

УДК 543.42.062+541.6

**ВЛИЯНИЕ МЕЖ- И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
УПОРЯДОЧЕННОСТИ НА ИК СПЕКТРЫ  
ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ*****В. Н. Никитин и Б. З. Волчек***

В процессе исследования колебательных спектров высокомолекулярных соединений было замечено, что при переходе от аморфного состояния полимера к кристаллическому в спектре появляются новые полосы поглощения или происходит расщепление полос, существующих в спектре аморфного вещества. Для некоторых полимеров было установлено, что при переходе от кристаллического состояния к аморфному в спектре наблюдается увеличение интенсивности некоторых полос. Первая группа полос получила название «кристаллических» — вторая — «аморфных». Происхождение этих полос поглощения становится понятным из общего теоретического рассмотрения колебаний отдельной полимерной цепи и элементарной кристаллической ячейки, образованной полимерными цепями. Метод теоретического рассмотрения нормальных колебаний кристаллического полимера<sup>1-5</sup> основан на применении теории групп и аналогичен методу, применяемому для исследования колебаний молекулярных кристаллов<sup>6-8</sup>. В кристаллическом полимере потенциальное поле кристалла действует на молекулу так же, как и в молекулярных кристаллах. Это должно приводить к изменению спектра кристаллического полимера по сравнению с аморфным. Определенные типы колебаний, которые неактивны в отдельной молекуле полимера, могут быть активны в элементарной ячейке трехмерного или одномерного кристалла, поскольку симметрия молекулы в поле кристалла, как правило, ниже симметрии свободной молекулы. Это приводит к ослаблению правил отбора, найденных для изолированной молекулы. Следует отметить, что если в изолированной молекуле имелись вырожденные колебания, то изменение в правилах отбора может привести к снятию вырождения. Появление «кристаллических» полос также может быть связано с изменением конфигурации молекулярной цепи в кристаллической ячейке полимера по сравнению с конфигурацией цепи в аморфном состоянии. Рассмотрение колебания отдельной молекулы в поле кристалла не является полным, поскольку оно не учитывает взаимодействий колебаний между цепями в кристаллической ячейке. Это может быть сделано при теоретическом исследовании колебаний в элементарной ячейке кристалла в целом.

В спектрах многих полимеров переход от аморфного состояния к кристаллическому сопровождается не только ослаблением правил отбора, но и расщеплением частот основных колебаний. С физической точки зрения такое расщепление происходит в результате резонансного взаимодействия аналогичных колебаний отдельных цепей в элементарной ячейке. Если в элементарной кристаллической ячейке содержится  $n$  молекул, то в результате резонансного взаимодействия каждому невырожденному колебанию изолированной молекулы будет соответствовать  $n$  колебаний в кристалле. Величина резонансного расщепления частот за-

висит от межмолекулярного взаимодействия; оно может быть настолько мало, что его не удастся наблюдать на опыте. Кроме того, не все компоненты расщепленной полосы активны в ИК спектре поглощения.

Значительный интерес представляет изучение колебательных спектров полимеров, имеющих регулярное строение цепи (изотактические и синдиотактические полимеры). В этих полимерах в ряде случаев наблюдается резонансное расщепление полос, связанных с взаимодействием аналогичных групп, расположенных вдоль цепи полимера. Так, например, для полимеров, имеющих спиральное строение цепи, наблюдается расщепление некоторых нормальных колебаний на две компоненты, поляризованные соответственно по оси спирали и перпендикулярно плоскости спирали<sup>9</sup>, и в этом случае величина расщепления зависит от характера взаимодействия участвующих в колебаниях групп. В ряде случаев найдены новые полосы при переходе от кристаллического к аморфному полимеру — «аморфные» полосы поглощения. Появление этих полос поглощения может быть вызвано или нарушением правил отбора, действующих в кристалле, или существованием в аморфной фазе поворотных изомеров, которые отсутствуют в кристаллической фазе. Обычно интенсивность «аморфных» полос мала. Вероятно, это связано с незначительной долей новых изомеров, появляющихся при переходе вещества из аморфного в кристаллическое состояние. Следует отметить, что теоретический расчет «кристаллических» и «аморфных» частот по ряду причин затруднен и в большинстве случаев такие полосы поглощения были обнаружены в полимерах экспериментально. Обнаружение «кристаллических» и «аморфных» полос поглощения, их изменение в зависимости от агрегатного состояния вещества представляет не только теоретический интерес, но имеет также большое практическое значение. Исследование «кристаллических» и «аморфных» полос поглощения позволяет определять степень кристалличности полимера, температуру плавления кристаллитов, степень ориентации кристаллитов, переходы одной кристаллической модификации в другую. В ряде случаев изучение «кристаллических» и «аморфных» полос позволяет сделать заключение о конфигурации молекулярных цепей в различных агрегатных состояниях полимера. В настоящем обзоре представлены данные о проявлении в ИК спектре ряда полимеров полос поглощения, связанных с меж- и внутримолекулярным взаимодействием полимерных цепей и возможности использования этих полос поглощения для определения физических характеристик полимеров.

#### *Поливиниловый спирт ( $-\text{CH}_2\text{CHOH}-$ )*

Большое количество работ, особенно японских авторов, за последнее время было посвящено исследованию строения поливинилового спирта (ПВС). Было показано<sup>10-13</sup>, что условия полимеризации влияют на стереоспецифичность полученного полимера. Рентгенографические данные показывают, что поливиниловый спирт является кристаллическим веществом с периодом идентичности по оси растяжения  $2,52 \pm 0,02$  Å, независимо от условий полимеризации<sup>11, 14</sup>. На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения изотактического и синдиотактического поливинилового спирта. Чувствительными к межмолекулярному и внутримолекулярному порядку полосами поглощения в спектре ПВС являются полосы  $1141 \text{ см}^{-1}$  и  $916 \text{ см}^{-1}$ . Как было показано<sup>5</sup> интенсивность полосы  $1141 \text{ см}^{-1}$  увеличивается при нагревании симбатно с увеличением степени кристалличности ПВС, определенной по рентгену, сорбции воды и окрашиваемости иодом. Это указывает на то, что полоса поглощения  $1141 \text{ см}^{-1}$  является «кристаллической». Интенсивность полосы  $916 \text{ см}^{-1}$

уменьшается<sup>12</sup> при такой обработке (рис. 2). Как видно из рис. 1, полоса поглощения  $916\text{ см}^{-1}$  отсутствует в спектре изотактических образцов ПВС. При переходе от синдиотактического к изотактическому строению интенсивность полосы поглощения  $1141\text{ см}^{-1}$  уменьшается. Отнесение полос поглощения  $1141\text{ см}^{-1}$  и  $916\text{ см}^{-1}$  к соответствующим формам колебаний в настоящее время неопределенно<sup>15-19</sup>. В работе<sup>20</sup> был теоретически рассчитан спектр синдиотактического и изотактического поливинилового спирта и показано, что колебание  $\nu(\text{CO})\text{A}_1$  должно проявляться в

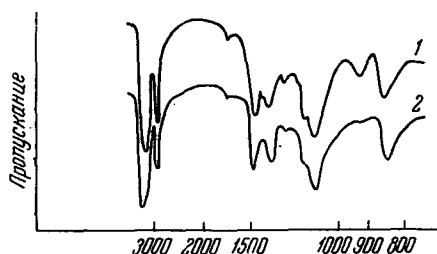


Рис. 1. ИК спектр поглощения поливинилового спирта: 1 — синдиотактический (обычный) образец; 2 — изотактический образец

области  $900\text{ см}^{-1}$  в спектре синдиотактического поливинилового спирта и отсутствовать в спектре изотактических образцов. Это поглощение можно отождествить с поглощением  $916\text{ см}^{-1}$ , наблюдающимся в спектре синдиотактического ПВС. В работе<sup>12</sup> отношение оптических плотно-

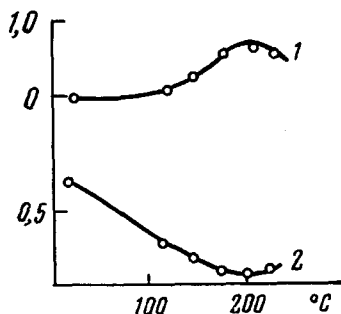


Рис. 2. Зависимость относительных оптических плотностей полос: 1 —  $1141\text{ см}^{-1}$  и 2 —  $916\text{ см}^{-1}$  от температуры термообработки поливинилового спирта

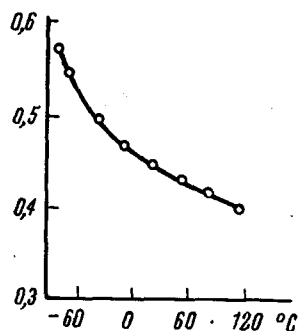
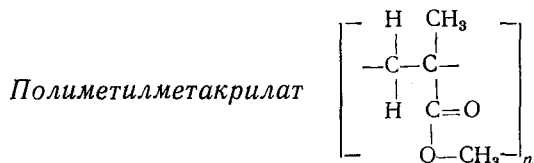


Рис. 3. Зависимость отношения оптических плотностей полос  $916/850\text{ см}^{-1}$  от температуры полимеризации поливинилового спирта

стей полос поглощения  $916\text{ см}^{-1}/850\text{ см}^{-1}$  (полоса  $850\text{ см}^{-1}$  бралась в качестве внутреннего стандарта) использовалось для определения степени стереорегулярности ПВС (см. рис. 3) в зависимости от температуры полимеризации исходного продукта — поливинилтрифторацетата. Авторы, однако, указывают, что само отношение  $D_{916}/D_{850}$  зависит от оптической плотности образца в области  $850\text{ см}^{-1}$ . Независимые от толщины образца измерения могут быть сделаны при оптической плотности образца для полосы  $850\text{ см}^{-1}$ , большей 0,3. Вероятнее всего это обстоя-

тельство связано с диффузностью эталонной полосы  $850\text{ см}^{-1}$ . Оценка степени синдиотактичности образца по полосе  $916\text{ см}^{-1}$  неопределенна также и потому, что интенсивность этой полосы (рис. 2) зависит от степени кристалличности образца. Кристалличность же образца, полученного при определенных условиях полимеризации, зависит от того, как приготавлился образец (влажность, температура и т. д.). Отнесение полосы  $1141\text{ см}^{-1}$  неоднозначно. Кримм<sup>18</sup> первоначально отнес ее к  $\nu$  (C—O—C) колебанию, связывая это поглощение со сшиванием поливинилового спирта при термообработке полимера. В дальнейшем<sup>21</sup> эта полоса была отнесена к колебанию  $\nu$  (CO) части цепей, имеющих внутримолекулярные водородные связи по одну сторону плоскости зигзага основной цепи. Однако было показано<sup>11</sup>, что модель изотактического ПВС, скорее чем атактического или синдиотактического полимера, связана с образованием внутримолекулярных водородных связей. Авторы<sup>11,22</sup> связывают полосу поглощения  $1141\text{ см}^{-1}$  со скелетными колебаниями атактической или синдиотактической части полимера. Независимо от отнесения эта полоса поглощения может быть использована для определения степени кристалличности атактического или синдиотактического образцов ПВС.



При определенных условиях полимеризации метилметакрилата можно получить изотактический или синдиотактический полиметилметакрилат, либо смесь этих форм<sup>23–28</sup>. Образцы стереорегулярного полиметилметакрилата (ПММА) способны кристаллизоваться и отличаются друг от друга по температуре стеклования, температуре плавления кристаллов и по плотности. Рентгенографические исследования изотактического полиметилметакрилата показали<sup>29, 30</sup>, что кристаллической конформации его цепей отвечает спираль  $5_2$  или  $5_1$ . Такие же конформации для изотактического ПММА получены и по теоретическим расчетам в работе<sup>31</sup>. Относительно синдиотактической структуры ПММА таких определенных данных нет. Рентгенограммы синдиотактического ПММА<sup>29</sup> полностью совпадают с рентгенограммами изотактического образца. Поэтому авторы<sup>29</sup> делают вывод, что цепи синдиотактического ПММА также образуют спиральную конформацию. Расчетные данные<sup>31</sup> показывают, что минимуму потенциальной энергии для синдиотактического ПММА отвечает конформация, близкая к структуре, предложенной в работе<sup>32</sup>, или к *транс*-цепи. ИК спектры поглощения этих полимеров различны. Было установлено<sup>33</sup>, что синдио-ПММА в аморфном состоянии характеризуется полосами поглощения  $1482$ ,  $1060$ ,  $910$  и  $822\text{ см}^{-1}$ , которые в изотактическом ПММА наблюдаются в виде очень слабого поглощения (рис. 4). В связи с этим был предложен метод количественного определения процента синдиотактичности образцов<sup>33</sup> по полосе поглощения  $1060\text{ см}^{-1}$ . В работе<sup>34</sup> был предложен эмпирический метод расчета стереорегулярности ПММА по величине фактора  $J$ , где  $A$  — число, характеризующее характер и степень регулярности

$$A = 179(D_{1060}/D_{990}) + 27;$$

$$A = 81,4(D_{1482}/D_{1380}) - 43.$$

Для полностью изотактического ПММА  $A \approx 100-115$ ; для полностью синдиотактического ПММА  $A \approx 25-35$ .

