

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1975

УДК 539.2:541.64

### СТРУКТУРА ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, В. А. Васильев,  
М. А. Дахис, Ю. А. Толкачев

Расшифрована элементарная ячейка кристаллического поли-*m*-фениленизофталамида. Ячейка триклиническая, пространственная группа РІ. Параметры ячейки:  $a=b=5,36 \text{ \AA}$ ,  $c=11,3 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=112^\circ 40'$ ,  $\gamma=87^\circ 35'$ . Плотность кристаллической фазы  $1,465 \text{ g/cm}^3$ . Плоскости группы СОНН составляют с плоскостями бензольных колец углы  $45$  и  $155^\circ$ . Водородные связи располагаются попеременно в плоскостях  $010$  и  $100$ . Диахроизм колебаний по ИК-спектрам хорошо согласуется с данными по структуре.

Ароматический полиамид поли-*m*-фениленизофталамид (П-*m*-ФИА) — жесткоцепной полимер с высокой температурой размягчения  $280^\circ$  и плавления  $430^\circ$  [1—3]. При определенных условиях вытяжки [2] можно получить ориентированное высококристаллическое волокно. В настоящей работе проведено изучение структуры П-*m*-ФИА методом рентгенографии и ИК-спектроскопии.

**Элементарная ячейка.** Рентгенограмма волокна из П-*m*-ФИА (рис. 1) (см. вклейку к стр. 1521) свидетельствует о совершенстве его кристаллической структуры. Для определения структуры были взяты рефлексы от нулевой до четвертой слоевой линии. Количество независимых рефлексов — 26 (табл. 1). Период вдоль оси цепи равен  $11,30 \text{ \AA}$ .

Из пяти экваториальных рефлексов с  $d=6,48; 4,84; 3,24; 2,43$  и  $1,62 \text{ \AA}$  независимыми являются только два: с  $d=6,48; 4,84 \text{ \AA}$ . Рефлекс с  $d=6,48 \text{ \AA}$  очень слабый по интенсивности, причем в зависимости от условий кристаллизации интенсивность этого рефлекса меняется, в то время как относительная интенсивность остальных рефлексов остается без изменений. Поэтому определение структуры проводили по всем рефлексам, исключая рефлекс с  $d=6,48 \text{ \AA}$ . В конце статьи обсуждаются возможные причины появления этого дополнительного рефлекса ( $6,48 \text{ \AA}$ ) на нулевой слоевой линии.

Все рефлексы рентгенограммы достаточно хорошо индицируются в моноклинной ячейке с параметрами  $a=7,52$ ,  $b=7,34$ ,  $c=11,30 \text{ \AA}$ ,  $\beta=121^\circ$ ,  $z=2$ . Плотность кристаллов  $1,465 \text{ g/cm}^3$ , экспериментальная плотность  $1,40 \text{ g/cm}^3$ ; плотность полностью аморфного образца  $1,33 \text{ g/cm}^3$ . Ось полимерной цепи совпадает с осью с решетки. Экваториальная решетка (решетка центров цепей) прямоугольная. Наблюдаемая моноклинность между осями  $c$  и  $a$  свидетельствует о том, что существует регулярный сдвиг между цепями вдоль оси цепи  $\Delta z=1,96 \text{ \AA}$  (рис. 2). Индексы рефлексов, рассчитанные по моноклинной ячейке, указывают на погасание, характерное для базоцентрированной ячейки, для всех  $hkl$ ,  $h+k=2n$ , что говорит о существовании второго узла решетки, полностью идентичного первому, в центре плоскости  $ab$ . Таким образом, если считать, что ячейка моноклинная, то придется выбрать базоцентрированную ячейку с пространственной группой  $C_2$ , которая характеризуется плоскостью скольжения, расположенной перпендикулярно оси  $b$  со скольжением вдоль оси  $a$ . Эта пространственная группа накладывает определенные ограничения на координаты атомов цепи. У двух одинаковых атомов у постоянен, а  $x$  и  $z$  меняются на  $-x$  и на  $-z$ , что, учитывая конформацию цепи (рис. 3), приводит к следующей конформации цепи: угол между фенильной и амидной плоскостями постоянен вдоль оси цепи и равен  $\pm 90^\circ$ .

Если углы не равны  $\pm 90^\circ$ , то второй узел в центре грани  $ab$  можно получить только трансляцией вдоль диагонального направления плоскости  $ab$ . Следовательно, в этом случае основной будет не моноклинная ячейка с двумя узлами, а триклиническая с одним узлом в начале координат. Триклиническая решетка будет иметь следующие параметры:  $a=b=5,36 \text{ \AA}$ ,  $c=11,3 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=112^\circ 40'$ ,  $\gamma=87^\circ 35'$ .

