

УДК 678.01:53 + 678.674

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕЗА ФУРЬЕ

Ю. Я. Томашпольский, Г. С. Маркова

Наиболее полные сведения о структуре кристаллических полимеров, включая данные о местоположении атомов в элементарной ячейке, дает синтез Фурье. Данные для синтеза Фурье можно получать как из рентгеновской, так и из электронной дифракции. Несмотря на большое сходство этих дифракционных методов, у каждого из них имеется ряд особенностей. Поскольку в структуру подавляющего большинства полимеров входят атомы водорода, их локализация в структуре имеет большое значение.

Для того чтобы выполнить эту задачу с помощью рентгеновского метода анализа, требуется прецизионная методика. Поэтому большая часть полимерных структур, описанных в литературе, не содержит сведений о координатах атома водорода.

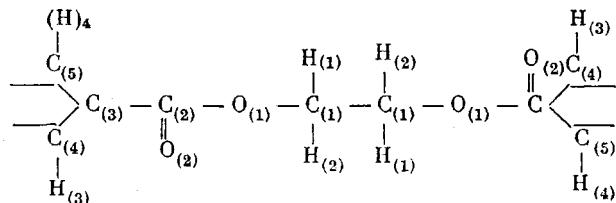
Достоинством электронографического метода является значительно лучшая выявляемость водородных атомов в структуре. Другим преимуществом метода структурной электронографии является несколько лучшая сходимость рядов Фурье при $(\sin \theta / \lambda)_{\text{электр}} = (\sin \theta / \lambda)_{\text{рентг}}$, что при меньшем числе используемых амплитуд (чем в рентгенографии) позволяет получить достаточную точность.

В литературе имеется мало сведений об электронографическом исследовании структуры полимеров с использованием синтеза Фурье. Известна работа по изучению структуры полипептидов, где этот метод дал непосредственно проекцию спиральной молекулы на грань элементарной ячейки [1].

В данной работе проведено электронографическое исследование структуры кристаллических полимеров на примере полиэтилентерефталата.

Наиболее полно кристаллическая структура полиэтилентерефталата исследована рентгенографически в 1954 г. Добени и Банном [2], установившими при исследовании растянутых волокон элементарную ячейку и пространственную группу данного полимера.

Элементарная ячейка включает одну химическую единицу



и является триклинической с параметрами:

$$\begin{array}{ll} a = 4,56 \text{ \AA} & \alpha = 98,5^\circ \\ b = 5,94 \text{ \AA} & \beta = 118^\circ \\ c = 10,75 \text{ \AA} & \gamma = 112^\circ \end{array}$$

По относительным интенсивностям авторами определена конфигурация атомов в молекуле. Последняя имеет почти плоскую конфигурацию с центром симметрии. Пространственная группа — Р1. Ось молекулы составляет $\sim 5^\circ$ с осью кристалла. Из интенсивности рефлекса 100 делается вывод, что плоскость бензольного кольца должна быть параллельна плоскости (100). В работе приводятся координаты атомов углерода и кислорода в ячейке; координаты водорода не имеются. Для нахождения координат, в работе использовался трехмерный синтез Фурье вдоль линий, параллельных граням ячейки; принято допущение о наличии сферической симметрии для всех атомов.

В данной работе образцы для электронографического исследования приготавляли из горячего 1%-ного раствора полизилентерефталата в *m*-крезоле на поверхности воды. После улетучивания растворителя пленку полимера вылавливали на рамку для растяжения.

Ориентация, производимая растяжением, была одноосной. Образцы пленок, растянутые до 700% с последующим прогревом при 180° , дают текстуралектронограммы со слоевыми линиями; удалось зафиксировать свыше 40 независимых рефлексов (включая снимки косой текстуры). Съемки производились на электронографе ЭГ-І.

Нахождение элементарной ячейки и индицирование рефлексов. Были получены снимки прямой и косой текстуры, по которым произведен расчет электронограмм при помощи обратной решетки.