Нагаи<sup>35</sup> отметил, что в области  $750 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре наблюдается полоса поглощения, которая для изо-ПММА имеет несколько большее значение частоты, чем для синдио-ПММА, и в принципе может быть использована для количественных вычислений степени стереорегулярности ПММА. Чувствительными к внутримолекулярной упорядоченности<sup>36</sup> являются также и полосы в области  $1050-1300 \text{ см}^{-1}$ . В работах<sup>37,38</sup> были изучены ИК спектры синдио- и изо-ПММА после обработки образцов 4-гептаном. Такая обработка должна приводить к кристаллизации образцов<sup>24</sup>. В ИК спектре поглощения при такой обработке наблюдалось появление новых полос поглощения в области  $1500-$

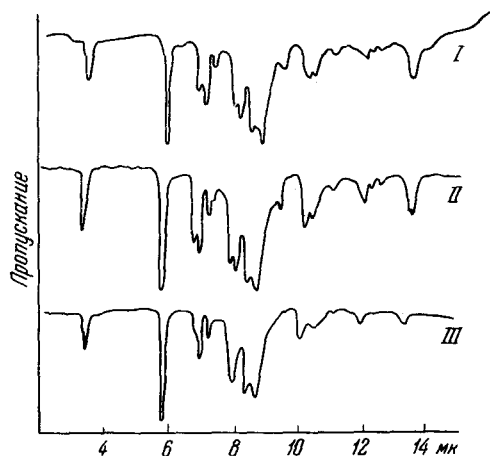


Рис. 4

Рис. 4. ИК спектр поглощения полиметилметакрилата: I — синдиотактический; II — атактический; III — изотактический

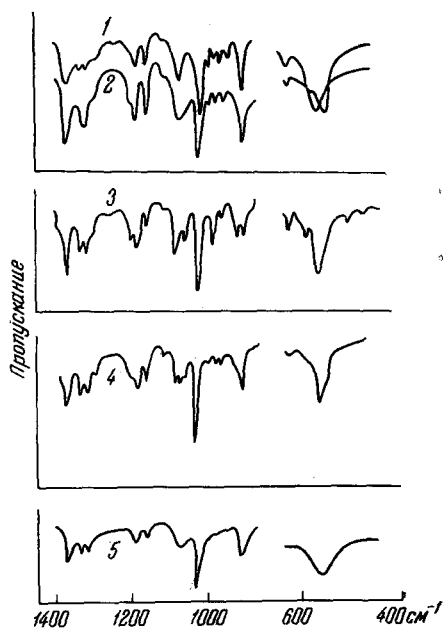
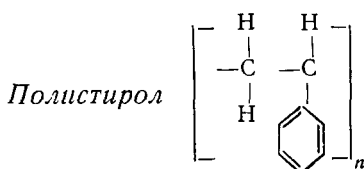


Рис. 5

Рис. 5. ИК спектр полистирола в различных агрегатных состояниях: I — атактический, 2 — изотактический аморфный при  $20^\circ$ , 3 — изотактический кристаллический, 4 — изотактический растворенный в  $\text{CS}_2$ , 5 — изотактический расплавленный

$1600 \text{ см}^{-1}$ , которые зависят от температуры симбатно с рентгенографической картиной. Однако, как было показано в работе<sup>39</sup>, появление этих полос поглощения может быть связано с наличием примеси в образце. Рентгенографическая картина, наблюдающаяся при обработке ПММА 4-гептаном, также может быть связана с наличием этой примеси. Интересно отметить, что в работе<sup>34</sup> также наблюдалась кристаллизация изотактического образца ПММА при его ориентации в воде, однако при этом не наблюдалось качественного изменения в спектре.

Из вышеизложенного видно, что различная стереоспецифичность образцов ПММА хотя и проявляется в ИК спектре поглощения, однако количественное определение синдио- и изо-последовательностей в образцах носит относительный характер. Точность такого определения уступает методу ЯМР<sup>40</sup>.



Было показано<sup>41-46</sup>, что спектр ИК поглощения атактического полистирола отличается от спектра изотактического как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. На рис. 6 приведены ИК спектры атактического полистирола и спектры изотактического полистирола в расплаве, растворе  $\text{CS}_2$ , в закаленном и кристаллическом состояниях. Изменения, которые происходят в ИК спектре при переходе от атактического к изотактическому образцу полистирола, можно разбить на три класса<sup>46</sup>.

1. Увеличение интенсивности ряда полос поглощения или возникновение новых полос поглощения в спектре изотактического образца полистирола. К этому типу можно отнести полосы:  $1365$ ,  $1297$ ,  $1260$ ,  $1187 \text{ см}^{-1}$ . Изучение дейтеропроизводных изотактического полистирола показало, что эти полосы не связаны с колебанием бензольного кольца. Полосы  $1365$ ,  $1297 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ , а полосы  $1187$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям углеродной цепи. Появление полос поглощения  $1187$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$  в спектре изотактического полистирола можно объяснить образованием спиральной кон-

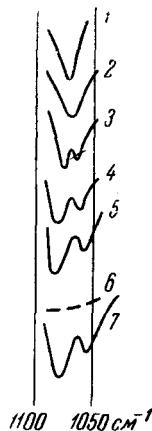


Рис. 6. Поглощение полистирола в области  $1000 \text{ см}^{-1}$ : 1 — атактический, 2 — изотактический расплавленный, 3 — изотактический закаленный, 4 — изотактический, растворенный в  $\text{CS}_2$ , 5 — изотактический кристаллический, 6 — ориентированный изотактический при электрическом векторе  $E_{\perp}$ , 7 — он же при  $E_{\parallel}$

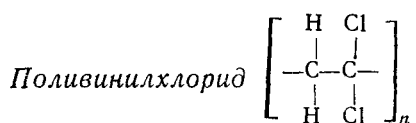
формации, характерной для изотактического образца<sup>47, 48</sup>. Изменение же интенсивности полос  $1365$  и  $1297 \text{ см}^{-1}$  связано с некоторым изменением формы нормальных колебаний (в данном случае деформационных колебаний групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ ) при спирализации углеродной цепи, или изменении пространственного окружения, в частности изменении взаимодействия с другими формами колебаний.

2. Ко второй группе полос поглощения могут быть отнесены полосы  $1070$  и, вероятно,  $1312 \text{ см}^{-1}$ . При переходе от атактического к изотактическому образцу эти полосы поглощения расщепляются на две компоненты. В закаленном образце и растворе это расщепление сохраняется, хотя и уменьшается (рис. 6).

В поляризованном излучении в ориентированном образце две компоненты расщепленных полос имеют одинаковый  $\sigma$ -дихроизм. Изучение дейтерированных образцов показало, что эти полосы поглощения можно связать с колебаниями бензольного кольца. Так как обе компоненты расщепленных полос поглощения имеют  $\sigma$ -дихроизм, расщепление трудно связать с меж-или внутримолекулярной упорядоченностью цепей изотактического образца. Причина расщепления такого типа не ясна.

3. К этой группе можно отнести полосы  $982$ ,  $906$ ,  $757$ ,  $700 \text{ см}^{-1}$ . При переходе от атактического образца к изотактическому эти полосы расщепляются на две близко лежащие компоненты, которые имеют разную

поляризацию. Так как расщепление полос наблюдается только в кристаллическом состоянии, то можно считать, что оно связано с проявлением межмолекулярной упорядоченности в кристаллическом изотактическом образце полистирола. Изучение дейтерированных образцов полистирола показывает, что эти полосы поглощения связаны с колебанием бензольного кольца. В спектре полистирола представляет также интерес область поглощения  $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . В кристаллическом изотактическом полистироле в этой области наблюдаются полосы поглощения  $567, 570\text{ см}^{-1}$ . В растворе наблюдаются полосы  $560$  и  $544\text{ см}^{-1}$ , в закаленном состоянии — широкая полоса  $546\text{ см}^{-1}$ . В спектре атактического полистирола также наблюдается полоса поглощения  $546\text{ см}^{-1}$  и плечо  $560\text{ см}^{-1}$ . Такеда и другие<sup>45</sup> предложили использовать отношение оптических плотностей полос  $546$  и  $560\text{ см}^{-1}$  для относительного определения степени «изотактичности» образцов полистирола. Недавно Покровский и Федорова<sup>49</sup> предложили количественный метод расчета степени изотактичности по отношению оптических плотностей этих полос, исходя из того, что интегральная интенсивность в области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$  в растворе любых образцов полистирола (изотактических или атактических) всегда постоянна. Большинство авторов относят эти полосы поглощения к  $\nu_4$  ( $B_2$ ) деформационным колебаниям бензольного кольца. Изменение контура полосы поглощения в зависимости от типа стереорегулярности образца полистирола связана с чувствительностью этого колебания к разным типам внутримолекулярной упорядоченности на малых участках углеродной цепи. В связи с этим, как нам кажется, нельзя согласиться, что интегральное отношение оптических плотностей полос<sup>49</sup>  $543/560\text{ см}^{-1}$  действительно определяет абсолютную степень стереорегулярности образца. Об этом также свидетельствует и зависимость контура этих полос от агрегатного состояния образца. К сожалению, метод ЯМР, пользуясь которым можно было бы получить эталонную точку для последующего количественного измерения степени стереорегулярности полистирола с помощью ИК спектров поглощения, в настоящее время для измерения этой характеристики не разработан<sup>50</sup>. Для измерения относительной степени кристалличности полистирола можно использовать полосы  $1260, 1187$  или  $567\text{ см}^{-1}$ . В качестве внутреннего стандарта для таких измерений Такеда<sup>45</sup> предлагает полосу поглощения  $1030\text{ см}^{-1}$ .



Связь между структурой поливинилхлорида и его ИК спектром поглощения в области  $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  была исследована в ряде работ<sup>51–58</sup>. Основное внимание было уделено области поглощения  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , в которой проявляются валентные колебания  $\text{C—Cl}$ -связей. На рис. 7 представлен ИК спектр поглощения слабо кристаллического образца поливинилхлорида. Спектр состоит из сильно перекрывающихся полос поглощения:  $685, 693, 638$  и  $615\text{ см}^{-1}$ . При термообработке такого образца, а также при полимеризации поливинилхлорида при температуре  $-78^\circ$  или на канальных комплексах с мочевиной, полосы поглощения  $638$  и  $683\text{ см}^{-1}$  уменьшаются в интенсивности и появляются довольно резкие полосы  $603$  и  $640\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 8). Эти полосы поглощения исчезают при плавлении поливинилхлорида и его растворении<sup>58</sup>. Вследствие этого полосы поглощения  $603$  и  $640\text{ см}^{-1}$  большинство авторов<sup>53, 54</sup> связывают с межмолекулярным взаимодействием в кристаллической

части поливинилхлорида. Предполагая, что низкотемпературная полимеризация поливинилхлорида так же, как полимеризация на канальных комплексах с мочевиной, способствует образованию синдиотактической структуры<sup>53, 55, 59</sup>, колебания 603 и 640  $\text{см}^{-1}$  относят соответственно к  $B_1$  и  $A_1$  типу валентных колебаний  $\text{C—Cl}$ . Было показано<sup>60, 61</sup>, что полоса поглощения 640  $\text{см}^{-1}$  имеет перпендикулярный, а полоса поглощения 603  $\text{см}^{-1}$  параллельный дихроизм при растяжении в 2—2,5 раза; при растяжении же образца в  $\sim 7$  раз дихроизм полосы 603  $\text{см}^{-1}$  изменяется на перпендикулярный (рис. 9). Это интерпретируется как изменение внутримолекулярной упаковки в кристаллической части полимера при разных степенях растяжения. Отнесение полос поглощения 615, 638,

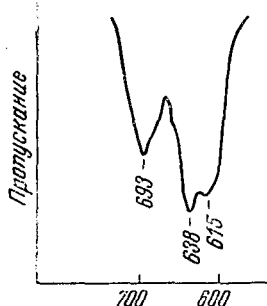


Рис. 7.

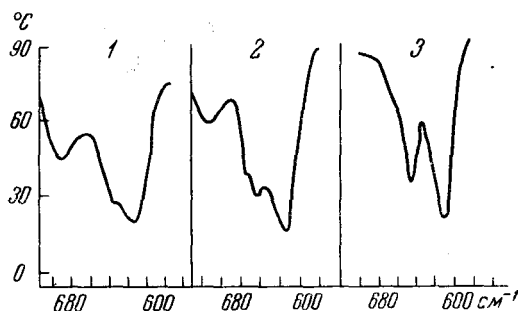


Рис. 8

Рис. 7. ИК спектр поливинилхлорида в области 600  $\text{см}^{-1}$ 

Рис. 8. ИК спектр поливинилхлорида, полученного при различных условиях полимеризации. Образцы приготовлены: 1 — при 50°, 2 — при -70°, 3 — на комплексах с мочевиной

685 и 693  $\text{см}^{-1}$  затруднительно; эти полосы поглощения сильно перекрываются, причем степень перекрытия зависит от относительной интенсивности этих полос поглощения. Было показано, что интенсивность полос 615, 638, 685 и 693  $\text{см}^{-1}$  заметно зависит от условий полимеризации образцов поливинилхлорида, термообработки образцов, ориентации и, наконец, от условий приготовления образца для съемки (таблетки с КВг, пленки и т. д.). Затрудняет интерпретацию этих полос поглощения также и то обстоятельство, что до настоящего времени нет достоверных данных о стереорегулярности образцов, полученных при различных условиях полимеризации. Рентгенографические данные<sup>62</sup> указывают на то, что даже в образцах поливинилхлорида, полученных низкотемпературной полимеризацией, нет совершенной синдиотактической структуры. Данные по определению структуры поливинилхлорида методом ЯМР также до настоящего времени достаточно неопределенны<sup>63, 64</sup>.

Вследствие близости частот поглощения, а также неопределенности в характере стереорегулярности образцов в значительной мере приближенными являются и теоретические расчеты по отнесению этих частот<sup>65</sup>. Детальное изучение вторичных алкилхлоридов<sup>57</sup> показало, что положение частот валентных колебаний  $\nu(\text{C—Cl})$  сильно зависит от характера заместителя у обоих соседних связей  $\text{—C—C—}$ , находящихся в *транс*-положении относительно атома  $\text{Cl}$ . Основываясь на этом, а также принимая во внимание зависимость частоты колебаний  $\nu(\text{C—Cl})$  от конформации молекулярной цепи, полосы 615 и 693  $\text{см}^{-1}$  были отнесены к



стабильному и нестабильному поворотным изомерам синдиотактической части полимера, а полосы поглощения  $638$  и  $683\text{ см}^{-1}$  соответственно к нестабильному и стабильному изомерам в изотактической части образца поливинилхлорида. Учитывая такое отнесение полос поглощения, в принципе можно вычислить некоторые молекулярные характеристики полимера: отношение интенсивности полос поглощения  $615/638\text{ см}^{-1}$  может служить мерой изотактической и синдиотактической

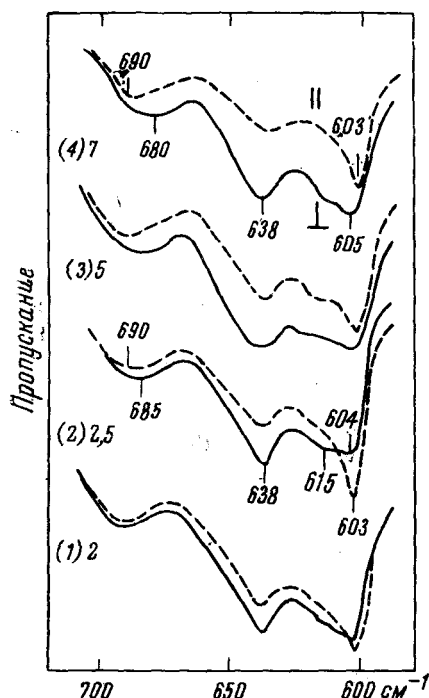


Рис. 9. Зависимость дихроизма полос  $603$  и  $640\text{ см}^{-1}$  изотактического поливинилхлорида от растяжения образца

конфигураций, находящихся в стабильной конформации; отношение интенсивности полос поглощения  $615/693\text{ см}^{-1}$  и  $683/638\text{ см}^{-1}$  соответственно определяет отношение стабильной к нестабильной конформации в синдиотактической и изотактической частях полимера. Однако к таким измерениям следует относиться весьма осторожно. Во-первых, вследствие трудностей, на которые указывалось выше, отнесение употребляемых для таких измерений полос поглощения не вполне однозначно. Так, например, не ясно, почему при нагревании образца поливинилхлорида до  $180^\circ$  интенсивность полос погло-

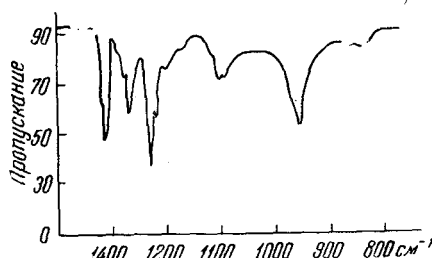


Рис. 10. ИК спектр поливинилхлорида

щения, отвечающих нестабильному поворотному изомеру, уменьшается, в то время как обычно при этих условиях количество нестабильных поворотных изомеров растет. С другой стороны, из-за сильного перекрытия полос поглощения количественные измерения не точны. Несколько лучшие результаты могут быть получены при исследовании интенсивностей этих полос поглощения в растворах поливинилхлорида.

