

聚酰胺6的紅外光譜*

潘振華 錢人元

提 要

根据对聚酰胺类高聚物紅外光譜的类比和对聚酰胺6試样进行氘化和碘处理后紅外光譜的改变,以及根据对拉伸过的聚酰胺6薄膜試样的偏振紅外光譜的观察,我們对聚酰胺6紅外光譜中 400cm^{-1} — 1400cm^{-1} 之間的主要吸收带,作了如下解释: 1370cm^{-1} 吸收带为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$; 1265cm^{-1} 和 1205cm^{-1} 吸收带为 $\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C}=\text{N}}$ (酰胺 III); 1170cm^{-1} 吸收带为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$; 730cm^{-1} 吸收带为 γ_{CH_2} [当 $(\text{CH}_2)_n$ 的 $n \geq 4$ 时]; 690cm^{-1} 吸收带为 $\delta_{\text{N-H}}$ (面外); 580cm^{-1} 吸收带亦为 $\delta_{\text{N-H}}$ (面外)。

关于聚酰胺类高聚物的紅外光譜方面,至今已經有了不少研究工作^[1-3]。然而对于 1400cm^{-1} 以下对结构研究比較重要的吸收带的了解还是很不够的。其中有些吸收带还没有解释,或是不同作者的解释之間有着很大的出入。由于聚酰胺类高聚物的重复单元结构相当复杂,即使在晶态时对称元素也很少,理論解析对光譜的解释并不能有很大的帮助。因而許多作者是从模型化合物光譜的类比来解释吸收带的,例如 Tobin 等^[6]用聚乙烯的紅外光譜来解释聚酰胺6的紅外光譜,很可能忽略了一些酰胺基团的吸收。Sandeman 等^[7]則用 $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCH}_3$ 和碳氢化合物小分子当作模型化合物来解释聚酰胺6的紅外光譜。本工作主要根据对聚酰胺6、66、7、9、11紅外光譜的比較和对聚酰胺6試样經過氘化和碘处理后吸收带的改变以及根据对拉伸試样的紅外二向色性的观察,对聚酰胺6紅外光譜中 1400cm^{-1} 以下的主要吸收带作出解释。

实 驗 部 分

試样 本工作中所使用的聚酰胺6、66、7、9、11的薄膜,都是将聚酰胺試样溶解在98%的分析純甲酸中以后,用2号燒結玻璃漏斗过滤,涂布在玻璃片表面,在 70°C 的真空干燥器中进行蒸发,除去甲酸后所形成的薄膜。观察紅外二向色性的試样,是用商品聚酰胺6薄膜,在 95°C 左右用万能試驗机拉伸的,拉伸比为3。

氘化 聚酰胺6薄膜用重水处理时, $-\text{CONH}-$ 中与N联接的H,可以交換为D。我們采用田所等^[9]所介紹的方法,将聚酰胺6薄膜进行氘化的試样称做“氘化聚酰胺6”,它是氘化得很不完全的,尤其在試样的晶态部分,氘化程度更低。另将己内酰胺在常温进行

* 1961年10月19日收到。

氘化(氘化率約 50%), 然后用重水作为催化剂聚合得到的聚合物試样, 称做“聚酰胺 6-N-D”, 晶态部分也应该是部分氘化的。

碘处理 聚酰胺 6 通常以 α 变体的形式存在, 晶态的分子鏈构象是平面锯齿形的^[10]。

但是经过碘处理以后, 在 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}'-\text{C}-\text{N}-\text{C}'' \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 中的 $\text{C}'-\text{C}$ 和 $\text{C}''-\text{N}$ 的单鍵处进行了内

旋轉, 使酰胺基团与 $\text{C}-\text{C}$ 鏈平面約成 30° 角, 而变为 γ 变体的分子鏈构象, 它的紅外光譜与处理以前的亦有明显的不同^[7,11]。碘处理的方法是: 将聚酰胺 6 薄膜試样, 浸入碘的碘化鉀溶液(5 克碘 + 10 克碘化鉀溶于 100ml 水中), 約 10 分鐘后取出, 放入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(15 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 水), 待碘除淨以后, 再用蒸餾水漂洗三、五次后取出干燥, 得到碘处理过的試样。

光譜的記錄 所有光譜是用 Zeiss UR-10 型双光束紅外分光光度計記錄的。使用了 KBr、NaCl 和 LiF 稜鏡。偏振紅外光是用自制的五片硒偏振片来产生的。