*К статье Л. Г. Казарян и др., к стр. 1560*

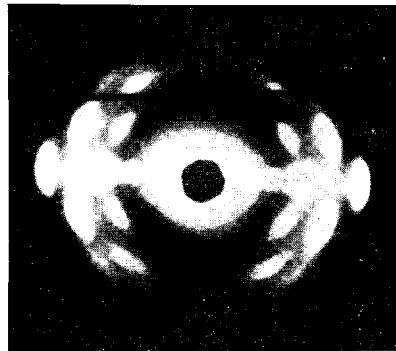


Рис. 1. Рентгенограмма ориентированного П- $\lambda$ -ФИА

*К статье Л. И. Слуцкера и др., к стр. 1570*

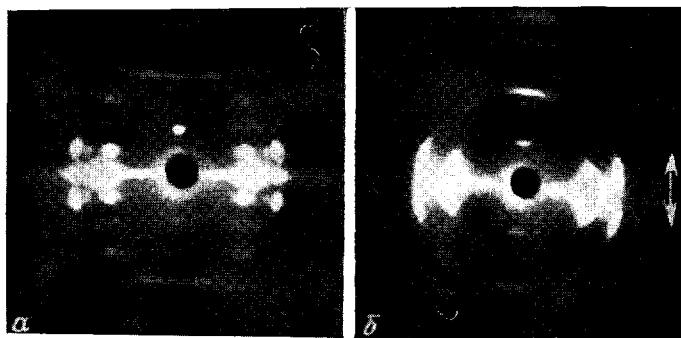


Рис. 1. Рентгенограммы волокон ПВА (а) и ПФТФА (б). Стрелкой указана ось ориентации

В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния и индексы всех наблюдавшихся рефлексов от 0 до 5-й слоевой линии. Индексы рассчитаны как для моноклинной, так и для триклинической ячейки. Здесь же приведены межплоскостные расстояния и индексы тех не наблюдавшихся рефлексов, которые отсутствуют не из-за погашений, а из-за малых значений структурных факторов (до 0,3). При определении структуры не наблюдавшиеся рефлексы имеют очень большое значение, так как

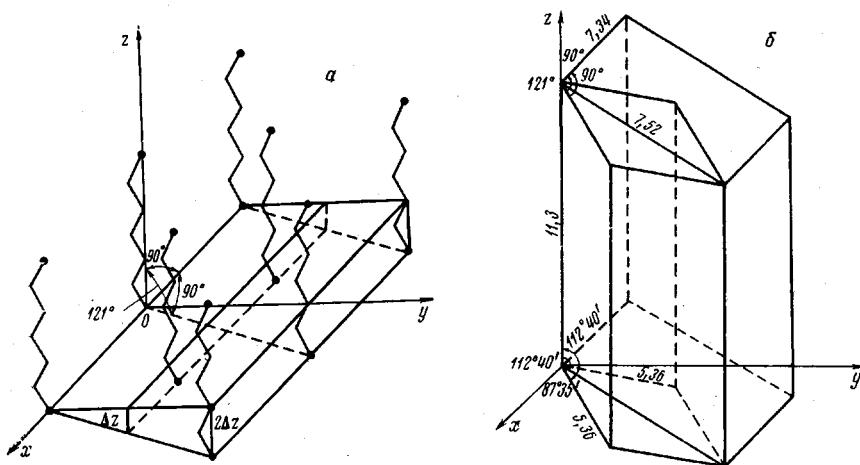


Рис. 2. Схема моноклинности ячейки в плоскости  $yoz$  (а) и изображение моноклинной и триклинической ячеек (б)

реальной считается именно та структура, которая дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений структурных факторов не только для сильных рефлексов, но и для отсутствующих.

Переход к триклинической решетке приводит к тому, что значительно расширяется круг параметров, от которых может зависеть структура. К таким параметрам

Таблица 1  
Таблица межплоскостных расстояний и структурных факторов

$d, \text{ \AA}$	$hkl_{\text{монокл}}$	$hkl_{\text{трикл}}$	$F^2_{\text{эксп}}$	$F^2_{\text{расч}}$	$d, \text{ \AA}$	$hkl_{\text{монокл}}$	$hkl_{\text{трикл}}$	$F^2_{\text{эксп}}$	$F^2_{\text{расч}}$
4,84 *	110	100, 010	1,5	10,7	2,92	0,22, 112	102, 012		
3,67 *	020	110	0,2	0,7		112, 112		2,0	4,8
3,24 *	200	110	33,0	30,0	2,60	222	202, 022		
2,42	220	200, 020	3,5	3,7	3,36	113, 203	103, 013,	1,0	0,6
1,62 *	400	220	23,0	24,8		113	113	0,7	0,7
9,54	001	001	0,10	0,05	3,48	003	003	0,3	0,02
5,24 *	111	101, 011	6,0	6,7	2,33	113, 223	103, 013		
3,85 *	111	101, 011				313, 023	213, 123		
	201, 021	111, 111, } 111	23,0	24,8			203, 023		
							113, 113	6,0	7,4
2,66	201	111	2,0	2,9	2,75	204	114	0,6	1,1
2,46	221	021, 201	2,0	5,5	2,59	114	104, 014	0,4	2,2
2,28	131, 401	221, 121 } 211, 121	10,0	10,2	2,38 *	004	004	1,0	0,9
							224	204, 024	
2,15	131, 221	201, 021 } 121, 211	12,0	11,4	2,01	314	214, 124 } 114, 114	20,0	15,3
1,83	311	211, 121	27,0	25,7	1,83 *	134, 404	214, 124 } 224	12,0	12,5
4,77	002	002	0,1	0,1					
4,37	112	102, 012	2,4	4,1	1,64 *	424, 334	314, 134	9,0	6,8
3,70	202	112	3,0	1,9	2,09	115	304, 034 } 105, 015	17,0	12,9
								15,0	12,3