На рис. 10 представлен ИК спектр поливинилхлорида<sup>58</sup> в области  $1600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . Авторами были исследованы изменения коэффициентов поглощения ряда полос в зависимости от плотности образца, т. е. его кристалличности. Плотность исследованных образцов менялась от 1,3887 до 1,4022. Отношение интенсивностей полос  $1428$ ,  $1254$ ,  $1226$  и  $963\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы поглощения  $2920\text{ см}^{-1}$  линейно увеличивалось с ростом степени кристалличности образца. Менее заметно увеличивалось это отношение для полос  $1434$ ,  $1355$  и  $831\text{ см}^{-1}$ . В настоящее время разные авторы<sup>58, 66</sup> относят эти полосы не однозначно. Независимо от отнесения эти полосы чувствительны к трехмерному порядку в полимере. Следует отметить, что знак дихроизма полос  $963$  и  $1254\text{ см}^{-1}$  зависит (так же, как и для полосы  $603\text{ см}^{-1}$ ) от степени растяжения образца.

*Поливинилиденфторид ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ )<sub>n</sub>*

В работе<sup>67</sup> были изучены ИК спектры поливинилиденфторида в кристаллическом и аморфном состояниях. Было показано, что в спектре пленок этого полимера, приготовленных из раствора диметилсульфоксида, наблюдаются полосы поглощения 1075, 980, 855, 798 и 762  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы уменьшаются в интенсивности или исчезают при нагревании образцов выше 165°, что соответствует температуре плавления полимера. Охлаждение образца до комнатной температуры приводит к восстановлению указанных полос поглощения. Аналогично ведут себя и слабые полосы в области 3700, 3620 и 3380  $\text{см}^{-1}$ . Все перечисленные полосы могут быть отнесены к кристаллическим, поскольку они характеризуют межмолекулярную упорядоченность цепей полимеров. К аморфной полосе поглощения можно отнести полосу 740  $\text{см}^{-1}$ , поскольку интенсивность ее увеличивается при плавлении образца.

Более детально исследовался ИК спектр поливинилиденфторида<sup>68</sup> в области 3000—400  $\text{см}^{-1}$ . В этом случае пленки полимера готовили из раствора полимера в кипящем ацетоне. В спектре таких образцов наблюдаются полосы 484, 510, 840, 1073, 1180 и 1235  $\text{см}^{-1}$ , которые исчезают при нагревании полимера на 220°. Эти полосы не наблюдаются и в спектре раствора полимера в ацетоне. Все это позволяет отнести указанные полосы к кристаллическим. Кристаллическая модификация поливинилиденфторида, спектр которой характеризуется полосами 484, 510, 840, 1073, 1180 и 1235  $\text{см}^{-1}$ , и определенной рентгенограммой была отнесена к  $\alpha$ -форме. Полосы 600, 740 и 905  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которых увеличивается при плавлении полимера, отнесены к «аморфным» полосам. Проведенное определение содержания аморфной фазы полимера по этим полосам равно ~50%. Установлено, что при охлаждении до комнатной температуры предварительно нагретой до 220° пленки поливинилиденфторида, в спектре наблюдаются новые резкие полосы 488, 531, 612, 765, 796, 857, 977, 1071, 1152, 1185, 1215 и 1385  $\text{см}^{-1}$ , характерные для кристаллического состояния полимера. Изменение этих полос с температурой, а также рентгенографические исследования позволяют считать, что в этом случае полимер существует в другой кристаллической модификации —  $\beta$ -форме. Изучение спектров ориентированных образцов поливинилиденфторида в ИК поляризованном свете подтверждает существование  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм<sup>69</sup>. Различным кристаллическим формам соответствуют различные конформации полимерной цепи.

Анализ данных, полученных по ИК спектрам поглощения и рентгеноструктурному анализу, показывает<sup>70, 71, 72</sup>, что в  $\alpha$ -конформации молекулярные цепи имеют структуру плоского зигзага, в  $\beta$ -модификации — TG—TG'-конформацию. В работе<sup>72</sup> было предположено существование поливинилиденфторида в третьей конформации. ИК спектры этой конформации отличаются от спектра  $\alpha$ -конформации интенсивностью некоторых полос поглощения. Наиболее сильные различия наблюдаются в области 250—400  $\text{см}^{-1}$ .

*Полиамиды*

Корреляцию между ИК спектрами полиамидов и внутримолекулярной и межмолекулярной упорядоченностью полимера проводили многие авторы<sup>73–78</sup>. В настоящее время надежно установлено<sup>79–83</sup>, что полиамиды, в зависимости от числа  $\text{NH}_2$ -групп между амидными группами или обработки образцов, могут существовать в трех кристаллических модификациях  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , или иметь эти формы одновременно в разных ко-

личественных соотношениях. В то время как  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы имеют моноклинную кристаллическую ячейку, в которой метиленовая цепь имеет форму плоского зигзага, лежащую в одной плоскости с амидной группой,  $\gamma$ -конфигурация имеет гексагональную упаковку (плоскость, проходящая через амидную группу, наклонена к плоскости метиленовой цепи под углом  $\sim 30^\circ$ ). На рис. 11 приведены ИК спектры поликапролактама в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -формах и расплавленного и закаленного образца полиамида. Как видно из рис. 11, моноклинная  $\alpha$ -форма полиамида характеризуется полосами поглощения 575, 692, 930, 960, 1201, 1420, 1470 и  $1477\text{ см}^{-1}$  (I). Кристаллическая форма  $\gamma$  характеризуется полосами 625

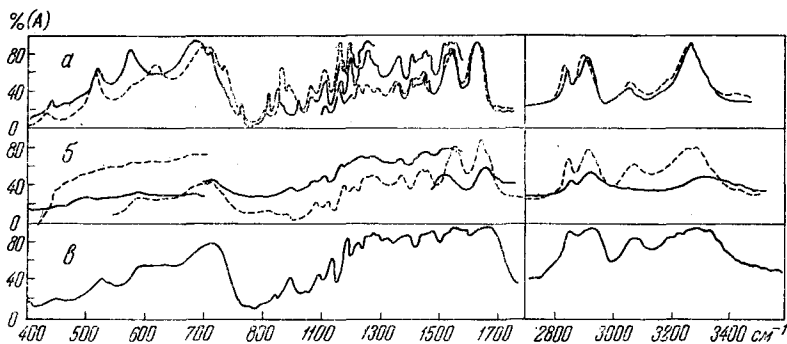


Рис. 11. ИК спектр полиамида: *a* — высококристаллический полимер ( $\alpha + \beta$ -форма); пунктир —  $\gamma$ -форма; *b* — расплавленный полимер ( $245^\circ$ ); пунктир — закаленный, температура съемки  $110^\circ$ ; *v* — закаленный полиамид, температура съемки  $20^\circ$ ; *A* — поглощение, %

и  $711\text{ см}^{-1}$  (II). Полосы 976, 1170, 1440 и  $1460\text{ см}^{-1}$  (III) присутствуют в кристаллической  $\gamma$ -модификации и расплаве полиамида, но уменьшаются или полностью отсутствуют в полимерах, имеющих только  $\alpha$ - или преимущественно  $\alpha$ -модификацию. Полосы 590, 700, 1240 и  $1280\text{ см}^{-1}$  увеличиваются в интенсивности при плавлении образцов (IV). Полосы I группы связываются<sup>75, 76</sup> с конформацией молекулярной цепи, характерной для  $\alpha$ -формы кристаллической ячейки, полосы II группы, вероятно, связаны с межмолекулярной упорядоченностью в  $\gamma$ -форме кристаллов; полосы поглощения III группы связаны с конформацией цепи, при которой метиленовая цепь не лежит в одной плоскости с амидной группой; IV группа полос связывается с появлением при плавлении полиамидов свернутой конформации молекулярных цепей. Следует отметить, что хорошим критерием на присутствие  $\alpha$ - и  $\gamma$ -кристаллических форм является положение полосы<sup>84</sup> амид V, которая в  $\alpha$ -форме расположена в области  $680\text{--}690\text{ см}^{-1}$ , а в  $\gamma$ -форме расположена в области  $711\text{--}730\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 12). В связи с тем, что при обычной температуре в частично кристаллическом полиамиде наблюдаются полосы, характерные как для  $\alpha$ -формы кристаллической ячейки, так и  $\gamma$ -формы, усложняется вопрос об определении степени кристалличности в полиамидах. Наиболее распространено измерение степени кристалличности по полосе<sup>73, 74, 85</sup>  $930\text{ см}^{-1}$ . Такое определение справедливо в том случае, если образец содержит только или преимущественно  $\alpha$ -форму. В этом случае интенсивность полосы  $930\text{ см}^{-1}$  пропорциональна степени кристалличности полимера (см. табл. 1). Во всех остальных случаях измерение кристалличности по полосе  $930\text{ см}^{-1}$  может привести к большим ошибкам. Наиболее удобным, как уже указывалось выше, является измерение степени кри-

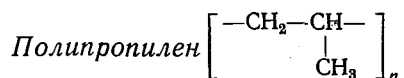
ТАБЛИЦА 1

**Определение кристалличности в полиамиде  
в зависимости от термообработки образца**

| Температура кристаллизации образца, °С | % кристалличности по полюсе 930 $\text{см}^{-1}$ | % кристалличности по плотности | Температура кристаллизации образца, °С | % кристалличности по полюсе 930 $\text{см}^{-1}$ | % кристалличности по плотности |
|--|--|--------------------------------|--|--|--------------------------------|
| —                                      | 23   | 24                             | 132                                    | 29   | 25                             |
| —                                      | 24   | 24                             | 132                                    | 32   | 22                             |
| —                                      | 25   | 27                             | 160                                    | 27   | 20                             |
| —                                      | 24   | 22                             | 160                                    | 30   | 41                             |
| 100                                    | 29   | 29                             | 160                                    | 41   | 41                             |
| 100                                    | 30   | 29                             | 180                                    | 27   | 25                             |
| 100                                    | 30   | 29                             | 180                                    | 42   | 43                             |
| 100                                    | 30   | 29                             | 180                                    | 44   | 44                             |
| 100                                    | 29   | 21                             | 185                                    | 45   | 43                             |
| 100                                    | 25   | 17                             | 185                                    | 45   | 53                             |
| 100                                    | 22   | 17                             | 185                                    | 46   | 51                             |
| 132                                    | 35   | 36                             | 210                                    | 48   | 50                             |
| 132                                    | 35   | 36                             | 210                                    | 46   | 57                             |
| 132                                    | 36   | 36                             | 210                                    | 47   | 57                             |
| 132                                    | 36   | 36                             | 210                                    | 48   | 56                             |
| 132                                    | 28   | 23                             | 210                                    | 51   | 55                             |

талличности по аморфным полосам поглощения. Однако «аморфные» полосы в полиамидах 590, 700, 1240 и 1270  $\text{см}^{-1}$  перекрываются с другими полосами и непригодны для количественных измерений.

Новак и сотр.<sup>86</sup> предложили метод оценки степени кристалличности поли-ε-капролактама по полосам поглощения 930, 1076 и 1118  $\text{см}^{-1}$  (последние две полосы были отнесены к «аморфным»). При этом был обнаружен сложный характер зависимости кристалличности от ориентации. При ориентации закаленных волокон кристалличность увеличивается, при ориентации волокон с большой кристалличностью она уменьшается. Наконец, при степени кристалличности, равной 18—20%, деформация не влияет на содержание кристаллической фазы.



В спектре изотактического полипропилена в области 1200—800  $\text{см}^{-1}$  наблюдается несколько сильных и средних полос поглощения (см. рис. 13). Эти полосы поглощения интересны тем, что их интенсивность сильно зависит от степени микротаكتичности и кристалличности образца, а также от его агрегатного состояния. Так, полосы 841, 997 и 1167  $\text{см}^{-1}$  исчезают при 180° — температуре плавления полипропилена<sup>87–90</sup>. Полосы 841, 973, 997, 1153 и 1167  $\text{см}^{-1}$  исчезают в образцах полипропилена, приготовленного на нестереоспецифических катализаторах<sup>91, 92</sup>. В закаленном образце<sup>93, 94</sup> дифференциальная интенсивность полос 841, 997 и 1167 уменьшается, а полос 973 и 1153  $\text{см}^{-1}$  остается практически неизменной. Полоса поглощения 973  $\text{см}^{-1}$  сохраняется при растворении полипропилена в бензоле, уменьшаясь в интенсивности. Рентгенографические данные показывают, что в закаленном полипропилене помимо амор-

фного гало наблюдается пик  $^{91} 2\theta = 22,2^\circ \text{C}$ , т. е. в закаленном образце частично сохраняется межмолекулярная упорядоченность молекулярных цепей.