吸收带的解释

1370 cm^{-1} 吸收带 这条吸收带是聚酰胺类高聚物所共有的, 以往的作者都把它当作 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动的吸收^[4-7]。但是作者等在比較聚酰胺 6、66、7、9、11 等的紅外光譜后, 注意到这条吸收带的強度随着分子鏈中 CONH 基团对 CH_2 基团的比数增大而增強, 且与 3300 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$) 吸收带成比例地增強。用 2930 cm^{-1} 吸收带作为內标, 以消除試样厚度不同的影响, 将吸光度的比值 D_{1370}/D_{2930} 对 D_{3300}/D_{2930} 作图, 几乎都在同一直綫上, 如图 1 所示。

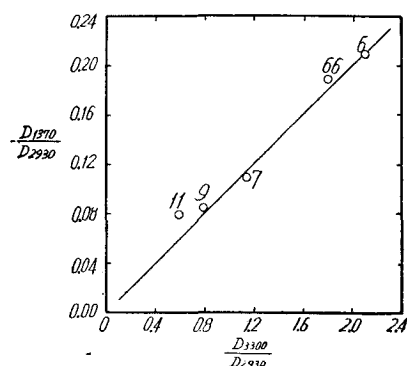


图 1 不同 CONH 基团对 CH_2 基团比数的聚酰胺类高聚物的 D_{1370}/D_{2930} 对 D_{3300}/D_{2930} 作图

所以 1370 cm^{-1} 吸收带也应该是酰胺基团的吸收。但是不論在氘化聚酰胺 6 或聚酰胺 6-N-D 的紅外光譜中, 1370 cm^{-1} 吸收带的強度都与沒有氘化的試样的同一吸收带強度沒有差別, 所以它不可能是 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动的吸收。考虑羰基和氮原子的独对电子相互作用的影响, $-\text{CONH}-$ 中的 $\text{C}-\text{N}$ 鍵是处于介乎单双鍵之間的状态 ($\text{C}=\text{N}$), 它的伸縮振动頻率預計应在 1370 cm^{-1} 附近, 因此指定 1370 cm^{-1} 吸收带为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 的吸收。最近宮沢^[12] 用簡正坐标法計算 N-甲基乙酰胺 ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$) 的順式异构体的簡正振动, 得到 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 頻率為 1350 cm^{-1} , 可以作为一個旁証。

1265 cm^{-1} 和 1205 cm^{-1} 吸收带 浅井等^[4] 根据与聚肽的类比, 曾經指定 1280 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 二条吸收带为 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸縮振动相耦合的吸收, 其后 Sandeman 等^[5] 和 Tobin 等^[6] 却都把它們指定为 CH_2 縱振动或扭振动的吸收。但是根据对聚酰胺 6-N-D 的紅外光譜的觀察, 氘化可以使这二条吸收带移到 1000 cm^{-1} 附近, 显然认为这二条吸收带是 CH_2 縱振动或扭振动的吸收是不正确的。参照有关小分子酰胺化合物的

工作(酰胺 III 吸收)^[13,14],作者等认为浅井等的解释是可以采用的。至于他们所发表的吸收带频率,同本工作和其他作者的结果^[6-8]都略有不同,其原因还不了解。在本工作结束以后,看到了古下^[8]的一篇报告,也对这两条吸收带采取同样的解释。在试样碘处理后,这两条吸收带都有改变,1205cm⁻¹ 吸收带在碘处理后消失,可以认为它是表征 α 变体平面锯齿形分子链构象的酰胺 III 吸收。

1170cm⁻¹ 吸收带 在本工作所观察过的聚酰胺类高聚物的紅外光谱中,都在 1170cm⁻¹ 附近有吸收带;在聚肽的紅外光谱中,也在 1170cm⁻¹ 附近有共同的吸收带^[15]。对聚酰胺 6 来说,1170cm⁻¹ 吸收带是没有二向色性的(二向比为 1,也可以参看 Sandeman 等^[5]的结果)。但是将拉伸过的聚酰胺 6 薄膜进行碘处理以后,这条吸收带就表现出相当强的垂直二向色性(见图 2),这表明 1170cm⁻¹ 吸收带的振动态跃迁偶极的方向在碘处理时