\* Рефлексы, по которым была проведена минимизация фактора  $R_2$ .

можно отнести углы между плоскостями амидных и фенильных групп и ориентацию молекулы в ячейке. Структура, которая может реализоваться в моноклинической ячейке, будет при этом одним из возможных вариантов, когда плоскости фенилов перпендикулярны плоскостям амидных групп.

**Конформация макромолекулы.** При определении конформации макромолекулы исходили из значений длии связей и валентных углов [4], приведенных на рис. 3, a. Период вдоль оси цепи для наиболее укороченной конформации равен 9,96 Å, для наиболее растянутой – 12,25 Å (рис. 3). Поскольку период вдоль оси цепи (определенный рентгенографически) равен 11,30 Å, то необходимо установить возможные конформации цепи. В рассматриваемой молекуле П-*m*-ФИА целесообразно вначале выделить плоские группы атомов, в дальнейшем задача сводится к определению набора возможных углов между этими плоскостями. Как известно,

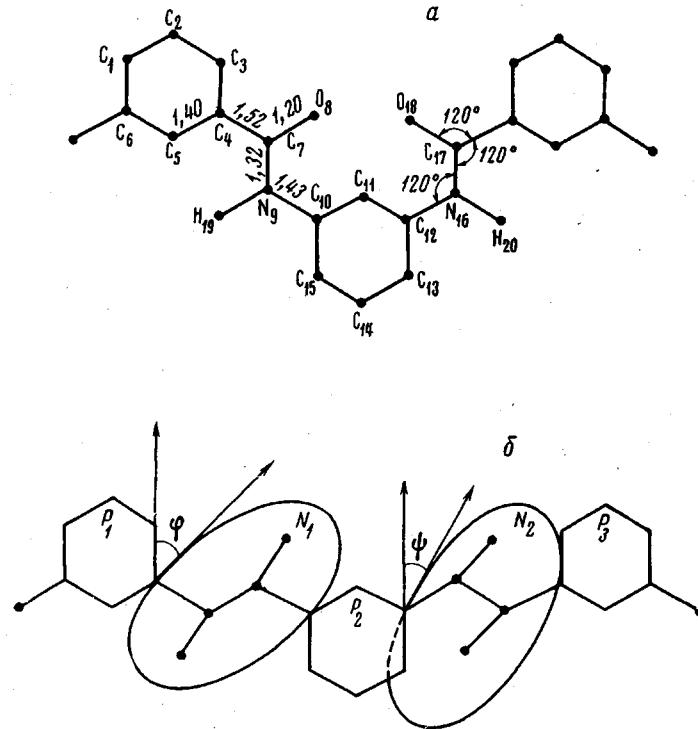


Рис. 3. Схема молекулы П-*m*-ФИА (a) и взаимного расположения плоскостей  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  (б)