Различия в ИК спектрах поглощения различных фракций полипропилена, образцах полипропилена различной степени кристалличности и образцов полипропилена, снятых при  $20$  и  $180^\circ$ , может быть связано с изменением как внутри-, так и межмолекулярного порядка. Поведение полос  $997$ ,  $841$  и  $1167 \text{ см}^{-1}$  при плавлении полимера и его закалке может свидетельствовать о том, что эти полосы поглощения связаны с межмолекулярной упорядоченностью в образцах по-

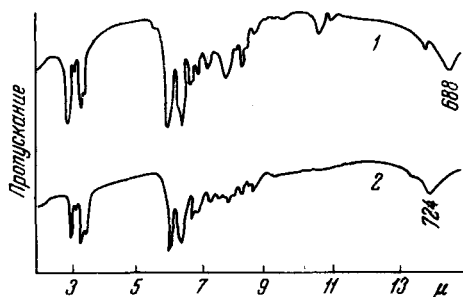


Рис. 12. Положение амида V в  $\alpha$ - (1) и  $\gamma$ - (2) модификациях полиамида

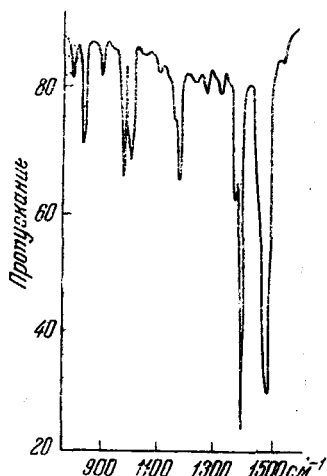


Рис. 13. ИК спектр изотактического кристаллического полипропилена

липропилена. Этот порядок исчезает в расплавленном полипропилене, но частично сохраняется в закаленном образце, хотя по рентгенографическим данным такой образец аморфен. Такое объяснение  $^{96,97}$  согласуется с тем фактом, что интенсивность полосы  $997 \text{ см}^{-1}$  растет пропорционально с увеличением степени кристалличности образца. Полосы  $1153$  и  $973 \text{ см}^{-1}$  могут быть обусловлены внутримолекулярной упорядоченностью в изотактическом полипропилене  $^{93, 94}$ . Как было показано Натта, молекулярные цепи изотактического полипропилена имеют конфигурацию спирали  $3_1$ . Недавно  $^{98}$  был получен спектр комбинационного рассеяния образцов изотактического полипропилена при  $20$  и  $180^\circ$  (см. рис. 14).

Изменения, которые наблюдались в спектре комбинационного рассеяния при плавлении образца, такие же, какие наблюдались в ИК спектре поглощения. Так как элементарная ячейка изотактического полипропилена принадлежит к группе симметрии  $C_{2h}$  и имеет центр инверсии, можно было ожидать, что это приведет к взаимоисключению частот в спектре комбинационного рассеяния и ИК спектре поглощения. Поскольку эти спектры при  $20^\circ$  совпадают, можно предположить, что спектр полипропилена в основном определяется строением одной цепи.

Таким образом, полосы поглощения  $997$ ,  $841$  и  $1167 \text{ см}^{-1}$  могут быть связаны или с межмолекулярной упорядоченностью цепей полипропилена или с внутримолекулярной упорядоченностью в цепях на больших участках. Полосы же  $974$  и  $1153 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, связаны с ближним внутримолекулярным порядком. В связи с этим открывается возможность измерения  $^{93, 94, 99}$  относительной «микротаكتичности» образцов полипропилена по интенсивности полосы  $974 \text{ см}^{-1}$  и межмолекулярной упорядоченности молекулярных цепей по полосе  $997 \text{ см}^{-1}$ . В работе  $^{100}$  был предложен метод оценки степени изотактичности полипропилена по асиммет-

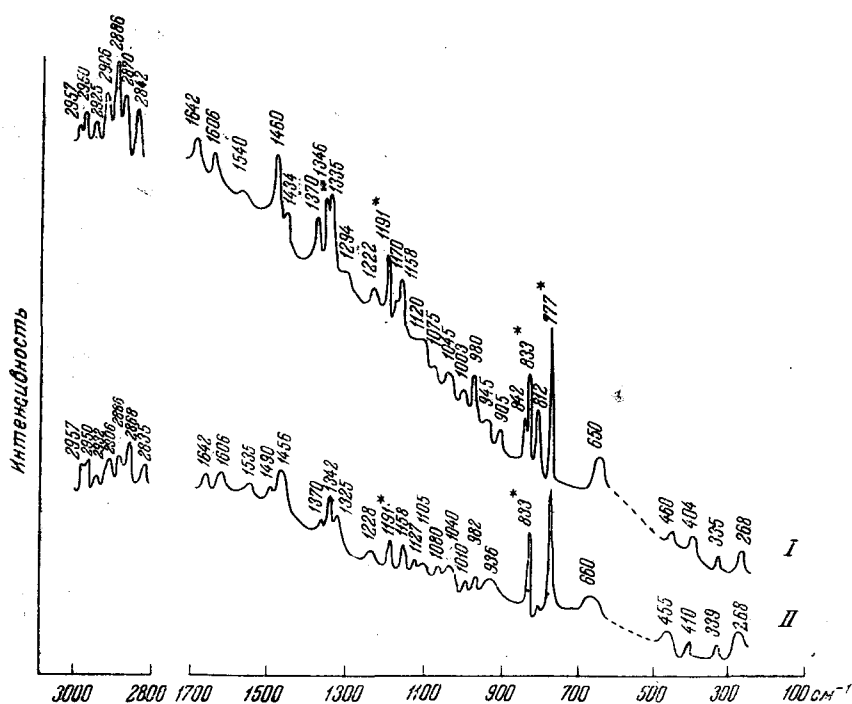


Рис. 14. Спектр комбинационного рассеяния изотактического полипропилена: I — кристаллический, II — расплавленный

рии полосы  $974\text{ см}^{-1}$ . Для калибровки метода использовались соответствующие фракции полимера и их механические смеси. Было показано, что процент изотактичности, определенный по этому методу, хорошо совпадает со степенью кристалличности этого же образца, измеренной по полосе  $997\text{ см}^{-1}$  при средних значениях изотактичности и сильно отличается для ее крайних положений.

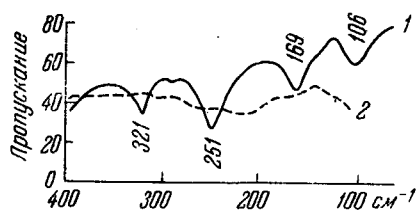


Рис. 15. ИК спектр полипропилена: I — изотактический кристаллический; 2 — атактический

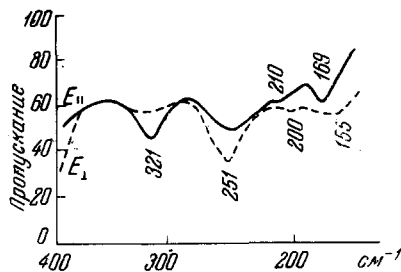


Рис. 16. ИК спектр изотактического полипропилена в поляризованном свете

На рис. 15 приведен спектр  $^{101}$  изотактического и атактического полипропилена в области  $410\text{--}100\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 15 и 16 в то время как в спектре изотактического полимера наблюдаются хорошо разделенные полосы поглощения  $321$ ,  $251$ ,  $210$ ,  $200$ ,  $169$  и  $155\text{ см}^{-1}$ , атактический полимер имеет диффузный спектр поглощения. Точного отнесения этих полос к определенному типу колебаний нет. Учитывая знак дихроизма, полагают что полосы  $398$ ,  $251$ ,  $200$  и  $155\text{ см}^{-1}$  относятся к A типу колебаний, и полосы  $321$ ,  $210$ ,  $169\text{ см}^{-1}$  к типу E ( $2\pi/3$ ) (рис. 16). Можно пред-

положить, что эти полосы связаны со скелетными деформационными колебаниями или отвечают частотам внутреннего вращения в полимере.

Натта с сотр.<sup>102, 103</sup> на гомогенных каталитических системах, полученных из соединения ванадия при низких температурах полимеризации ( $-70^\circ$ ) синтезировал синдиотактический полипропилен. Полученный полимер имел довольно низкую кристалличность, что, вероятно, свидетельствует о его большой неоднородности. ИК спектр синдиотактического полипропилена имеет некоторое отличие от спектра изотактического образца<sup>104, 105</sup>. Ряд полос поглощения в спектре синдиотактического полипропилена отсутствует, например,  $997$ ,  $458\text{ см}^{-1}$ , целый ряд полос или смещаются по частоте по сравнению со спектром изотактического образца, или характерны только для этого спектра, например,  $1005$ ,  $970\text{ см}^{-1}$ . Замбелли<sup>104</sup> предложил метод определения степени синдиотактичности образцов полипропилена, используя отношение оптических плотностей полос  $11,53$  и  $2,32$  и  $2,35\mu$ .

$$A = D_{11,53}^{1/2} (D_{2,32} + D_{2,35})$$

где  $A$  — относительный индекс синдиотактичности. Следует отметить, что индекс сильно зависит от температуры в интервале предполагаемого плавления образца<sup>106</sup>. Предполагаемой конформацией для синдиотактического полипропилена является спираль. Однако в работе<sup>107</sup> была получена новая кристаллическая модификация синдиотактического полипропилена. Эта модификация образуется при ориентации закаленного образца синдиотактического полипропилена. При этом молекулярные цепи образуют плоский зигзаг. Новая форма характеризуется полосами поглощения  $1005$ ,  $1130$ ,  $960$  и  $830\text{ см}^{-1}$  с параллельной поляризацией и полосами меньшей интенсивности в области  $1320$  и  $820\text{ см}^{-1}$  с перпендикулярной поляризацией.

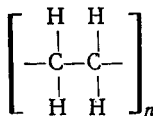
ТАБЛИЦА 2

Отнесение полос поглощения полипропилена

| Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$ |            | Тип колебаний   |
|-------------------------------------|------------|---|
| синдиотактич.                       | изотактич. |   |
| 866                                 | 841        | $\text{CH}_2$ маятниковое (А), $\text{CH}_3$ маятниковое (А), С—С валентное (А) |
| 962                                 | 973        | $\text{CH}_3$ маятниковое (А), $\text{CH}_2$ маятниковое (А), С—С валентное     |
| 977                                 | 997        | С—С валентное (А), $\text{CH}_3$ маятниковое (А), $\text{CH}_2$ маятниковое (А) |
| 1083                                | 1102       | С—С валентное   |
| 1005                                | 1042       |   |
| 1152                                | 1153       | $\text{CH}_3$ веерное   |
| 1157                                | 1167       | $\text{CH}_3$ веерное, С—С валентное (А)  |
| 485                                 | 458        | С—С деформационное  |

Изучение дейтерированных образцов полипропилена позволило связать ряд рассматриваемых полос поглощения с колебаниями соответствующих групп<sup>87, 105</sup> (см. табл. 2).

Полиэтилен



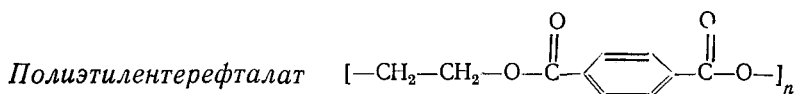
Полиэтилен имеет простой спектр поглощения, который хорошо расшифрован<sup>108–110</sup>. Наибольший интерес представляют полосы поглощения

720, 730, 1308, 1464 и 1473  $\text{см}^{-1}$ , присутствующие в частично закристаллизованном полимере. В аморфном состоянии в ИК спектре наблюдается исчезновение полосы 730  $\text{см}^{-1}$  и увеличение интенсивности полосы 1303  $\text{см}^{-1}$ ; вместо дублета 1464—1473  $\text{см}^{-1}$  появляется одиночная полоса 1460  $\text{см}^{-1}$ .

Теоретически показано<sup>109, 110</sup>, что появление дублетов 720—730  $\text{см}^{-1}$  и 1464—1473  $\text{см}^{-1}$  вызвано резонансным взаимодействием деформационных колебаний (маятниковые и ножничные, соответственно)  $\text{CH}_2$ -групп в кристаллической ячейке, однако полученная в этих работах поляризация расщепленных компонент не совпадала с определенной экспериментально.

В дальнейшем было показано, что характер расщепления и поляризация полос может быть объяснена<sup>111</sup> путем выбора соответствующего потенциала с учетом взаимодействия не только ближайших атомов, но и удаленных H атомов соседних цепей. Полоса 1303  $\text{см}^{-1}$  представляет особый интерес, поскольку она увеличивается при плавлении полиэтилена, что дает возможность количественно определять содержание кристаллической части<sup>112—114</sup> в полимере независимым от рентгеноструктурного анализа методом. Предполагается<sup>112</sup>, что эта полоса характеризует свернутый поворотный изомер, присутствующий в аморфной части полимера. Наличие поворотных изомеров в полиэтилене<sup>115</sup> было также подтверждено исследованием растяжения полимера. Отношение коэффициентов поглощения полос 1460/1303 увеличивается при растяжении полиэтилена на 1000% от первоначальной длины, что связано с переходом свернутого изомера в *транс*-изомер. Переход свернутых изомеров в *транс*-изомеры при растяжении впоследствии был подтвержден измерением энергетических эффектов при растяжении сшитого полиэтилена<sup>116</sup>.

В работах<sup>117, 118</sup> использовались полосы поглощения 1308, 1350 и 1365  $\text{см}^{-1}$  для исследования монокристаллов полиэтилена. Был предложен метод<sup>117</sup>, в принципе позволяющий отделять по изменению интенсивностей этих полос поглощения количество беспорядочной части в полимере от аморфной части полимера, образующейся при укладывании полимера в складчатые кристаллы.



Спектроскопическое изучение этого полимера<sup>119—121</sup> позволяет считать, что наблюдаемые изменения в спектре (см. рис. 17) при переходе из кристаллического в аморфное состояние связано с явлением поворотной изомерии. В табл. 3 приведены частоты полос поглощения, чувствительные к изменению кристаллического состояния<sup>119</sup>.

Было показано, что приведенные в табл. 3 полосы поглощения полностью не исчезают при переходе от кристаллического состояния к аморфному. Спектр поглощения модельного соединения (этилендибензоат) в растворе имел такие же полосы поглощения, как и для полимера в расплаве.

Можно было предполагать, что изменения интенсивности полос полимера, приведенных в табл. 3, связаны с меж- или внутримолекулярным взаимодействием. Как было показано при исследовании модельного соединения (этилен — дибензоат), интенсивность этих полос не меняется при растворении этилендибензоата в  $\text{CCl}_4$  в широком интервале концентраций. С другой стороны, в кристаллическом этилендибензоате полосы



1375 и 1100  $\text{см}^{-1}$  исчезают — «вымораживаются». Все это свидетельствует о том, что полосы, приведенные в табл. 3, не связаны с межмолекулярным взаимодействием, а характеризуют различные конформации <sup>119</sup> полимера.

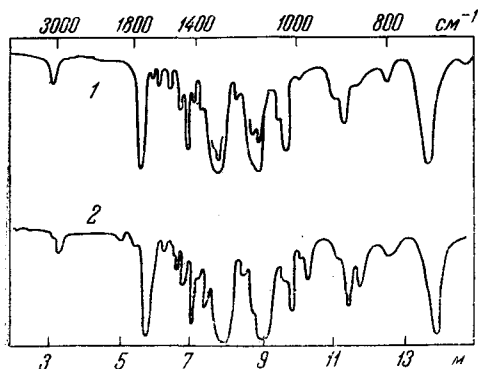


Рис. 17. ИК спектр полиэтилентерефталата в аморфном (1) и кристаллическом (2) состоянии

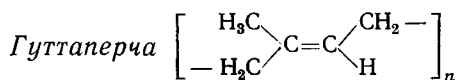
Таким образом, можно считать, что наблюдаемые изменения в спектре полиэтилентерефталата связаны с явлением поворотной изомерии. Как было показано в работе <sup>121</sup>, при растяжении полимера наблюдается изменение интенсивности полос поглощения, приведенных в табл. 3. Интересно отметить, что полосы поглощения, которые наиболее чувствительны к изменению конформации цепи, связаны с нормальными колебаниями, включающими эфирные и этиленовые группы.