Сообразно с литературными данными [2] о триклинической симметрии ячейки полизилентерефталата были выбраны a^* , b^* , c^* . После предварительного индицирования были определены углы α^* , β^* , γ^* . Затем была окончательно рассчитана элементарная ячейка, которая оказалась близкой к данным работы [2]:

$$\begin{array}{ll} a = 4,52 \text{ \AA} & \alpha = 101^\circ \\ b = 5,98 \text{ \AA} & \beta = 118^\circ \\ c = 10,77 \text{ \AA} & \gamma = 111^\circ \\ \Delta a = \Delta b = \Delta c \sim 0,05^\circ \text{ \AA} & \Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \sim 0,5^\circ \end{array}$$

После этого была окончательно проиндцирована электронограмма; вычисленные по квадратичной форме межплоскостные расстояния сравнивали с измеренными, причем совпадение было вполне удовлетворительное. Угол отклонения оси молекулы от оси кристалла оказался весьма мал (приблизительно $\sim 3^\circ$), но результатом его явилось смещение рефлексов с нормальными слоевыми линиями. Это смещение используется нами для однозначного индицирования рефлексов по методу, подробно описанному в работах [2, 3]. Электронограмма представлена на рис. 1. Рефлексы ОТ2 и ТО3 получены из «наклонных картин».

Получение структурных амплитуд. После индицирования электронограмм была произведена оценка интенсивностей рефлексов. Интенсивности оценивали визуально по 9-балльной шкале интенсивностей, предложенной Пинскером [4]. Переход от интенсивностей к структурным амплитудам был сделан по формуле [5].

$$|\Phi| \propto \sqrt{IR \sin \varphi_0 P},$$

где $|\Phi|$ — модуль структурной амплитуды, I — относительная интенсивность, P — фактор повторяемости, R — горизонтальная координата рефлекса, φ — угол наклона препарата к пучку.

Полученные значения амплитуд $|\Phi|$ были нормированы и снабжены знаками, найденными из модели молекулы по данным работы [2].

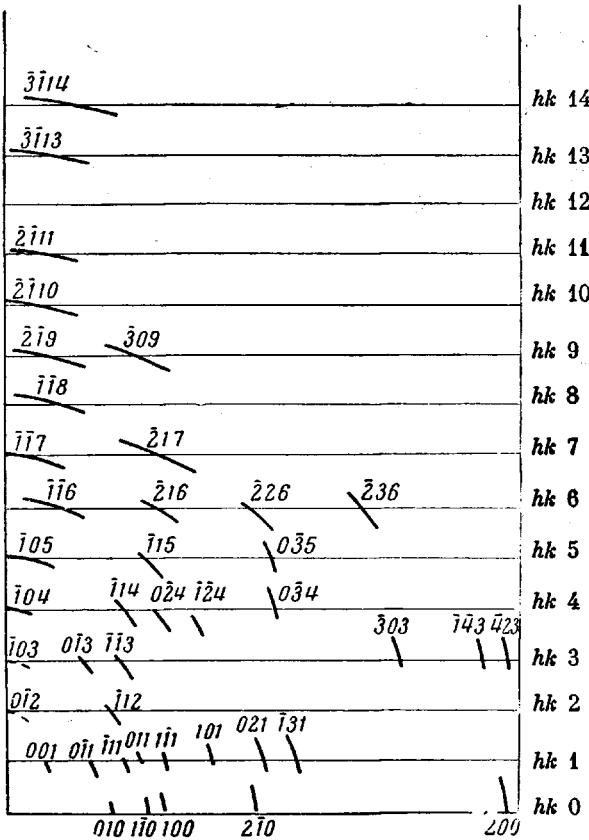


Рис. 1. Текстурэлектронограмма полиэтилентерефталата (схема)

Результаты синтеза и их обсуждение

При помощи двумерного синтеза Фурье выявлены контуры молекул полимера, а также подтверждена приблизительная параллельность бензольного кольца грани (100). В качестве примера на рис. 2 представлена проекция молекул полиэтилентерефталата на грань ячейки (100) в относительных единицах. Однако этот синтез не привел к локализации атомов, ввиду чего в местах, где предполагались атомы, был проведен трехмерный синтез Фурье вдоль линий, параллельных граням ячейки. На рис. 3, как пример, показано сечение вдоль линии $x = 0,04$, $y = 0$ в относительных единицах. Этот метод выявляет координаты атомов (табл. 1) достаточно надежно в случае сферической симметрии атома. Если таковой нет (например, из-за анизотропного теплового движения), точность метода снижается. Для проверки и окончательного уточнения координат всех атомов был осуществлен трехмерный полный синтез с использованием вычислительной машины «Кристалл»*. Суммирование производили по формуле для пространственной группы Р1:

$$\varphi(x, y, z) \sim \sum_{hkl} \Phi_{hkl} \cdot \cos(2\pi(hx + ky + lz)),$$

где φ — потенциал кристаллической решетки.