в молекуле П-*m*-ФИА есть две плоские группы атомов, расположенные в одной плоскости: первая – это углеродные атомы фенильного кольца, вторая – атомы амидной группы CONH. Вдоль полимерной цепи на одном периоде идентичности располагаются две амидные группы, плоскости которых обозначим через  $N_1$  и  $N_2$ , и две фенильные группы с соответствующими плоскостями  $P_1$  и  $P_2$ . Для расчета периода необходимо рассмотреть и третью фенильную группу  $P_3$  (рис. 3). Обозначим угол между плоскостями  $P_1$  и  $N_1$  через  $\varphi_1$ , между  $N_1$  и  $P_2$  –  $\varphi_2$ , между  $P_2$  и  $N_2$  –  $\varphi_1$ , между  $N_2$  и  $P_3$  –  $\varphi_2$ . Поскольку в элементарную ячейку входит одно мономерное звено, группы  $P_1$  и  $P_3$  должны быть трансляционно подобны, что означает параллельность не только плоскостей  $P_1$  и  $P_3$ , но и параллельность аналогичных C–C-связей в этих группах. Учитывая также, что все углы между связями вдоль оси цепи равны  $120^\circ$ , мы приходим к выводу, что все три плоскости  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  должны быть параллельны друг другу. Это в свою очередь означает, что угол  $\varphi_2 = -\varphi_1$ , а  $\varphi_2 = -\varphi_1$ , т. е. из четырех независимых внутренних углов вращения остаются два угла:  $\varphi$  – угол между  $P_1$  и  $N_1$  и  $\psi$  – угол между  $P_2$  и  $N_2$ . Нами был проведен расчет размера периода вдоль оси цепи в зависимости от значений углов  $\varphi$  и  $\psi$  в интервалах  $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ ,  $0^\circ \leq \psi \leq 360^\circ$ , причем  $\varphi=0^\circ$  и  $\psi=0^\circ$  соответствует рис. 3, a. На рис. 4 приведена карта значений периодов вдоль оси цепи и значений внутренней энергии молекулы в зависимости от  $\varphi$  и  $\psi$ . Кривые, проведенные сплошной линией, имеют одно и то же значение периода (приведено на кривой), кривые, проведенные пунктирной линией, имеют одинаковое значение энергии. Как видно из рисунка, имеется большое количество конформаций, удовлетворяю-

щих условию  $c=11,30 \text{ \AA}$ . При этом для данного угла  $\phi$  есть два значения угла  $\psi$ , которые определяются приблизительно условием  $\psi=200^\circ-\phi$  и  $\psi=180^\circ+\phi$ . Кривые на рис. 4 симметричны относительно диагонали  $\phi=\psi$ , поэтому достаточно рассмотреть изменения  $\phi$  в пределах от 0 до  $90^\circ$ . Только для левой половины карты есть точка  $\phi=\psi=100^\circ$ , для которой период равен  $11,31 \text{ \AA}$ .

Для выбора наиболее вероятной конформации цепи был проведен расчет внутренней энергии молекулы. Вычисление внутренней энергии молекулы в зависимости от тех же углов  $\phi$  и  $\psi$  проводили по методу атом – атом-потенциалов по функциям, разработанным Китайгородским [5] (расчет проводили без «торсионных» слагаемых).

Минимум потенциальной энергии, взятый за нуль (рис. 4), равен  $231 \text{ ккал/моль}$  и соответствует углам  $\phi=\psi=90^\circ$ ,  $\phi=90^\circ$ ,  $\psi=270^\circ$ , т. е. тому случаю, когда плоскости амидных групп перпендикулярны плоскостям фенильных групп. Наибольшее значение энергии ( $287 \text{ ккал/моль}$ ) получается для полностью плоской

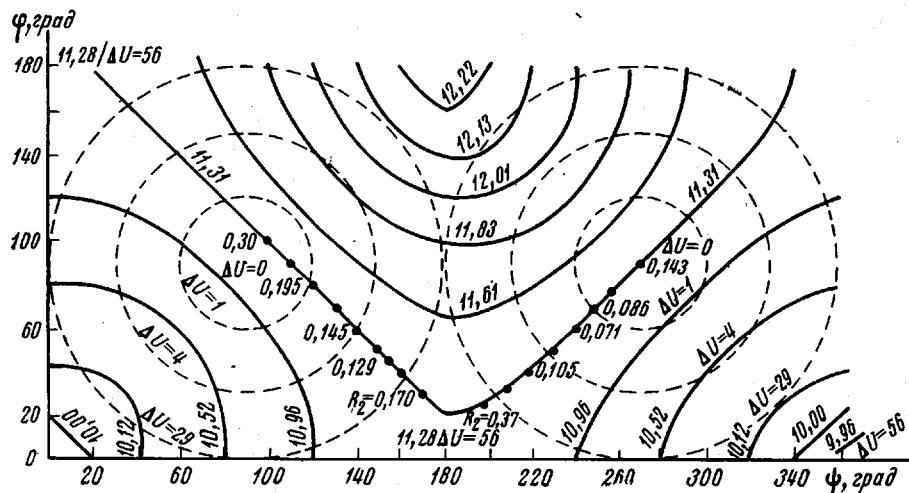


Рис. 4. Карта значений периодов, внутренней энергии и фактора  $R_2$  для всех  $\phi$  и  $\psi$ .  $\Delta U$  – разность энергий по отношению к минимуму. Вдоль линии  $c=11,31 \text{ \AA}$  приведены значения фактора сходимости  $R_2$ .