В работе <sup>122</sup> исследовалась зависимость положения максимумов поглощения полос, относящихся к колебаниям основной цепи и привесков от величины приложенной нагрузки в полиэтилентерефталате, полиэтилене, поли-ε-капролактаме. Было показано, что под нагрузкой происходит смещение максимумов поглощения полос, связанных с основной цепью в сторону более низких частот, а полосы поглощения, связанных с боковыми цепями, смещаются в сторону больших частот. Эти данные позволяют применить метод ИК спектроскопии для изучения напряжения связей в полимере, подвергнутом растягивающему напряжению и сопоставить механическое напряжение, созданное в образце, с истинным напряжением, действующим на деформированную связь.

ТАБЛИЦА 3

Полосы поглощения, чувствительные к кристаллическому состоянию

| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Изменение интенсивности с увеличением степени кристалличности |
|-----------------------|---|
| 1475                  | увеличивается   |
| 1375                  | уменьшается   |
| 1340                  | увеличивается   |
| 1130                  | увеличивается   |
| 1100                  | уменьшается   |
| 975                   | увеличивается   |



Гуттаперча при 20° может существовать в двух кристаллических модификациях α- и β-. Температура плавления α-гуттаперчи 65°, β-гуттаперчи 56°. Стабильной модификацией является α-гуттаперча, которая может быть получена из раствора полимера; β-гуттаперча получается из нагретой до 70° аморфной гуттаперчи быстрым охлаждением. Согласно рентгенографическим данным <sup>123</sup> кристаллическая ячейка β-гуттаперчи имеет следующие параметры:  $a=7,78 \text{ \AA}$ ;  $b=11,78 \text{ \AA}$ ;  $c=4,72 \text{ \AA}$ . Число изопреновых групп в ячейке равно четырем. Данные о параметрах кристаллической ячейки α-формы более неопределенны. Молекулярный период α-гуттаперчи  $c=8,9 \text{ \AA}$ , он образован двумя изопреновыми группами, а не одной, как это имеет место у β-гуттаперчи, где  $c=4,72 \text{ \AA}$ . Оче-

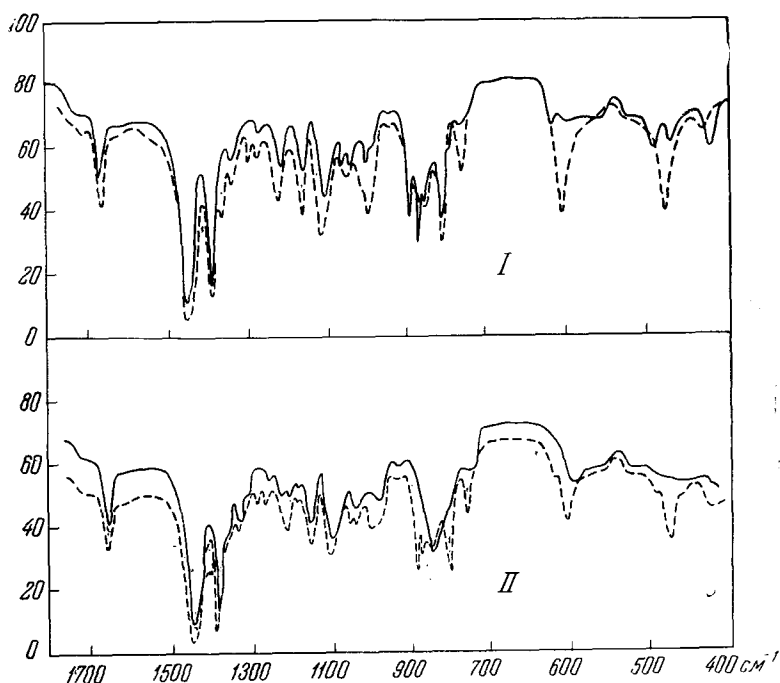


Рис. 18. ИК спектр гуттаперчи: I — сплошная кривая —  $\alpha$ -гуттаперча, пунктир —  $\beta$ -гуттаперча; II — сплошная кривая — расплавленная гуттаперча, пунктир —  $\alpha + \beta$ -гуттаперча

видно,  $\alpha$ - и  $\beta$ -гуттаперча представляют два поворотных изомера. Было показано<sup>124, 125, 126</sup>, что ИК спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм гуттаперчи сильно отличаются в области 1700—400  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 18) по частотам и интенсивностям. Характерными для  $\alpha$ -гуттаперчи являются полосы поглощения 1150, 1100, дублет 1055—1035, 865 и 490 и 470  $\text{см}^{-1}$ . Для  $\beta$ -гуттаперчи характерны полосы поглощения дублет 1290—1270, 1160, 1108, 760, 603 и 475  $\text{см}^{-1}$ . В табл. 4 произведено вероятное отнесение этих полос поглощения. Из сравнения спектра кристаллической гуттаперчи с ИК спектром поглощения расплава  $\alpha$ - и  $\beta$ -гуттаперчи следует, что полосы 1215, 890, 865, 805, 615, 490 и 470  $\text{см}^{-1}$  являются кристаллическими в спектре  $\alpha$ -гуттаперчи. В спектре  $\beta$ -гуттаперчи кристаллическими являются полосы поглощения 1220, 882, 800, 760, 603, 475 и дублет 1290—1270  $\text{см}^{-1}$ . Различие в частотах кристаллических полос  $\alpha$ - и  $\beta$ -гуттаперчи связано с различным строением

ТАБЛИЦА 4

Отнесение кристаллических полос поглощения в гуттаперче

| $\alpha$ -Гуттаперча $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | $\beta$ -Гуттаперча $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Отнесение   |
|---|--|---|
|   | 1290   | $\gamma_w(\text{CH}_2)$ , $\gamma_t(\text{CH}_2)$   |
|   | 1270   |   |
| 1215  | 1220   | $\nu(\text{C}-\text{C})$ , $\gamma_r(\text{CH}_3)$  |
| 1150  | 1160   |   |
| 1100  | 1108   |   |
| 1055  |  |   |
| 1035  |  | $\gamma_r(\text{CH}_2)$   |
|   | 882  |   |
| 890   | 760  |   |
| 865   | 800  |   |
| 805   |  | $\text{C}-\text{CH}_3$ , $\text{C}-\text{C}-\text{C}$<br>$\text{C}=\text{C}$ деформационное |
| 490   | 603  |   |
| 475   | 475  |   |
| 420   | 425  |   |

их элементарных ячеек, которые построены из цепей, имеющих различную конфигурацию. Вероятнее всего эти колебания возникают в результате резонансного межмолекулярного взаимодействия соответствующих коле-

баний. Это утверждение с определенностью можно отнести к дублетам 1055—1035 в спектре  $\alpha$ -гуттаперчи и дублету 1290—1270  $\text{см}^{-1}$  — в спектре поглощения  $\beta$ -гуттаперчи. В поляризованном излучении полосы поглощения этих дублетов имеют противоположную поляризацию, в расплаве вместо дублета 1055—1035 и 1290—1270  $\text{см}^{-1}$  появляются соответственно полосы поглощения 1040, 1260  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение в области 400—700  $\text{см}^{-1}$  в расплавленной  $\alpha$ - и  $\beta$ -гуттаперче и ее раствора в  $\text{CS}_2$  имеет диффузный характер<sup>126</sup>. Появление острых отчетливых полос поглощения в этой области при кристаллизации полимера как в  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -форме, вероятно, связано с изменением правил отбора при переходе от аморфной к кристаллической гуттаперче.

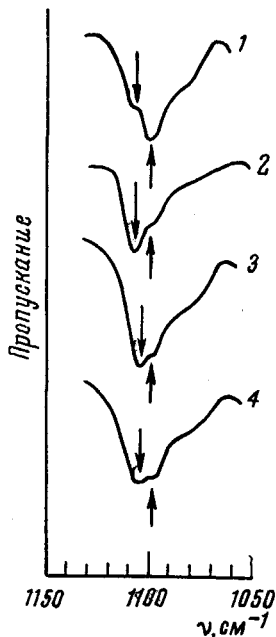


Рис. 19. ИК спектр  $\alpha$ - (1) и  $\beta$ -гуттаперчи (2) при 20°, гуттаперчи, растворенной в  $\text{CS}_2$  (3) и расплавленной гуттаперчи при 70° (4)

лее короткой длиной цепи ( $\alpha$ -форма), в изомер с большей длиной цепи  $\beta$ -формы.  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации гуттаперчи различаются в ИК спектре поглощения не только «кристаллическими» полосами. Представляют интерес полосы 1108  $\text{см}^{-1}$  в  $\alpha$ -гуттаперче и 1100  $\text{см}^{-1}$  в  $\beta$ -гуттаперче. Эти полосы, вероятно, относятся  $\nu(\text{C}-\text{C})$  колебаниям. Полоса 1100  $\text{см}^{-1}$  характеризует  $\alpha$ -конформацию цепи, а близкая к ней полоса поглощения 1108  $\text{см}^{-1}$  —  $\beta$ -конформацию. На рис. 19 приведены ИК спектры в области 1000—1100  $\text{см}^{-1}$   $\alpha$ - и  $\beta$ -гуттаперчи, растворенной в  $\text{CS}_2$  и расплавленной гуттаперчи. В спектре кристаллической  $\alpha$ -гуттаперчи помимо основной полосы 1100  $\text{см}^{-1}$  наблюдается слабая полоса 1108  $\text{см}^{-1}$ , это указывает на то, что помимо цепей, находящихся в  $\alpha$ -конформации, в полимере присутствуют участки молекулярных цепей, имеющих  $\beta$ -конформацию. В спектре кристаллической  $\beta$ -гуттаперчи наблюдается слабая полоса  $\alpha$ -конформации. В спектре гуттаперчи, растворенной в  $\text{CS}_2$ , и расплавленной гуттаперчи также можно различить две полосы поглощения, отвечающие  $\alpha$ - и  $\beta$ -конформации цепи. Присутствие в спектре гуттаперчи полос, характеризующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -конформацию, позволило оценить содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -конформаций<sup>126</sup> в образцах кристаллической гуттаперчи при 20°. Было показано, что в кристаллической  $\alpha$ -гуттаперче присутствует 60% цепей, находящихся в  $\beta$ -конформации, и 40% — в  $\beta$ -конформации. В кристаллической  $\beta$ -гуттаперче присутствует 60% цепей, находящихся в  $\beta$ -конформации, и 40% цепей, находящихся в  $\alpha$ -конформации.



Этот полимер может существовать в двух кристаллических модификациях <sup>128-130</sup>. Модификация I существует до  $\sim 50^\circ$ . В интервале температур  $50-70^\circ$  сосуществуют две модификации. Выше  $70^\circ$  существует модификация II, которая при повышении температуры постепенно плавится, при  $130^\circ$  полимер находится в аморфном состоянии. ИК спектр этого полимера (см. рис. 20) характеризуется «кристаллическими» полосами поглощения  $445$ ,  $772$ ,  $1121$ ,  $1235$  и  $1051 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых убывает с повышением температуры и «аморфными» полосами  $1350$  и  $1308 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых растет с повышением температуры <sup>128</sup>.

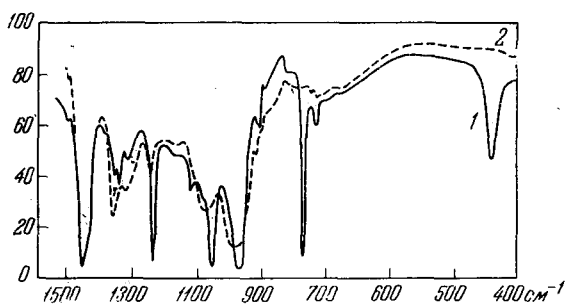


Рис. 20. ИК спектр 1,4-транс-полибутадиена: 1 — кристаллический, 2 — аморфный

На рис. 21 приведена зависимость оптической плотности кристаллических и аморфных полос <sup>130</sup>.

Как видно из рис. 21, оптическая плотность этих полос имеет противоположный ход и связана с переходом модификации I в II и их плавлением. Этот результат согласуется с рентгенографическими исследованиями <sup>130</sup>.

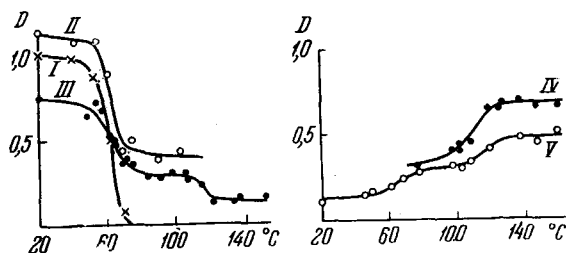


Рис. 21. Изменение оптических плотностей кристаллических полос 1,4-транс-полибутадиена  $770$  (I),  $1051$  (II),  $1235$  (III)  $\text{см}^{-1}$  и аморфных полос  $1308$  (IV) и  $1353$  (V)  $\text{см}^{-1}$  с температурой

«Кристаллические» полосы поглощения 1,4-трансполібутадиена можно разбить на две группы. Полосы поглощения  $445$ ,  $770$ ,  $1121 \text{ см}^{-1}$  полностью исчезают при плавлении полимера и, вероятно, их возникновение при кристаллизации связано с изменением правил отбора. Полосы же  $1235$  и  $1051 \text{ см}^{-1}$  сильно увеличиваются при кристаллизации, однако полностью не исчезают в расплаве. Возможно, эти полосы можно связать с сохранением в расплаве поворотного изомера, характерного для кристаллического состояния полимера. Особый интерес представляют поло-

сы поглощения 1308 и 1353  $\text{см}^{-1}$ . В полиэтилене полосы 1353 и 1303  $\text{см}^{-1}$  были отнесены к колебанию  $\gamma_w(\text{CH}_2)$  в аморфной части полимера<sup>18, 113</sup>. Вероятно в 1,4-*транс*-полибутадиене они могут быть отнесены к этому типу колебаний. Эти полосы поглощения использовались для количественного определения кристаллической части в неориентированном образце.