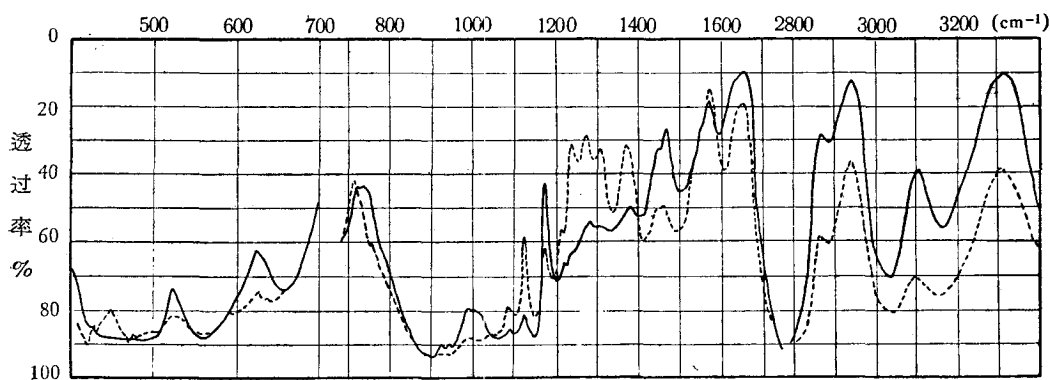


图 2 聚酰胺 6 薄膜拉伸到三倍长以后再经过碘处理的试样的偏振紅外光谱

—— 电矢量 $\perp$ 拉伸方向;
 电矢量 $\parallel$ 拉伸方向。

有了改变。前面已经提到过,聚酰胺 6 进行碘处理时,酰胺基团在 C'—C 和 C''—N 单键处有内旋转,此时与这两个单键振动有关的跃迁偶极方向也应随着改变。即使未拉伸过的试样,经过碘处理以后,1170cm⁻¹ 吸收带的强度也有相当大的增强(见图 4 及文献[7]),这也可以用碘处理时在上述 C'—C 或 C''—N 单键处的内旋转影响了它们振动时的跃迁偶极矩来解释。因此这条吸收带很可能是 C'—C 或 C''—N 伸缩振动的吸收。考虑到这条吸收带的强度并不是很弱的,指定它为 C—N 伸缩振动的吸收要更合理些。Beer 等^[16]在小分子酰胺的研究工作中,将 1160cm⁻¹ 吸收带指定为 CONH 中 N 和它上面所取代的 C 的骨架伸缩振动的吸收,也与本工作的结果相协调。因此作者等认为 1170cm⁻¹ 吸收带指定为 C—N 单键的伸缩振动的吸收是适当的。

730cm⁻¹ 和 690cm⁻¹ 吸收带 聚酰胺类高聚物紅外光谱在 690cm⁻¹ 处都有一条很宽而且强的吸收带,在 730cm⁻¹ 处都有一条窄而且弱的吸收带(有例外,本节中将要讨论到)。1953 年 Kessler 等根据许多实验事实,指定 700cm⁻¹ 附近的吸收带为 N—H 面外振动的吸收^[3]。其后水島等^[13,14]的工作,亦支持这个说法,并且把这条吸收带命名为酰胺 V 吸收。在上述工作中,并没有将聚酰胺类高聚物紅外光谱中的 690cm⁻¹ 和 730cm⁻¹ 二条吸收带加以区分。稍后的工作提到了 700cm⁻¹ 附近可能同时出现 N—H 变形振动和

CH_2 横振动的吸收^[6]。但是最近三宅^[7]却认为 690cm^{-1} 和 730cm^{-1} 吸收带都是酰胺 V 吸收(三宅原文中是 690cm^{-1} 和 725cm^{-1})。

根据(1)聚酰胺 6-N-D 和氟化聚酰胺 6 的红外光谱中, 690cm^{-1} 吸收带都移往低频

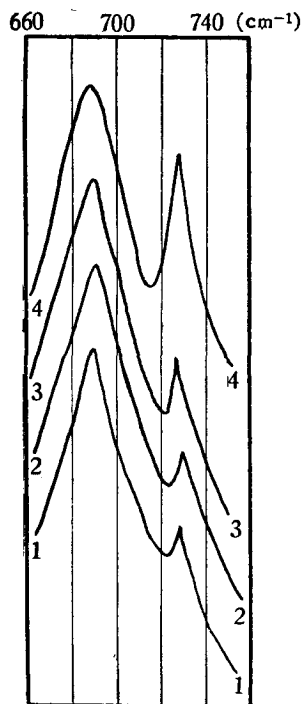


图 3 几种聚酰胺的 690cm^{-1} 和 730cm^{-1} 吸收带

- 1——聚酰胺 6;
- 2——聚酰胺 66;
- 3——聚酰胺 7;
- 4——聚酰胺 9.