конформации, когда  $\phi=0$  и  $180^\circ$  и  $\psi=0$ ;  $180^\circ$  и  $360^\circ$ . Потенциальная яма пологая. При отклонении от положения минимума на  $\pm 50^\circ$  значение энергии меняется всего на  $4 \text{ ккал/моль}$ . Поскольку расчет энергии проводили только для одного мономерного звена без учета межмолекулярного вклада и возможных межмолекулярных водородных связей и без учета энергии сопряжения, которые могут изменить картину энергии, то, пользуясь этими данными, можно сделать три заключения: 1) для изменения угла  $\phi$  достаточно брать значения в пределах от  $30$  до  $90^\circ$ ; 2) значения угла  $\phi$  определяются значением угла  $\psi$  по формулам  $\psi=180^\circ+\phi$  и  $\psi=200^\circ-\phi$ ; 3) конформации с одним и тем же углом  $\phi$  но разным  $\psi$  равновероятны.

Водородная связь. П- $\mu$ -ФИА является ароматическим поламиидом, в одном мономерном звене содержатся две группы CONH. Как во всех полимидах [6], в П- $\mu$ -ФИА может реализовываться межмолекулярная водородная связь.

Нами были подробно изучены ИК-спектры ориентированной пленки (400%) П- $\mu$ -ФИА в области частот  $3600$ – $3000 \text{ см}^{-1}$ , полученные в поляризованном свете с электрическим вектором, перпендикулярным и параллельным направлению ориентации цепей в пленке.

Единственный максимум полосы поглощения в области  $3200$ – $3400 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к валентным колебаниям группы NH, показывает, что положение максимума ( $3300 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинуто от положения максимума свободной амидной группы ( $3400$ – $3460 \text{ см}^{-1}$ ) и свидетельствует о наличии водородных связей типа N–H...O. По величине сдвига частоты  $\Delta\nu$  можно примерно оценить расстояние  $R$  между азотом и кислородом по формуле  $\Delta\nu=0,548 \cdot 10^3 (3,21-R)$  [7]. Расчет дает значение  $R \sim 3,0$ – $3,1 \text{ \AA}$ .

По ИК-спектрам можно сделать еще одно заключение, что в структуре нет свободных групп NH, не связанных водородной связью с кислородом.

С помощью ИК-спектров был измерен дихроизм полос, относящихся к валентным колебаниям связей N–H, C=O, C–N. Был проведен расчет дихроичного отношения по методике [8]. Поскольку в П- $\mu$ -ФИА есть две группы NH, моменты колебания которых в общем случае будут составлять углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  с осью тексту-

ры, дихроичное отношение  $R_{x,z}$  рассчитывали по формуле

$$R_{x,z} = \frac{\sin^2 \theta_1 + \sin \theta_2}{2(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2)}$$

Наблюдаемые и расчетные значения  $R_{x,z}$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Дихроизмы некоторых полос в ИК-спектре

Валентное колебание групп	Частота, $\text{см}^{-1}$	$R_{x,z}$ (набл.)	$R_{x,z}$ (расч.)	$\theta$ , град (из структуры)
N-H	3330	1,63	1,66	$\theta_1=85$ $\theta_2=47$
C=O	1660	1,18	1,14	$\theta_1=40$ $\theta_2=80$
C-N	1540	1,80	2,2	$\theta_1=52$ $\theta_2=86$

**Структура.** После того как были выяснены параметры, от которых зависит структура полимера, методом минимизации  $R$ -фактора определялась структура, которая наилучшим образом удовлетворяла следующим условиям: 1) наименьший  $R$ -фактор; 2) нормальные межатомные расстояния; 3) наличие водородных связей, т. е. расстояние NH... O должно быть близким 3,1 Å и угол NHO ~180°.

Определение оптимального варианта структуры проводили с помощью двух факторов сходимости  $R_1$  и  $R_2$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_{\text{эксп}}^2 - F_{\text{расч}}^2|}{\sum_{hkl} F_{\text{эксп}}^2} \cdot 100\% \quad \text{и} \quad R_2 = \frac{\sum_{hkl} |F_{\text{эксп}}^2 - F_{\text{расч}}^2|^2}{\sum_{hkl} F_{\text{эксп}}^4},$$

где  $F_{\text{эксп}}^2$  и  $F_{\text{расч}}^2$  — экспериментальные и расчетные значения структурных факторов. Экспериментальные значения структурных факторов  $F_{hkl\text{эксп}}^2$  получены из значений интенсивностей рефлексов  $I_{hkl}$  по формуле

$$\bar{F}_{hkl}^2 = \frac{I_{hkl}}{m^2 L e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}}$$

( $m$  — фактор повторяемости,  $f$  — значение атомного фактора углерода в зависимости от угла  $\theta$  [10];  $L$  — угловой фактор для метода вращения [9];

$e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$  — изотропный температурный фактор со значением  $B=10 \text{ \AA}$ ). Для рефлексов типа  $hk0$   $m=2$ , для рефлексов типа  $hkl$   $m=1$ .

