала выполнен В.А. Радигом (ИХФ РАН).

7. Vogelsong D. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 3. P. 1055.
8. Livingston R., Zeldes H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 10. P. 4173.
9. Чувылкин Н.Д., Счастлив П.В., Алишанов А.Г., Цветков Ю.Д. // Теорет. и эксперим. химия. 1970. Т. 6. № 3. С. 359.
10. Helms H.A., Suzuki I., Miyagawa I. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 9. P. 5055.
11. Chako V.P., McDowell C.A., Singh B.C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 79. № 9. P. 5228.
12. Pacansky J., Dupius M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 4. P. 1867.
13. Pacansky J., Schubert W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 3. P. 1459.
14. Дащевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. С. 432.

## Macroradical Conformations in Irradiated Polyamides

N. G. Kvachadze, I. A. Gorshkova, and E. E. Tomashevskii

Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Abstract**—ENDOR spectra of middle-chain radicals formed in irradiated PA-6,6, PA-6, and PA-12 polyamides were measured. The constants of hyperfine interaction between unpaired electron and protons of the  $\beta$ - and  $\delta$ -methylene groups in the  $-\text{CH}_2\text{CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$  macroradicals were determined. In all the polyamides studied, the rotation about the  $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  bond relative to the ideal flat *trans*-zigzag conformation was 9–12°. Variations of the angle of internal rotation about the  $\text{C}_\gamma(0)\text{—C}_\delta$  bond in polyamides with  $\alpha$ -crystalline structure (PA-6 and PA-6,6) are relatively small (10–13°), while in the case of  $\gamma$ -crystalline structure (PA-12 and iodine-treated PA-6), the rotation angle can reach up to 60°.