处,而 730cm^{-1} 吸收带留在原处不动;(2)聚酰胺类高聚物当重复单元中 CH_2 基团对 CONH 基团数的比值增大时,它们红外光谱中的 730cm^{-1} 吸收带的强度与 690cm^{-1} 吸收带的强度相比,逐渐增强(见图 3);(3)聚酰胺类高聚物重复单元中 $(\text{CH}_2)_n$ 的 $n < 4$ 时,它们的红外光谱中没有 730cm^{-1} 吸收带, $n \geq 4$ 时,就有 730cm^{-1} 吸收带¹⁾。因此 690cm^{-1} 吸收带和 730cm^{-1} 吸收带不可能都是酰胺 V 吸收(即 N-H 面外振动的吸收),其中 690cm^{-1} 吸收带应该是 N-H 面外振动,而 730cm^{-1} 吸收带应该是 $(\text{CH}_2)_n$ 的 $n \geq 4$ 时的 CH_2 横振动的吸收。

至于三宅认为 690cm^{-1} 和 730cm^{-1} 吸收带都是酰胺 V 吸收的根据主要是:(1)当聚酰胺类高聚物的重复单元中 CONH 基团与 CH_2 基团数的比值不同时,它们红外光谱中的 690cm^{-1} 和 725cm^{-1} 吸收带强度之和几乎与 3300cm^{-1} 吸收带的强度平行地改变;(2)在聚酰胺类高聚物 γ 变体的情况下,只有 725cm^{-1} 一条酰胺 V 吸收带。但是应该注意到 690cm^{-1} 和 730cm^{-1} 二条吸收带互相交迭,计算强度不易准确;而且 730cm^{-1} 吸收带的强度对 690cm^{-1} 或 3300cm^{-1} 吸收带的强度相对地说要弱得多,因此在试样重复单元中相当于一个 CONH 基团的 CH_2 基团数改变时,在 730cm^{-1} 吸收带的强度上所反映出来的改变,与 690cm^{-1} 或 3300cm^{-1} 吸收带的强度来比,是一个很小的量,它对 690cm^{-1} 吸收带的强度随 3300cm^{-1} 吸收带强度平行地改变来说,并没有大的影响。另

外,在聚酰胺 6 γ 变体的红外光谱中, 690cm^{-1} 吸收带移到 725cm^{-1} 处,和 730cm^{-1} 吸收带交迭得更加厉害,但是在光谱中还是能分辨这二条吸收带的(见图 4)。因此三宅的实验结果,与作者等关于这二条吸收带的解释,是不矛盾的。

580cm^{-1} 吸收带 在本工作所观察过的聚酰胺类高聚物的红外光谱中,在 580cm^{-1} 处都有吸收带,然而这条吸收带至今还没有解释。和小分子酰胺的红外光谱在 600cm^{-1} 处有酰胺 VI(C=O 面外变形振动)和 620cm^{-1} 处有酰胺 IV(O=C-N 变形振动)二条吸收带的情况不同,在聚酰胺 6、66、7、9 的红外光谱中,只在 580cm^{-1} 处有一条吸收带。而且这条吸收带具有下列性质:(1)在聚酰胺 6-N-D(氟化率约 50%)的红外光谱中,它的强度比未氟化试样的同一吸收带强度要弱得多;(2)当聚酰胺 6 试样经过碘处理而变为 γ 变

1) 在聚酰胺 2(即聚甘氨酸)和有些聚 α -氨基酸的红外光谱中,在 720cm^{-1} 和 730cm^{-1} 处有二条吸收带,可能它们全是酰胺 V 吸收,但这和本文中所讨论的聚酰胺类高聚物是不同的。