Фактор  $R_2$  удобнее с математической точки зрения, поэтому по девяти наиболее достоверным рефлексам (из них — восемь сильных, один — слабый) проводили минимизацию фактора  $R_2$ , а потом для выбранных структур по всем наблюдаемым рефлексам рассчитывали фактор  $R_1$ . Расчет фактора  $R_2$  проводили в зависимости от углов  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , где  $\varphi$  — угол между плоскостями  $P_1$  и  $N_1$ ;  $\psi$  — угол между плоскостями  $P_2$  и  $N_2$ ;  $\omega$  — угол, соответствующий ориентации полимерной цепи в ячейке (имеется в виду угол, на который надо повернуть полимерную цепь в плоскости  $xy$ , перпендикулярной оси  $c$  (рис. 2)). Угол  $\varphi$  менялся от 30 до 90°, угол  $\psi$  зависел от  $\varphi$ ,  $\psi=180^\circ+\varphi$  и  $\psi=200^\circ-\varphi$ , угол  $\omega$  менялся от 0 до 360° (из-за триклиничности решетки). Для каждой конформации, а именно для каждой пары

углов  $\phi$  и  $\psi$  определяли зависимость  $R_2$  от  $\omega$ . Наименьшие значения  $R_2=R_2(\omega)$ , рассчитанные для  $\phi$  и  $\psi$  в исследуемой нами области, приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, на ветви справа, где  $\psi=180^\circ+\phi$ , значения  $R_2$  очень малы — от 0,077 до 0,17, т. е. углы меняются в значительных пределах, а картина интенсивности почти не меняется. Точка минимума  $R_2=0,071$  соответствует углам 60 и  $240^\circ$ , но при такой конформации расстояния между атомами соседних цепей получаются меньше равновесных, так как расстояние С...О оказывается равным 2,18 Å. Причем чем больше угол  $\phi$ , т. е. чем больше плоскость амидных групп выведена из плоскости бензольных колец, тем больше атомы в двух соседних цепях «наталкиваются» друг на друга. Зависимость расстояния  $r$  между самыми близкими парами атомов С...О от угла  $\phi$  приведена ниже.

$\phi, \text{град}$	40	45	50	60	90
$r, \text{\AA}$	2,65	2,55	2,44	2,18	1,86

Структура, которая может реализоваться в моноклинной ячейке, имеет внутренние углы вращения  $\phi=90^\circ$  и  $\psi=270^\circ$ . Однако при этой конформации расстояния между атомами соседних молекул слишком малы (1,86 Å), и фактор  $R_2$  для этой конформации велик, так что такая конформация не может существовать и, следовательно, не может быть моноклинной ячейка с пространственной группой  $C_2$ . Чтобы получить нормальные расстояния между молекулами, необходимо осуществить смещение в сторону уменьшения угла  $\phi$ , а это приведет к значениям  $R_2$  порядка 0,172 (30 и  $210^\circ$ ).

Нами подробно рассмотрена конформация  $\phi=40^\circ$  и  $\psi=220^\circ$ , для которой  $R_2=0,105$ . Для этой конформации фактор  $R_1$ , рассчитанный по всем наблюдаемым рефлексам, равен 29 %. Эта структура характерна тем, что обе группы CONH располагаются в одной плоскости, совпадающей с плоскостью 010 решетки. При этом одна пара NH и CO оказывается на одной линии, и расстояние NH...O получается близким 3,2 Å, т. е. можно считать, что эта пара связана водородной связью. Расстояние NH...O для другой пары атомов NH и CO порядка 5 Å, и, следовательно, эта амидная группа свободна. В таком случае в спектре должны были бы наблюдаваться две полосы группы NH: одна — для свободной группы, а другая — для связанной. Как отмечалось выше, в ИК-спектрах нет полос свободного колебания. Приходится отказаться от этой конформации и перейти к конформациям, для которых  $\psi=200-\phi$ , хотя значение  $R_2$ -фактора здесь выше, чем для  $\psi=180^\circ+\phi$ .

Наименьшее значение  $R_2=0,129$  на этой ветви соответствует углам  $\phi=-45^\circ$ ,  $\psi=155^\circ$  (рис. 4). Рассмотрим подробно эту конформацию. Координаты этой структуры приведены в табл. 3. Расчетные значения  $F^2$ -структурных факторов приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, экспериментальные и расчетные значения структурных факторов близки, кроме значения  $F^2$ -рефлекса 100 и 010. Экспериментальный структурный фактор равен 1,5, а расчетное значение ~10. В то же время на нулевой слоевой линии, где расположен этот рефлекс, наблюдается сильное рассеяние, которое хорошо видно при съемке с монохроматором. Такое рассеяние вдоль слоевой линии может возникнуть в результате нарушения дальнего порядка в направлении, перпендикулярном плоскостям, 100 или 010. Такого рода нарушения вполне могут объяснить расхождения вычисленного и измеренного структурного фактора рефлекса 010. Фактор  $R_1$ , рассчитанный по всем рефлексам, равен 24 %, а без рефлекса 100  $R_1=19\%$ . Расчет межатомных расстояний между искомой молекулой и ее соседями дает нам набор нормальных ван-дер-ваальсовых расстояний для всех пар атомов (Å): для C—C 3,30; C=O 3,28; C—N 3,28, NH...O 3,22; фенилен — фенилен 3,50. Углы  $\phi=45^\circ$  и  $\psi=155^\circ$  приблизительно равны углам, которые получаются между осью  $ox$  (взятой в плоскости  $xy$ , перпендикулярной оси  $c$ ) и проекциями осей  $a$  и  $b$  на плоскость  $xy$  (рис. 2). Это означает, что пло-