В работе<sup>131</sup> по изменению интенсивности и дихроизма полос 1308 и 1235, 1051, 772 и 445  $\text{см}^{-1}$  исследовался процесс ориентации 1,4-*транс*-полибутадиена. Было показано, что в процессе ориентации количество кристаллической части в полимере увеличивается, и при степенях ориентации ~450% кристаллическая часть полностью ориентируется вдоль оси растяжения. Вычисление угла ориентации между направлением дипольного момента и осью молекулы для  $\delta(\text{CH}_2)$  колебания показало, что в кристаллической части модификации I 1,4-*транс*-полибутадиена молекулярные цепи имеют не плоскую *транс*-конформацию, а несколько свернутую.

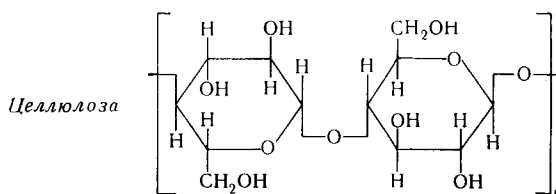
ТАБЛИЦА 5

Отнесение кристаллических и аморфных полос в спектре 1,4-*транс*-полибутадиена

| При 20 °, кристаллический |               |                                 |                    |                                | При 150 °, аморфн.    |               |
|---------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------|
| $\nu, \text{см}^{-1}$     | интенсивность | $R = D_{\parallel} / D_{\perp}$ | $\alpha$ , градусы | отнесение                      | $\nu, \text{см}^{-1}$ | интенсивность |
| 1350                      | ср.           | ?                               | —                  | (CH <sub>2</sub> ) аморфная    | 1354                  | ср.           |
| 1340                      | ср.           | ?                               | —                  | (CH <sub>2</sub> ) кристал.    | —                     | —             |
| 1308                      | сл.           | ?                               | —                  | (CH <sub>2</sub> ) аморфная    | 1313                  | ср.           |
| 1235*                     | с.            | 10,72                           | 0—23               | (CH <sub>2</sub> ) кристаллич. | 1243                  | сл.           |
| 1121                      | сл.           | ?                               | —                  | Кристаллич.                    | —                     | —             |
| 1051*                     | с.            | 3,53                            | 31—37              | Кристаллич.                    | 1063                  | ср.           |
| 772*                      | с.            | ?                               | —                  | (CH <sub>2</sub> ) кристаллич. | —                     | —             |
| 445*                      | с.            | 0,65                            | 62—61              | Кристаллич.                    | —                     | —             |

\* Частоты полос различаются 2  $\text{см}^{-1}$  при  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$ . Интенсивность: ср. — средняя, сл. — слабая, с — сильная, ? — знак поляризации трудно определить.  $\alpha$  — угол между направлением дипольного момента и направлением ориентации.

В заключение приведем отнесение кристаллических и аморфных полос в этом полимере, приведенное в работе<sup>131</sup> (см. табл. 5).



Согласно распространенному представлению, основанному на данных физических методов исследования, надмолекулярная структура целлюлозы включает высоко упорядоченные участки цепей (кристаллические) и менее упорядоченные (аморфные). Следует отметить, что существование строгого трехмерного порядка цепей в этом полимере вызывает возражение некоторых исследователей<sup>132</sup>. Более подробно этот вопрос освещен в монографии<sup>133</sup>.

Рентгенографические исследования показывают, что целлюлоза может существовать в различных кристаллических модификациях (I, II, III и IV). Расположение атомов в кристаллографических ячейках однозначно не установлено, и в этой связи существенны те сведения, которые могут быть получены при изучении расположения групп атомов методом ИК поляризованного света.

Первые спектроскопические исследования целлюлозы показали, что гидроксильные группы в ней включены в водородную связь<sup>134, 135</sup>. Этот вывод был сделан на основании исследования первого обертона колебания ОН. Было показано<sup>135</sup>, что реакция нитрования целлюлозы сопровождается высвобождением гидроксильных групп от водородной связи. Смещение полосы  $2\nu(\text{OH})$  в спектре целлюлозы II в сторону больших частот по сравнению с целлюлозой I объяснялось ослаблением водородных связей в целлюлозе II. Проведенное недавно спектроскопическое исследование низкозамещенных образцов метилцеллюлозы позволяет считать, что с увеличением степени метилирования происходит уменьшение числа гидроксильных групп, включенных в более сильную водородную связь<sup>136</sup>.

Рентгенографические данные позволяют полагать, что в элементарной кристаллографической ячейке целлюлозы существуют различные типы водородных связей. Это может быть установлено исследованием полосы ОН в ИК спектрах.

В спектре высококристаллической целлюлозы I (*valonia ventricosa*) полоса ОН, характеризующая водородную связь, имеет пять пиков<sup>137</sup>. Интересные результаты были получены при исследовании дейтерированных образцов целлюлоз. Метод дейтерообмена позволяет наблюдать поглощение ассоциированных групп ОН, находящихся только в кристаллической части полимера, поскольку дейтерирование на первой стадии реакции не затрагивает кристаллиты. Этим методом было установлено<sup>138</sup>, что кристаллическая часть целлюлозы II имеет четыре пика ОН при 3484, 3444, 3322 и 3163  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие водородную связь (см. рис. 22).

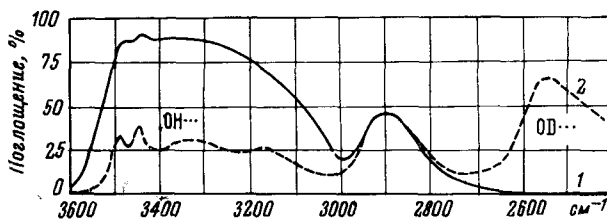


Рис. 22. Вискозная пленка до дейтерирования (1), после дейтерирования в течение 4 часов (2)

При тех же частотах наблюдали полосы поглощения ОН в кристаллических модельных соединениях — целлотетрозе и целлопентозе. Было показано<sup>136</sup>, что частота пиков ОН целлюлозы II понижается при дейтерировании на одну и ту же величину. Все это позволило авторам считать, что в кристаллической части целлюлозы II существуют различные типы водородных связей. Следует, однако, подчеркнуть, что нужно очень осторожно подходить к установлению связи между числом пиков валентных колебаний ОН и NH и числом типов водородных связей, так как отдельные пики могут быть обусловлены и другими факторами<sup>138-140</sup>.

Однозначно установлено<sup>140, 141</sup>, что в кристаллических участках целлюлозы I, II, III и IV все гидроксильные группы включены в водородную связь, поскольку в спектре не наблюдалось полосы ОН, характерной для невозбужденного гидроксильного радикала.

Замещение ОН на OD в аморфной части образцов целлюлозы позволило детально исследовать вид полосы поглощения ОН кристаллической части целлюлозы I, II, III и IV. Было показано<sup>142</sup>, что спектры (в области 3100—3600  $\text{см}^{-1}$ ) всех четырех модификаций целлюлозы различны. Однако другие авторы<sup>143</sup> пришли к выводу, что все кристаллические формы могут быть представлены только двумя типами спектров (область 400—3700  $\text{см}^{-1}$ ).

Различие в спектрах объясняется поворотной изомерией  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группы <sup>143</sup>, причем в отличие от работы <sup>144</sup> принимается, что в целлюлозе существуют только два поворотных изомера.

Интересные результаты были получены при изучении дейтерированных ориентированных образцов целлюлозы в ИК поляризованном свете <sup>145, 146</sup>. На рис. 23 и 24 приведены полосы OH и OD, наблюдаемые в поляризованном свете.

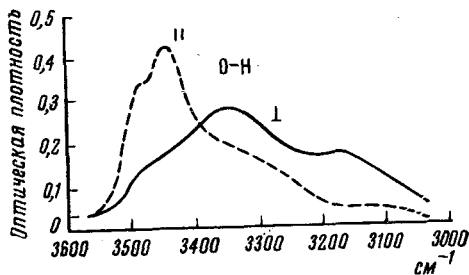


Рис. 23. Дихроизм кристаллических участков целлюлозы II в области OH-колебаний

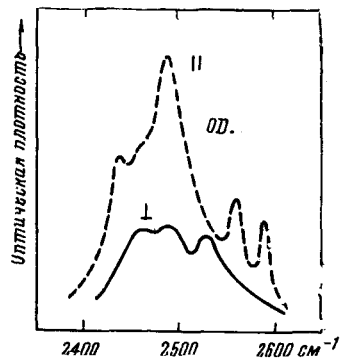


Рис. 24. Дихроизм кристаллических участков в области OD-колебаний

Как видно, параллельная составляющая имеет более высокую интенсивность, чем перпендикулярная. Это позволяет считать, что в кристаллах целлюлозы большее число связей OH расположено параллельно, а не по нормали к направлению цепи. Было высказано предположение, что часть гидроксильных включена во внутримолекулярную водородную связь, существующую между  $\text{O}_3$  одного звена и  $\text{O}_5$  другого, и между  $\text{O}_5$  и  $\text{O}_6$ , которые также принадлежат к разным звеньям <sup>146</sup>. На существование в целлюлозе внутримолекулярных водородных связей наряду с межмолекулярными указывается также в работе <sup>147</sup>.

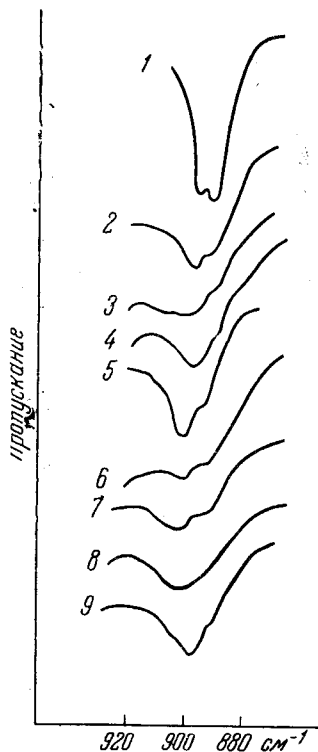
Метод ИК спектроскопии применяется для оценки кристалличности целлюлозы и перехода целлюлозы I в целлюлозу II. Как уже отмечалось, реакция дейтериеобмена целлюлозы протекает в аморфной части полимера, практически не затрагивая кристаллическую. Это обстоятельство позволяет по относительным интенсивностям полос OH и OD-групп оценивать содержание в целлюлозе кристаллической и аморфной части <sup>148</sup>.

Было установлено, что интенсивности полос 900 и  $1430\text{ см}^{-1}$  чувствительны к структурным изменениям целлюлозы <sup>149-151</sup>. Так показано, что интенсивность этих полос зависит от степени кристалличности образцов <sup>149</sup>. При размоле образца интенсивность полосы  $1430\text{ см}^{-1}$  уменьшалась, и одновременно увеличивалась интенсивность полосы  $900\text{ см}^{-1}$ . Это позволило считать полосу  $1430\text{ см}^{-1}$  «кристаллической», а полосу  $900\text{ см}^{-1}$  «аморфной». По отношению интенсивностей полос 1430 и  $900\text{ см}^{-1}$  определяется степень кристалличности целлюлозных материалов. Другие авторы обнаружили, что интенсивность указанных полос изменяется при переходе целлюлозы I в целлюлозу II (при мерсеризации), и на этом основании предложили спектроскопический метод определения этого перехода <sup>150</sup>. Отмечено также то обстоятельство <sup>151</sup>, что интенсивность полос 900 и  $1430\text{ см}^{-1}$  меняется как от степени кристалличности образца, так и от глубины перехода целлюлозы I в целлюлозу II. Приведенные данные показывают, что определение степени кристалличности целлюлозы по полосам 900 и  $1430\text{ см}^{-1}$ , как и оценка процесса мерсеризации по

этим полосам требуют дальнейшего изучения. В связи с этим следует указать на работу <sup>152</sup>, где было показано, что полоса  $900\text{ см}^{-1}$  в различных образцах целлюлозы является сложной и состоит по крайней мере из двух компонентов (см. рис. 25). Различие в положении и интенсивности компонентов полосы в области  $900\text{ см}^{-1}$  в различных образцах целлюлозы может быть связано с поворотной изомеризацией. К структурному переходу I→II чувствительна также <sup>143</sup> полоса  $560\text{ см}^{-1}$ .

Недавно были опубликованы работы <sup>153</sup>, в которых предлагается оценивать кристалличность целлюлозы I и II по величине отношения интенсивностей полос  $1372$  и  $2900\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1372\text{ см}^{-1}$  считается полосой кристалличности в спектрах целлюлозы I и II, а полоса  $2900\text{ см}^{-1}$  используется как внутренний стандарт. Отношение интенсивностей указанных полос коррелирует со степенью кристалличности полимера, определенной по рентгенографическим данным, плотности и по сорбции влаги. В работе отмечается, что эта корреляция имеет одинаковый вид для целлюлозы I и II и для целлюлозы, обработанной щелочью, что не имеет места при использовании отношения интенсивностей полос  $1430$  и  $900\text{ см}^{-1}$ .

Рис. 25. 1 — кристаллическая целлобиоза, 2 — аморфная целлобиоза, 3 — хлопок нативный, 4 — хлопок мерсеризованный, 5 — хлопок, активизированный этилендиамином. Древесные сульфитные целлюлозы, предназначенные для химической переработки: 6 — американская, 7 — японская, 8 — приозерского комбината, 9 — она же мерсеризованная



Следует указать на недостаточно хорошую корреляцию между  $a_{1372}/a_{2900}$  и кристалличностью целлюлозы, определенной другими физическими методами <sup>153</sup>. Перекрывание полосы поглощения  $1372\text{ см}^{-1}$  с близлежащими полосами, а также трудность учета фона являются теми причинами, которые не позволяют с достаточной точностью судить о структурных изменениях в целлюлозе по отношению  $a_{1372}/a_{2900}$ .

В работе <sup>154</sup> предложен способ характеристики глубины мерсеризации целлюлозы по ИК спектрам с помощью отношения оптических плотностей полос при  $1375$  и  $1325\text{ см}^{-1}$ . Чувствительность этого отношения к мерсеризации установлена путем сопоставления спектроскопических данных с рентгенографическими.

В настоящем обзоре приведены работы, относящиеся к исследованию структуры целлюлозы. Данные по спектроскопическому исследованию целлюлозных материалов (окисление целлюлозы и ее эфиров, изучение замещенных целлюлоз и т. д.) можно найти в ряде работ <sup>155-157</sup>.

### Полипептиды

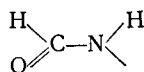
Интерес к этому классу полимеров объясняется прежде всего тем, что полипептиды являются одними из ближайших аналогов белков. В связи с этим и применение метода ИК спектроскопии к изучению этого



класса соединений связан с моделированием процессов, протекающих в белковых молекулах в соответствующих условиях. В настоящем обзоре мы ограничимся кратким изложением возможностей метода ИК спектроскопии для исследования вторичной структуры полипептидов.