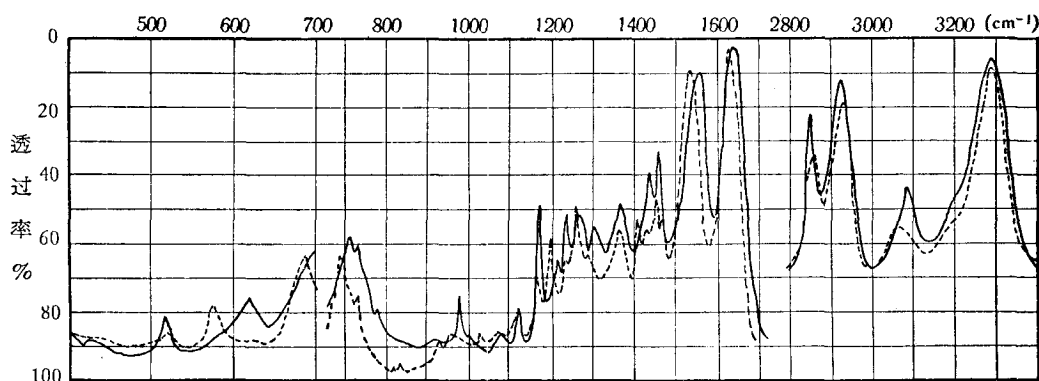


图 4 聚酰胺 6 的 α 和 γ 变体的红外光谱

----- 蒸发甲酸溶液所得试样 (α 变体);
 ——— 蒸发甲酸溶液所得试样经过碘处理以后 (γ 变体).

体时,这条吸收带和其他 N—H 变形振动的吸收带一样,也移向高频而在 620cm^{-1} 处出现 (690cm^{-1} 吸收带移至 725cm^{-1} 处,见图 4); (3) 在拉伸过的聚酰胺 6 试样的偏振红外光谱中,这条吸收带是垂直二向色性的. 因此作者等认为不能机械地采用小分子酰胺的有关结果^[13,14],而应该把这条吸收带也指定为 N—H 面外振动的吸收.

总的说来,在本文中对聚酰胺 6 红外光谱中 1400cm^{-1} 以下的几条比较强而对结构敏感的吸收带,都已作了解释,并且指出了已有解释的一些错误. 希望本工作能对进一步了解聚酰胺 6 在拉伸和热处理过程中的结构改变,有所帮助.

志谢: 承张志三先生阅读本文,并提了许多宝贵意见;在制备硒偏振片时,徐世秋和张有隴同志介绍了许多经验;刘静宜先生协助供给本工作所用重水,在此敬致谢意.

参 考 文 献

- [1] Thompson, H. W. and Torkington, P., *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945), 246.
- [2] Elliott, A., Ambrose, E. J. and Temple, R. B., *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 877.
- [3] Kessler, H. K. and Sutherland, G.B.B.M., *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 570.
- [4] Asai, M., Tsuboi, M., Shimanouchi, T. and Mizushima, S., *J. Phys. Chem.*, **59** (1955), 322.
- [5] Sandeman, I. and Keller, A., *J. Polymer Sci.*, **19** (1956), 401.
- [6] Tobin, M. C. and Carrano, M. J., *J. Chem. Phys.*, **25** (1956), 1044.
- [7] Miyake, A., *J. Polymer Sci.*, **45** (1960), 223.
- [8] 古下昭雄, 高分子化学(日本), **17** (1960), 545.
- [9] 田所宏行, 关集三, 仁田勇, 日本化学杂志 **78** (1957), 1070.
- [10] Holmes, D. R., Bunn, C. W. and Smith, D. J., *J. Polymer Sci.*, **17** (1955), 159.
- [11] Kinoshita, Y., *Makromol. Chem.*, **33** (1959), 1.
- [12] Miyazawa, T., *J. Mol. Spectroscopy*, **4** (1960), 155.
- [13] Miyazawa, T., Shimanouchi, T. and Mizushima, S., *J. Chem. Phys.*, **24** (1956), 608.
- [14] Miyazawa, T., Shimanouchi, T. and Mizushima, S., *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 611.
- [15] Sutherland, G.B.B.M., *Advances in Protein Chem.*, **7** (1952), p. 291.
- [16] Beer, M., Kessler, H. B. and Sutherland, G.B.B.M., *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 1097.

ON THE INFRARED SPECTRA OF POLYCAPROLACTAM

PAN CHEN-HUA, CHIEN JEN-YUAN

ABSTRACT

Based on the comparison of the infrared spectra of polyamide homologues, on the changes in the infrared spectra of deuterated and iodine-treated samples of polycaprolactam, and also on the observations of the infrared dichroism of drawn film, the main absorption bands of polycaprolactam in the region 400 cm^{-1} — 1400 cm^{-1} , which are rather structure sensitive, have been assigned as follows: 1370 cm^{-1} band — $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$; 1265 cm^{-1} and 1205 cm^{-1} bands — $\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (Amide III); 1170 cm^{-1} band — $\nu_{\text{C-N}}$; 730 cm^{-1} band — γ_{CH_2} of $(\text{CH}_2)_n$ when $n \geq 4$; 690 cm^{-1} band — $\delta_{\text{N-H}}$ (out of plane, Amide V); 580 cm^{-1} band — $\delta_{\text{N-H}}$ (out of plane).