скости, по которым могут быть водородные связи, совпадают с плоскостями 010 и 100 в решетке. Структура получается аналогичной структуре  $\gamma$ -формы найлона-8, предложенной Фогельсонгом [11]. В табл. 3 приведены координаты атомов, обозначенных на рис. 2, в прямоугольной и три-

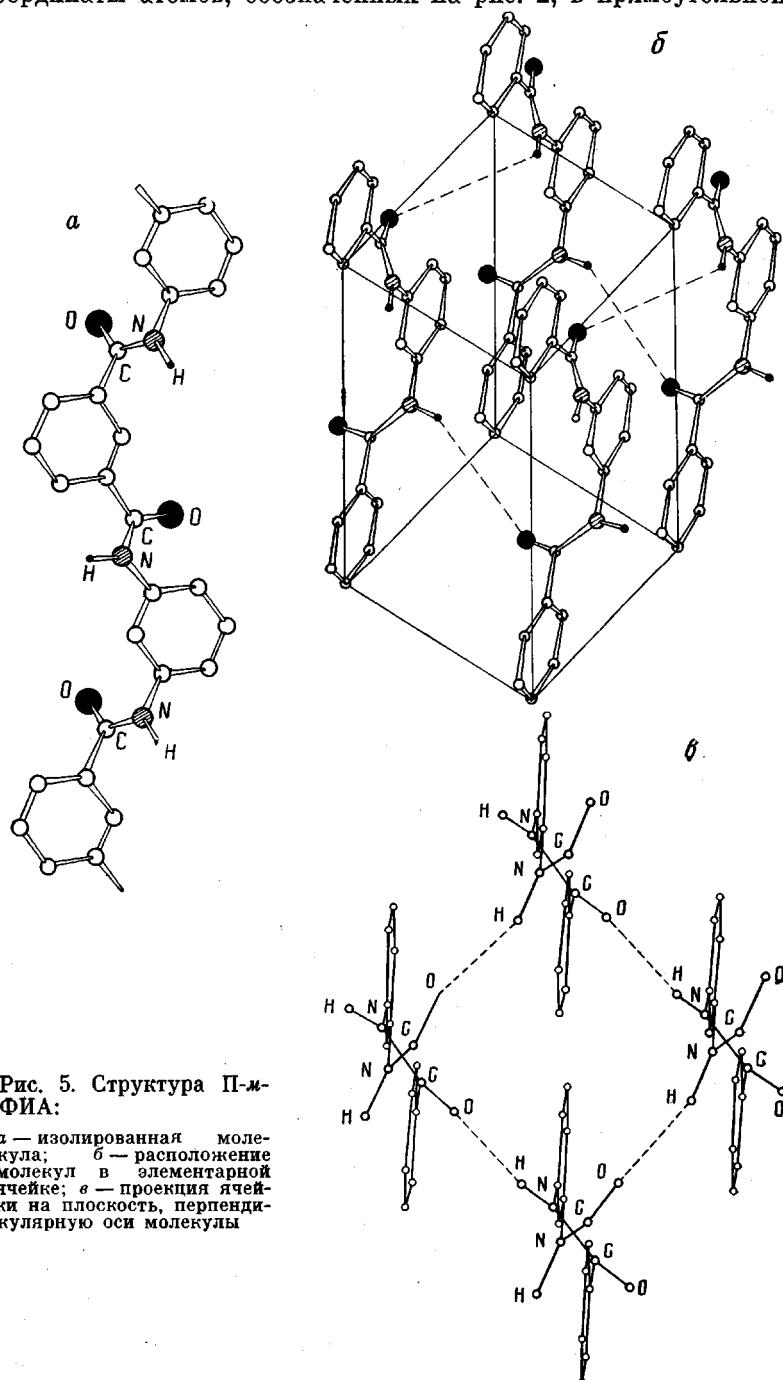


Рис. 5. Структура П-*m*-ФИА:

*a* — изолированная молекула; *б* — расположение молекул в элементарной ячейке; *в* — проекция ячейки на плоскость, перпендикулярную оси молекулы