Молекулярные цепи в полипептидах в основном находятся в одной из трех конформаций:  $\alpha$ -спирали,  $\beta$ -конформации или клубке<sup>158-160</sup>. По данным рентгенографического анализа в одном витке  $\alpha$ -спирали расположены 3,6 аминокислотных остатка. Период идентичности вдоль оси спирали равен 27 Å. Высота одного витка спирали 1,5 Å. Внутримолекулярная водородная связь соединяет 1 и 3 аминокислотный остаток.  $\beta$ -Конформация характеризуется почти полностью вытянутой полипептидной цепью. Наибольшее насыщение межмолекулярными водородными связями наступает в том случае, когда две полипептидные цепи располагаются антипараллельно друг другу. Вследствие стерического взаимодействия  $\beta$ -углеродных атомов пептидные группы выходят из плоскости углеродной цепочки, и полипептидные цепи образуют так называемые складчатые слои с параллельным и антипараллельным расположением цепей. В случае складчатого слоя с параллельным расположением цепей период идентичности вдоль цепи равен 6,5 Å. Период между цепями 4,7 Å. Складчатый слой с антипараллельным расположением цепей имеет период вдоль цепи 7,0 Å и период между цепями 10 Å.

Существование клубковой конформации в полипептидных цепях в соответствующих растворителях было установлено измерением вязкости и методом оптического вращения. Несколько полипептидов было получено в клубковой конформации в пленках, например, натриевая соль полиглутаминовой кислоты и поли-S-карбоксиметил-L-цистеин<sup>161-162</sup>. Для исследования вторичной структуры полипептидных цепей наиболее широко применяют методы оптического вращения, рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии. Исследование оптического вращения полипептидов позволяет судить о наличии спиральной конформации полипептидной цепи в любом растворителе, однако этот метод не дает информации о других упорядоченных конформациях полипептидов без специальных предположений. Рентгенографический метод позволяет довольно однозначно судить о различиях конформации полипептидной цепи, однако этот метод слишком громоздок и затруднителен для повседневного использования. Метод ИК спектроскопии начали применять к исследованию строения полипептидов в конце 40-х — начале 50-х годов. Была использована эмпирическая зависимость между конформацией полипептидной цепи и положением и дихроизмом полос пептидной группы



Было показано<sup>160, 163</sup>, что практически во всех полипептидах, исключая полипролин<sup>158</sup>, пептидная группа находится в плоской *транс*-конформации. Эта группа имеет следующие характеристические полосы поглощения<sup>164-167</sup>: 1650 (амид I) 1550 (амид II); 1300—1250 (амид III); 627 (амид IV); 720 (амид V); 600 (амид VI); 200 (амид VII). Наиболее часто для структурных исследований используются полосы поглощения амид I и амид II. 80% потенциальной энергии амид I связано с валентным колебанием C=O-групп, 10% с CN и 10% с деформационным колебанием NH-групп. Изменение дипольного момента этого колебания направлено приблизительно по направлению C=O-связи. Колебание амид II на 60% связано с деформационным колебанием NH и на 40% с колебанием CN. Изменение дипольного момента этого колебания направлено перпендикулярно NH-связи. В первом приближении колебания амид I и

амид II локализованы в амидной группе и тем самым не зависят от химического строения полипептида <sup>167, 168</sup>.

Положение и поляризация полос амид I, амид II, а также полосы валентного колебания колебаний NH для различных конформаций полипептидов <sup>169</sup> приведены табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

| Колебание     | $\alpha$ -спираль | Дихроизм    | $\beta$ -форма | Дихроизм    | Клубок    |
|---------------|-------------------|-------------|----------------|-------------|-----------|
| N—H валентное | 3290—3330         | $\parallel$ | 3280—3300      | $\perp$     | 3400      |
| Амид I        | 1650—1660         | $\parallel$ | 1630           | $\perp$     | 1660—1700 |
| Амид II       | 1540—1550         | $\perp$     | 1520—1530      | $\parallel$ | <1520?    |

Недавно было предложено объяснение наблюдающемуся различию положения и поляризации полос поглощения амид I и амид II в зависимости от конформации полипептидной цепи <sup>170, 171</sup>. Расчет дихроизма и положения частот амид I и амид II в различных конформациях в этих работах производился с учетом влияния взаимодействия колебаний амид I и амид II в соседних амидных группах вдоль цепи и между цепями (см. табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

| Конформация полипептидной цепи                            | Отнесение колебания ( $\delta$ , $\delta'$ ) | Амид I          |                 | Амид II         |                 |
|---|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|   |  | вычисл. частота | наблюд. частота | вычисл. частота | наблюд. частота |
| Клубок  | $\nu_0$                                      | 1658            | 1655            | 1535            | 1535            |
| Спираль   | $\nu_0 \parallel$                            | 1650            | 1650<br>сильн.  | 1516            | 1516 слабая     |
|   | $\nu_{\perp} (2\pi/n)$                       | 1647            | 1652 ср.        | 1546            | 1546 сильн.     |
| Складчато-слоистый слой с параллельной укладкой цепей     | $\nu_{\parallel} (0, 0)$                     | 1648            | 1645 сл.        | 1530            | 1530 сильн.     |
|   | $\nu_{\perp} (\pi, 0)$                       | 1632            | 1630<br>сильн.  | 1550            | 1550 слабая     |
| Складчато-слоистый слой с антипараллельной укладкой цепей | $\nu_{\parallel} (0, 0)$                     | 1685            | 1685 сл.        | 1530            | 1530 сильн.     |
|   | $\nu_{\perp} (\pi, 0)$                       | 1632            | 1632<br>сильн.  | 1540            | —               |
|   | $\nu_{\perp} (\pi, \pi)$                     | 1668            |                 | 1550            | —               |

В табл. 7 приведены рассчитанные таким образом дихроизм и положение этих частот, где символы ( $\delta$  и  $\delta'$ ) соответственно определяют фазу колебания в соседней амидной группе вдоль цепи ( $\delta$ ) и между цепями ( $\delta'$ ).

Расчет <sup>170, 171</sup> хорошо качественно объясняет зависимость положения амида I и амида II от конформации полипептидной цепи, однако численные значения частот, определяемых таким методом, не всегда верны. Это, в основном, связано с выбором невозмущенных колебаний амида I и амида II.

Так, Крим <sup>172, 173</sup> в отличие от работы <sup>170</sup> считает, что невозмущенному колебанию амид II соответствует частота 1520, а не 1535  $\text{см}^{-1}$ . В работах <sup>174, 175</sup> показано на серии полиамидов, что значение  $\nu_0$  амида I меняется от 1659 до 1653  $\text{см}^{-1}$ , а амида II — от 1540 до 1566  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствуя о том, что на положение этих частот действуют факторы не только связанные с конформацией полипептидной цепи. В связи с этим следует отме-

тить, что и в так называемой клубковой конформации полипептидов могут быть отрезки цепей, находящиеся в различных упорядоченных состояниях. Поэтому вычисленные  $\nu_0$  по ИК спектрам полипептидов, находящихся в клубке, тоже не совсем верно. Наиболее правильно для определения конформаций полипептидных цепей использовать частотную характеристику полос амид I и амид II в сочетании с измерением дихроизма этих полос. В последнее время <sup>176, 177, 178</sup> для определения конформации полипептидных цепей начали использовать частоту амид V, относящуюся к внеплоскостному колебанию NH. Для  $\alpha$ -конформации это колебание расположено в области 610—620  $\text{см}^{-1}$ ,  $\beta$ -конформации в области 700  $\text{см}^{-1}$ , для клубка — 650  $\text{см}^{-1}$ . Однако насколько это колебание локализовано в амидной группе, в настоящее время не совсем ясно, так как положение амида V для различных конформаций полипептидной цепи изучено на небольшом классе полипептидов. Одной из главных особенностей полипептидов является зависимость конформации их полипептидной цепи от характера растворителя. Так поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат имеет  $\alpha$ -спиральную конформацию в растворе хлороформа, но переходит в клубковую конформацию в растворе дихлоруксусной или трифторуксусной кислоты <sup>179</sup>. Применение ИК спектров поглощения для исследования конформации полипептидов в растворе затруднено двумя обстоятельствами: первое заключается в том, что большинство растворителей само поглощает в исследуемой области и для таких растворителей, как дихлоруксусная или трифторуксусная кислота, трудно подобрать условия компенсации. С другой стороны, как уже отмечалось ранее, частотная характеристика амид I и амид II не всегда полно отражает конформацию полипептидной цепи. Измерение же дихроизма полос поглощения амид I и амид II в растворе требует специальной аппаратуры <sup>180, 181</sup>. В настоящее время точно не установлено, какие причины влияют на образование той или иной конформации полипептидов. Большинство авторов связывает конформацию или с молекулярным весом образцов <sup>182—185</sup>, или с типом аминокислотного остатка <sup>186, 187</sup>. В работах <sup>188—190</sup> экспериментально и теоретически показано, что энергетически  $\alpha$ - и  $\beta$ -конформации близки между собой. Поэтому при работе с образцами полипептидов в виде пленок следует учесть, что конформация полипептидной цепи зависит в некоторых случаях от характера растворителя, а также от других условий приготовления образца <sup>183, 184, 189</sup>.

Измерение интенсивностей полос поглощения амида I, амида II и амида V позволяет, в принципе, оценивать количественно наличие  $\alpha$ -,  $\beta$ - и клубковой конформаций в полипептидах. Однако до настоящего времени нет точных данных о значениях коэффициентов поглощения амида I, II и V в различных конформациях. Предварительные данные, полученные Блаутом с сотр. <sup>191, 192</sup>, указывает на то, что коэффициенты поглощения соответствующих амидов одинаковы для разных конформаций. К такому же выводу пришли при изучении ориентации полипептидов <sup>189</sup>.

Некоторые полипептиды в определенных условиях могут существовать в конформации  $\omega$ -спирали <sup>193</sup> спирали  $3_{10}$  <sup>194</sup> или иметь так называемую  $\beta$ -поперечную ( $\beta$ -кросс) конформацию <sup>184, 195—198</sup>. Из этих трех конформаций с помощью ИК спектроскопии хорошо определяется только  $\beta$ -кросс конформация. Спектроскопическим критерием этой конформации является значение частот амида I и амида II, характерного для  $\beta$ -структуры и дихроизма, наблюдающегося в полипептидах, находящихся в  $\alpha$ -спирали. Положение амида I и амида II в спектре полипептидов в этой конформации и их поляризация объясняются особенностями укладки полипептидной цепи в этой конформации. Полипептидные цепи имеют  $\beta$ -вытянутую конформацию, свернутую в виде гармошки, отдельные звенья которой

связаны внутримолекулярными водородными связями. Эта структура напоминает структуру полимерной цепи в монокристалле. Отметим, что, вероятно, наибольшую информацию о строении и конформации полипептидной цепи можно получить при исследовании амида VII ( $200\text{ см}^{-1}$ ), однако данных о его положении в различных конформацию в настоящее время нет, так как стандартную спектральную аппаратуру для этой области спектра начали выпускать недавно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Kelner, *Nature*, **163**, 877 (1949).
2. M. Tobin, *J. Chem. Phys.*, **23**, 891 (1955).
3. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, Там же, **25**, 549 (1956).
4. M. Tobin, M. Carrano, Там же, **25**, 1044 (1956).
5. H. Tadokoro, S. Seki, I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 559 (1955).
6. R. Halford, *J. Chem. Phys.*, **14**, 8 (1946).
7. R. Hornig, Там же, **16**, 1063 (1948).
8. H. Winston, R. Halford, Там же, **17**, 607 (1949).
9. Ю. Я. Готлиб, *Опт. и спектроск.*, **7**, 294 (1959).
10. S. Osamura, T. Kodama, T. Hicashioura, *Macromolec. Chem.*, **53**, 180 (1962).
11. S. Musahashi, H. Yūki, T. Sano, H. Tadokoro, Y. Chatani, *J. Polymer Sci.*, **62**, 979 (1961).
12. K. Fujii, J. Ukida, *Macromolec. Chem.*, **65**, 74 (1963).
13. K. Imai, M. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, **55**, 340 (1961).
14. C. Fuller, *Chem. Revs.*, **26**, 143 (1940).
15. H. Tadokoro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1334 (1959).
16. H. Tadokoro, H. Nagai, S. Seki, I. Nitta, Там же, **34**, 1504 (1961).
17. H. Tadokoro, Там же, **32**, 1252 (1959).
18. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, *J. Polymer Sci.*, **22**, 227 (1956).
19. H. Tadokoro, S. Seki, I. Nitta, Там же, **22**, 563 (1956).
20. T. Simonouchi, S. Tasumi, 11-th Annual Meeting of High Polymer Soc. Nagoya, Japan, May, 1962.
21. S. Krimm, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, **2**, 51 (1960).
22. H. Tadokoro, K. Kožai, S. Seki, I. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **26**, 379 (1957).
23. T. Fox, B. Carret, W. Goode, S. Gratch, J. Kincaid, A. Spell, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1763 (1958).
24. T. Fox, W. Goode, S. Gratch, C. Hugget, J. Kincaid, A. Spell, J. Stroupe, *J. Polymer Sci.*, **31**, 173 (1958).
25. R. Miller, B. Mills, P. Small, A. Turner-Jones, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1323.
26. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, *Высокомол. соед.*, **1**, 1319 (1959).
27. H. Sobue, K. Matsuzaki, S. Nakano, *J. Polymer Sci.*, **2**, 3339 (1964).
28. M. V. Volkenshtein, B. Z. Volchek, Y. Y. Gotlib, V. N. Nikitin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2923 (1964).
29. J. Stroupe, R. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2341 (1958).
30. V. Coiro, P. De Santis, A. Liquori, L. Mazzurella, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 600.
31. Ф. П. Григорьева, Т. Н. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, *Высокомол. соед.*, **A9**, 570 (1967).
32. A. Liquori, O. Anzino, V. Coiro, D. Alagni, P. De Santis, M. Savino, *Nature*, **206**, 358 (1965).
33. U. Bauman, M. Seheiber, K. Tessmar, *Macromolec. Chem.*, **36**, 81 (1959).
34. W. Goode, *J. Polymer Sci.*, **46**, 317 (1960).
35. H. Nagai, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1697 (1963).
36. S. Navriliak, J. Roman, *Macromolek. Chem.*, **7**, 387 (1966).
37. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, *ДАН*, **148**, 624 (1963).
38. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова, *Высокомол. соед.*, **7**, 1235 (1965).
39. П. Седлачек, С. Оикора, Б. Шнейдер, Там же, **B9**, 491 (1967).
40. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. С. Хачатуров, Там же, **5**, 1025 (1963).