Суммировался набор двумерных сечений xy для дискретного ряда z . Возможные ошибки машины проверяли на выбранных сечениях. Результаты трехмерного синтеза даны в проекции на грань (100) (рис. 3). Координаты атомов представлены в табл. 2.

На рис. 4 представлены результаты трехмерного синтеза Фурье. Меж-

* Авторы приносят благодарность Четкиной за оказанную помощь при программировании.

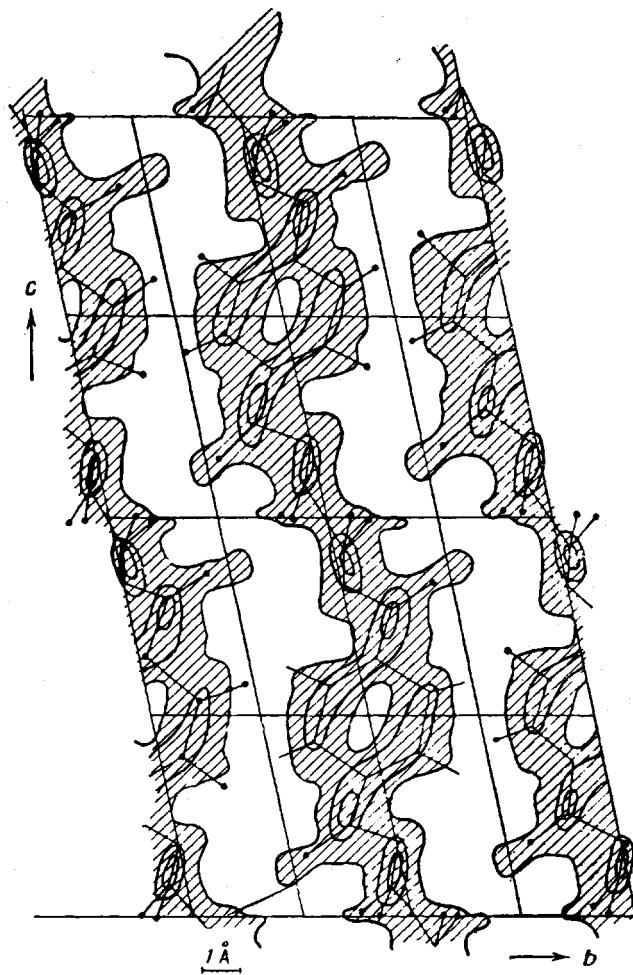


Рис. 2. Проекция молекул полиэтилентерефталата на грань (100) (двумерный синтез Фурье)

атомные расстояния даны в Å. В скобках приведены рентгеновские данные [2]. В центре атомов указаны величины относительных потенциалов.

Из сравнения табл. 1 и 2 видны значительные различия в координатах некоторых атомов, что говорит, по-видимому, об отклонении этих атомов от сферической симметрии. Анизотропия возможна как вследствие тепловых колебаний, так и в результате межатомных и межмолекулярных взаимодействий.

Трехмерный синтез Фурье вдоль линии дает удовлетворительные результаты, если выбранная линия сечения будет проходить непосредственно вблизи центра атома, либо если атом сферически симметричен. И то и другое реализуется, по-видимому, не всегда.