41. H. Tadokoro, S. Nozakura, T. Kitawara, Y. Yasuhara, S. Murahushi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 313 (1959).
42. H. Tadokoro, N. Nishiyama, S. Nozakura, S. Murahushi, *J. Polymer Sci.*, **34**, 553 (1959).
43. H. Tadokoro, N. Nishiyama, S. Nozakura, S. Murahushi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 381 (1961).
44. M. Takeda, K. Jimura, A. Yamada, Там же, **32**, 1160 (1961).
45. M. Takeda, K. Jimura, A. Yamada, Y. Imamura, Там же, **33**, 1220 (1960).
46. T. Onishi, S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2320 (1961).
47. G. Natta, *Macromolec. Chem.*, **16**, 213 (1955).
48. C. Bunn, E. Howells, *J. Polymer Sci.*, **18**, 307 (1955).
49. Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, *Высокомол. соед.*, **6**, 647 (1964).
50. P. Bovey, G. Tiers, G. Filipovich, *J. Polymer Sci.*, **38**, 73 (1959).
51. S. Mizushima, T. Shimanouchi, A. Nacamura, S. Tsuchiga, *J. Chem. Phys.*, **26**, 970 (1957).
52. P. Bureich, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 749 (1960).
53. S. Krimm, A. Berens, V. Folt, J. Shipman, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1512.
54. R. Grisenthwhite, R. Hunter, Там же, **1959**, 433.
55. T. Shimanouchi, S. Tsuchiga, S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1365 (1959).
56. A. Kawasasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani, *Polymer*, **2**, 143 (1961).
57. S. Krimm, S. Enomoto, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 669 (1964).
58. M. Takeda, K. Jimura, Там же, **57**, 383 (1962).
59. F. Reding, E. Walter, F. Velch, Там же, **56**, 225 (1962).
60. T. Shimanouchi, M. Tasumi, *J. Chem. Phys.*, **34**, 687 (1961).
61. C. Liang, *New methods of polymer characterization, interscience publ. N.—Y.—London—Sydney*, 1964.
62. G. Natta, P. Corrodini, *J. Polymer Sci.*, **20**, 251 (1956).
63. T. Bovey, C. Tiers, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1826.
64. D. Dockochilova, *J. Polymer Sci., B. Polymer Letters*, **2**, 421 (1964).
65. В. Г. Бойцов, Ю. Я. Готлиб, *Сб. Молекулярная спектроскопия*, **2**, 421 (1964).
66. S. Krimm, C. Liang, *J. Polymer Sci.*, **22**, 95 (1956).
67. I. Wentink, J. Willwerth, J. Phanenf, Там же, **55**, 551 (1961).
68. Н. И. Макаревич, *Ж. прикл. спектр.*, **2**, 341 (1965).
69. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин (в печати).
70. C. Cortili, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 285 (1967).
71. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строганин, М. Л. Мленик, *Высокомол. соед.*, **7**, 933 (1965).
72. C. Cortili, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2217 (1967).
73. J. Nichols, *J. Appl. Phys.*, **25**, 840 (1954).
74. I. Sandeman, A. Keller, *J. Polymer Sci.*, **19**, 401 (1956).
75. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, *ЖТФ*, **27**, 1836 (1957).
76. D. Dockochilova, B. Schneider, J. Sebenda, *Collection*, **27**, 1760 (1962).
77. D. Dockochilova, M. Pivcova, B. Schneider, P. Cefelin, Там же, **28**, 1886 (1963).
78. J. Dechant, C. Ruscher, *Faserforsch. u. Textiltech.*, **16**, 180 (1965).
79. D. Holmes, G. Bunn, D. Smith, *J. Polymer Sci.*, **27**, 159 (1955).
80. Y. Kinoshita, *Macromolec. Chem.*, **33**, 1 (1959).
81. Y. Kinoshita, Там же, **33**, 21 (1959).
82. I. Boncal, *Mater. Sb. Statni. vyzkum Ustav. Mater. Technol.*, **1961** (2) 7, 17.
83. M. Jambrich, V. Murt, *Chemicke zvesti*, **12**, 7 (1958).
84. A. Miyake, *J. Polymer Sci.*, **44**, 223 (1960).
85. Б. З. Волчек, *Физ. тв. тела*, **1**, 803 (1959).
86. И. Н. Новак, В. И. Веттегрень, *Высокомол. соед.*, **7**, 1027 (1965).
87. M. McDonald, I. Ward, *Polymer*, **2**, 341 (1961).
88. T. Miyazawa, *J. Polymer Sci.*, **C7**, 59 (1964).
89. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, *Зав. лаб.*, **1**, 49 (1962).
90. R. Zbiden, *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Acad. Press., N.—Y.—L., 1964.
91. C. Lyang, M. Lytton, C. Boone, *J. Polymer Sci.*, **54**, 523 (1961).
92. C. Lyang, W. Watt, Там же, **51**, 314 (1961).
93. Б. З. Волчек, *Карбоценовые соединения*, «Наука», М., 1963, стр. 260.
94. Б. З. Волчек, *Высокомол. соед.*, **11**, 1952 (1964).
95. B. Miller, *Polymer*, **1**, 135 (1960).
96. H. Bauman, *Macromolec. Chem.*, **36**, 8 (1959).
97. Y. Brader, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 370 (1960).
98. Л. И. Маклаков, В. Н. Никитин, *Опт. и спектроск.*, **17**, 452 (1964).
99. A. Miyazawa, Y. Ideguchi, K. Fukushima, *J. Phys. Chem.*, **38**, 2709 (1963).

100. J. Koenig, A. Van Roggen, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 359 (1965).
101. A. Miyazawa, K. Fukushima, Y. Ideguchi, J. Polymer Sci., **B1**, 385 (1963).
102. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1488 (1962).
103. G. Natta, I. Pasquon, P. Corrodini, P. Peradolo, A. Zambelli, Atti. Acad. Naze. Lincei, Rend. Class. Sci. Fis. Mat. Nat., **28**, 539 (1955).
104. А. Замбелли, Д. Натта, И. Паскуон, Химия и технол. полимер., **1964**, № 3, 103.
105. J. Koenig, Spectrochim. Acta, **A22**, 1233 (1966).
106. J. Booz, E. Youneman, J. Polymer Sci., **A4**, 1861 (1966).
107. G. Natta, M. Peradolo, G. Allegra, Macromol. Chem., **75**, 215 (1964).
108. M. Tobin, J. Chem. Phys., **23**, 891 (1955).
109. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, Там же, **25**, 549 (1956).
110. J. Nielson, A. Woollett, Там же, **26**, 1391 (1957).
111. Ю. Я. Готлиб, Л. В. Кудинская, Опт. и спектроск., **13**, 591 (1962).
112. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 735 (1954).
113. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, ДАН, **95**, 109 (1955).
114. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, ЖВХО им. Менделеева, **4**, 374 (1961).
115. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, ЖТФ, **25**, 2486 (1955).
116. P. Flori, G. Hoeve, A. Ciferri, J. Polymer Sci., **34**, 337 (1959).
117. J. Koenig, D. Witennafer, Macromolec. Chem., **99**, 193 (1966).
118. R. Brown, J. Appl. Phys., **34**, 2382 (1963).
119. W. Daniels, R. Kitson, J. Polymer Sci., **33**, 161 (1958).
120. H. Tadokoro, K. Taisaka, S. Muzahashi, Там же, **59**, 413 (1962).
121. А. Мияке, Там же, **38**, 470 (1959).
122. С. Н. Журков, В. Н. Веттергрен, И. И. Новак, К. Н. Кашицева, ДАН, **176**, 623 (1967).
123. К. В. Бунн, Химия больших молекул, ИЛ, М., 1948, вып. 2, стр. 153.
124. G. Sutherland, V. Jones, Disc. Faraday Soc., **9**, 281 (1950).
125. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, ЖТФ, **27**, 1753 (1958).
126. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Ж. прикл. спектроск., **4**, 546 (1966).
127. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, М. В. Волькенштейн, Материалы X Всес. совещ. по спектроск., Изд. Львовского ун-та, **1**, 411 (1957).
128. G. Natta, L. Porri, P. Corrodini, D. Morero, Chem. a. Ind., **40**, 362 (1959).
129. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, А. И. Марей, М. З. Альтшуллер, ДАН, **124**, 595 (1959).
130. В. Н. Никитин, Л. А. Волкова, Н. В. Михайлова, Ю. Г. Баклагина, Высокомол. соед., **1**, 1095 (1957).
131. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Там же, **A9**, 784 (1967).
132. В. А. Каргин, Там же, **2**, 466 (1960).
133. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд. АН СССР, 1962, стр. 43.
134. I. W. Ellis, I. Bath, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2859 (1940).
135. В. Н. Никитин, ЖХФ, **23**, 775 (1949); **23**, 786 (1949); Вестн. Ленингр. ун-та, **1950**, 33.
136. И. Ю. Левдик, В. Н. Никитин, Г. А. Петропавловский, В. В. Васильева, Ж. прикл. спектроск., **3**, 362 (1965).
137. L. Brown, P. Holliday, I. Trotter, J. Chem. Soc., **1951**, 1532.
138. H. Magginn, J. Mann, J. Appl. Chem., **4**, 204 (1954).
139. В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 92.
140. Л. И. Маклаков, В. Н. Никитин, Опт. и спектроск., **18**, 507 (1965).
141. J. Mann, H. Magginn, J. Polymer Sci., **32**, 357 (1958).
142. H. Magginn, J. Mann, Там же, **21**, 301 (1956).
143. V. Schneider, J. Vodnansky, Collection, **28**, 2080 (1963).
144. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марулов, Высокомол. соед., **3**, 1633 (1961).
145. M. Tsuboi, J. Polymer Sci., **25**, 159 (1957).
146. J. Mann, H. Magginn, Там же, **27**, 595 (1958).
147. A. J. Penings, W. Prins, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 676 (1961).
148. J. Mann, H. Magginn, Trans. Faraday Soc., **52**, 481, 487, 492 (1956).
149. R. O'Connor, E. DuPre, D. Mitchum, Textil Research J., **28**, 382 (1958).
150. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, А. Я. Розенберг, ЖФХ, **33**, 1907 (1958).
151. F. Hurtubise, H. Krässig, Anal. Chem., **32**, 177 (1960).
152. В. Н. Никитин, И. Ю. Левдик, Ж. прикл. химии, **10**, 2366 (1965).
153. M. L. Nelson, R. O'Connor, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1325 (1964).
154. И. Ю. Левдик, В. Н. Никитин, Cellulose Chem. Technol., 1968 (в печати).

155. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Минск, 1959.
156. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964.
157. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Высокомолек. соед., сб. Целлюлоза и ее производные, 1963, стр. 40.
158. L. Pauling, R. Corey, H. Branson, Proc. Nat. Acad. Sci. US, 37, 205 (1951).
159. W. Astbury, F. Bell, Nature, 147, 696 (1941).
160. L. Pauling, R. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci. US, 37, 256 (1951).
161. A. Lenormant, J. Am. Chem. Soc., 80, 6191 (1958).
162. Н. Г. Илларионова, И. А. Болотина, Б. З. Волчек, В. И. Калихевич, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, Биофизика, 11, 762 (1966).
163. S. Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation, Acad. Press, N.-Y., 1954.
164. G. Sutherland, Advances of Protein Chemistry, Acad. Press. Inc., N.-Y., 1952, p. 7.
165. L. Bellamy, The infrared spectra complex molecules, L, chap. 12, 1954.
166. T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 24, 408 (1956).
167. R. Fraser, W. Price, Nature, 170, 490 (1952).
168. T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 29, 611 (1958).
169. E. Ambrose, A. Elliott, Proc. Roy. Soc., A205, 47 (1951).
170. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 32, 1647 (1960).
171. T. Miyazawa, E. Blout, J. Am. Chem. Soc., 83, 712 (1961).
172. S. Krimm, J. Mol. Biol., 4, 528 (1962).
173. S. Krimm, J. Polymer Sci., 37, 56 (1964).
174. E. Bradbury, A. Elliott, Polymer, 4, 47 (1963).
175. A. Elliott, J. Polymer, Sci, C7, 37 (1964).
176. T. Miyazawa, Y. Masuda, K. Fukushima, J. Polymer Sci., 62, S62 (1962).
177. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Тезисы XIV конф. ИВС АН СССР, 1964.
178. Y. Masuda, Chem. High. Polym., 20, 161, 166, 171 (1963).
179. C. Bamford, A. Elliott, N. Hanby, Synthetic Polypeptides, Acad. Press, Inc. N.-Y., 1956.
180. G. Bird, E. Blout, J. Am. Chem. Soc., 81, 2499 (1959).
181. G. Spach, C. r., 249, 667 (1959).
182. E. Bradbury, A. Downie, A. Elliott, W. Hanby, Proc. Roy. Soc., A259, 110 (1960).
183. E. Bradbury, L. Brown, A. Downie, A. Elliott, W. Hanby, T. McDonald, Nature, 183, 1736 (1959).
184. E. Bradbury, L. Brown, A. Downie, A. Elliott, R. Fraser, W. Hanby, T. McDonald, J. Mol. Biol., 2, 276 (1960).
185. A. Elliott, E. Bradbury, A. Downie, W. Hanby, Polyamino acids, polypeptides and proteins. US Univers. Wisconsin Press, 1962, 255.
186. E. Blout, C. DeLoze, J. Am. Chem. Soc., 82, 3787 (1960).
187. C. DeLoze, E. Blout, Polyamino acids, polypeptides and proteins, US Univers. Wisconsin Press, 1962, 272.
188. T. M. Birshtein, O. B. Ptitsin, Biopolymers 5, 785 (1967).
189. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Молек. биол. (в печати).
190. Н. Г. Илларионова, И. А. Болотина, Б. З. Волчек, А. Т. Гудков, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, Там же, 1, 544 (1967).
191. E. Blout, A. Asadourian, J. Am. Chem. Soc., 78, 955 (1956).
192. S. Blooni, G. Fasman, C. DeLoze, E. Blout, Там же, 84, 955 (1956).
193. E. Bradbury, L. Brown, A. Downie, A. Elliott, R. Fraser, W. Hanby, J. Mol. Biol., 5, 230 (1962).
194. V. Luzzatti, M. Cesari, G. Spach, F. Masson, J. Vincent, Там же, 3, 566 (1961).
195. Y. Yahara, K. Imahori, J. Am. Chem. Soc., 85, 230 (1963).
196. Е. В. Ануфриева, И. А. Болотина, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. И. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 918 (1965).
197. K. Imahori, Y. Yahara, Biopolymers symposia, 1, 421 (1964).
198. A. Elliott, R. Fraser, T. MacRoe, I. Stapilton, E. Suzuki, J. Mol. Biol., 9, 10 (1964).