В сравнении с рентгеновскими данными [2], электронографические данные о координатах атомов углерода и кислорода, возможно, имеют несколько меньшую точность. По формулам, взятым из литератур-

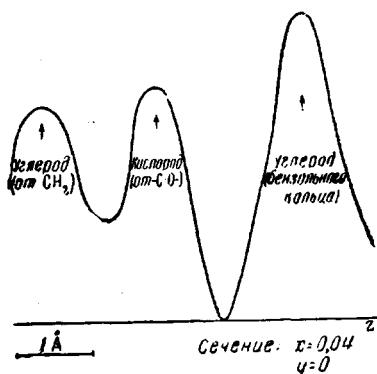


Рис. 3. Сечение трехмерного синтеза Фурье вдоль линии

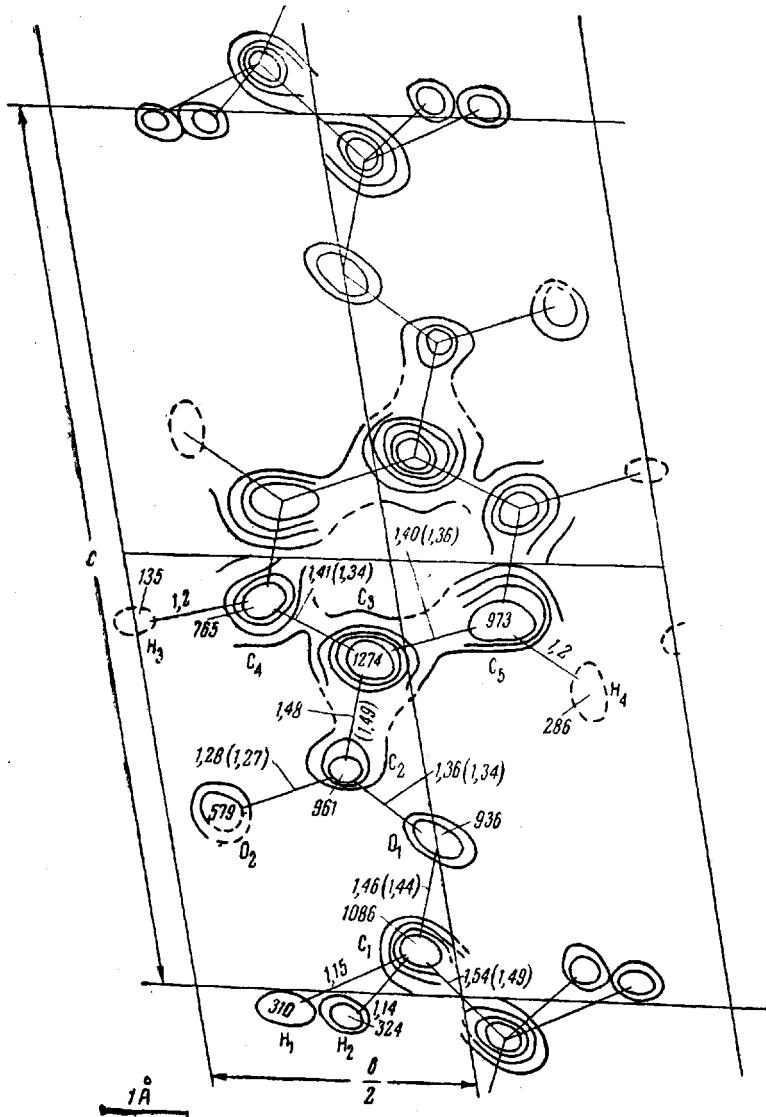


Рис. 4. Проекция молекулы полиэтилентерефталата на грань (100) (трехмерный синтез Фурье)

ных данных [5], при визуальной оценке интенсивностей ошибки для этого сорта атомов составляла $\sim 0,03 \div 0,04 \text{ \AA}$. Применяя фотометрирование, можно заметно повысить точность. Но и при визуальной оценке интенсивности рефлексов (в отличие от результатов, полученных рентгенографическим методом) удалось установить места расположения атомов водорода, особенно надежно для водородов в группе CH_2 (рис. 4).

Точность определения координат атомов водорода $\sim 0,1 \text{ \AA}$; угол между

связями порядка 90° ; длина связей — $1,1_4$ и $1,1_5 \text{ \AA}$. Несколько

хуже выявились атомы водорода в бензольном кольце. Здесь длина связей $\text{C}-\text{H}$ порядка $1,2 \text{ \AA}$. Вообще выявляемость атомов, даже одного сорта, была различной, что, по-видимому, объясняется различным типом связи этих атомов в молекуле и, в связи с этим, различным вкладом в распреде-

Таблица 1

Таблица 2

Координаты атомов

Координаты атомов

Атомы	Координаты		
	x/a	y/b	z/c
C ₁	0	-0,083	0,042
C ₂	-0,042	-0,145	0,260
C ₃	0	-0,104	0,386
C ₄	-0,073	-0,208	0,460
C ₅	0,073	0,125	0,412
O ₁	0,063	-0,021	0,167
O ₂	-0,083	-0,313	0,208

Атомы	Координаты		
	x/a	y/b	z/c
C ₁	0,030	-0,090	0,040
C ₂	-0,040	-0,180	0,240
C ₃	0,020	-0,090	0,390
C ₄	-0,080	-0,260	0,452
C ₅	0,130	0,180	0,445
O ₁	0,100	0,000	0,190
O ₂	-0,080	-0,410	0,205
H ₁	-0,16 ₀	-0,32 ₀	-0,02 ₀
H ₂	0,08 ₅	-0,22 ₅	-0,02 ₃
H ₃	-0,20 ₀	-0,50 ₀	0,41 ₀
H ₄	0,18 ₀	0,33 ₀	0,38 ₅

ление потенциала элементарной ячейки. Установлено сравнительно большое значение относительного потенциала в центре углеродного атома

в связи  (1274) и небольшое значение потенциала у остальных углеродов бензольного кольца (765 и 973). Различия относительных потенциалов водородных атомов бензольного кольца, возможно, указывают на их неравнозначность как в связях CH, так и в межмолекулярных связях.

Таким образом, применяя в структурном анализе полимеров синтез Фурье, можно успешно решать тонкие структурные задачи вплоть до выявления положения легких атомов в присутствии средних, что затруднено рентгенографически.

Эти задачи выполнимы даже при сравнительно небольшом количестве рефлексов (~40 рефлексов в случае полизилентерефталата) и при визуальной оценке интенсивностей. Для кристаллических полимеров, характеризующихся дифракционными картинами с большим количеством рефлексов, вполне возможно получить точность определения атомных координат, даже для средних атомов, значительно выше точности, достигаемой в случае применения рентгеновского метода.

Выводы

1. Выявлены большие возможности синтеза Фурье для структурной электронографии кристаллических полимеров на примере полизилентерефталата. По текстурэлектронограмме этого полимера была рассчитана структура, результаты сравниены с рентгеновскими. Удалось выявить места расположения атомов водорода в молекуле полизилентерефталата.

2. По электронографическим данным для полизилентерефталата сравниены возможности двумерного синтеза, трехмерного синтеза вдоль линии и полного трехмерного синтеза Фурье.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 XII 1962

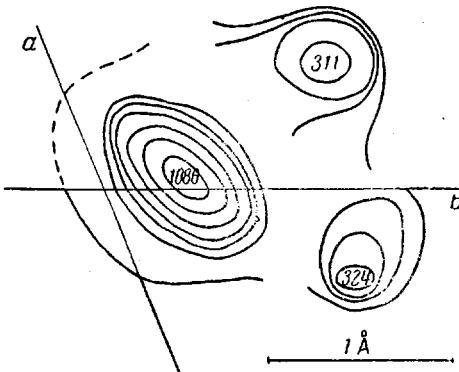


Рис. 5. Разрез группы CH₂ в поясной проекции на грань (001) (трехмерный синтез Фурье)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Татаринова, Е. К. Вайнштейн, Высокомолек. соед., 4, 261, 1962.
2. R. Daubeney, C. Bunn, Proc. Roy. Soc. (A), 226, 531, 1954.
3. C. Bunn, H. Peiser, A. Turner-Jones, J. Sci. Instrum., 21, 10, 1944.
4. З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949.
5. Е. К. Вайнштейн, Структурная электронография, Изд. АН СССР, 1956.

ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE, based on THE FOURIER SYNTHESIS

Yu. Ya. Tomashpolskii, G. S. Markova

Summary

An electron diffraction study of the crystalline structure of polyethyleneterephthalate has been carried out. The elementary cell was calculated from the texture diagram the parametres being close in value to those available in the literature. It was possible to establish the locations of the hydrogen atoms in the polyethyleneterephthalate molecule. A comparison of the possibility of two-dimensional Fourier synthesis, three-dimensional Fourier synthesis along the lines and complete three dimensional Fourier synthesis has been made in accordance with electron diffraction data.