клиновой системе. На рис. 5 приведено изображение изолированной молекулы, молекулы в ячейке и проекции ячейки на плоскость  $xoy$ , перпендикулярную оси *c*. В этой структуре обе амидные группы расположены в пространстве так, что связи  $C=O$  одной молекулы и  $N-H$  — другой почти параллельны друг другу и находятся на одной прямой. Расстояния  $NH \dots O$

равны 3,22 Å. Эти расстояния несколько больше полученных по ИК-спектрам. Однако известны структуры [7, 12], в которых расстояние NH...O~3,2 Å и есть водородная связь. Существенно то, что угол NHO~175°, т. е. расстояние H...O составляет примерно 2,1 Å, что значительно меньше равновесного расстояния, равного 2,5–2,6 Å. Углы между связью N–H и осью текстуры составляют 47 и 80°. Дихроизм полосы NH, рассчитанный по этим углам, равен 1,66. Экспериментальное значение дихроизма колебается от 1,60 до 1,68. Также хорошо согласуются расчетные значения дихроизма для валентных колебаний C=O и C–N с наблюдаемыми значениями дихроизма по ИК-спектрам (табл. 2).

Таблица 3

Координаты атомов

АТОМ	В прямоугольной системе			В триклинной системе		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub>	-0,86	0,065	1,10	-0,106	0,126	0,100
C <sub>3</sub>	-0,35	-0,030	2,40	-0,051	0,042	0,210
C <sub>4</sub>	1,03	-0,190	2,60	0,11	-0,168	0,219
C <sub>5</sub>	1,89	-0,255	1,50	0,216	-0,294	0,118
C <sub>6</sub>	1,38	-0,160	0,197	0,161	-0,210	0,008
C <sub>7</sub>	1,59	-0,290	4,00	0,169	-0,260	0,337
O <sub>8</sub>	1,05	-0,996	4,82	-0,011	-0,294	0,370
N <sub>9</sub>	2,67	0,390	4,34	0,42	-0,300	0,405
C <sub>10</sub>	3,19	0,292	5,67	0,475	-0,386	0,516
C <sub>11</sub>	2,33	0,357	6,77	0,369	-0,260	0,617
C <sub>12</sub>	2,85	0,262	8,07	0,424	-0,343	0,726
C <sub>13</sub>	4,22	0,102	8,26	0,584	-0,554	0,735
C <sub>14</sub>	5,08	0,037	7,16	0,691	-0,680	0,634
C <sub>15</sub>	4,57	0,133	5,86	0,636	-0,600	0,525
N <sub>16</sub>	1,97	0,328	9,19	0,315	-0,215	0,830
C <sub>17</sub>	2,31	-0,230	10,34	0,277	-0,350	0,900
O <sub>18</sub>	3,37	-0,790	10,43	0,333	-0,575	0,880

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы относительно структуры П-*m*-ФИА. Ячейка триклинная со следующими параметрами:  $a=b=5,36 \text{ \AA}$ ;  $c=11,30 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=\beta=112^{\circ}40'$ ;  $\gamma=87^{\circ}35'$ ;  $z=1$ ;  $\rho_{\text{крис}}=1,465 \text{ г/см}^3$ . Плоскости фенильных групп параллельны и расположены под углом 10° к направлению оси цепи, плоскости CONH расположены попеременно в плоскостях 010 и 100. При этом образуется пространственная сетка водородных связей, связывающая все амидные группы.

Однако это не означает, что других конформаций быть не может. Как мы уже отмечали, очень возможна вторая конформация, где в некоторых молекулах группы NHCO лежат в параллельных плоскостях. Как видно из результатов, приведенных в работе, эта вторая конформация, которую в отличие от первой можно назвать слоевой, не противоречит рентгеноструктурным данным, поскольку *R*-фактор для нее (29%) мало отличается от *R*-фактора основной структуры (24%). Однако в слоистой конформации не все группы NH и CO связаны водородными связями, что противоречит результатам ИК-спектроскопии. Уменьшение числа водородных связей, по-видимому, скажется на физико-химических свойствах. Так, в работе [13] по растворимости П-*m*-ФИА обнаружена двухфазность полимера, причем одна фаза более растворима, чем другая. Автор предполагает, что в более растворимой фазе меньше межмолекулярных водородных связей. Существование второй конформации может быть причиной появления дополнительного рефлекса  $d=6,48 \text{ \AA}$  на нулевой слоевой линии, о котором говорилось в начале статьи. Величина  $d=6,48 \text{ \AA}$  равна удвоенному межплоскостному расстоянию рефлекса 110 с  $d=3,24 \text{ \AA}$ . Для прояв-

ления дополнительного рефлекса достаточно предположить, что в некоторых областях кристаллитов чередуются цепи с разной конформацией. Такое чередование приведет к удвоению ячейки и тогда на рентгенограмме наряду с  $d=3,24 \text{ \AA}$  появится рефлекс с  $d=6,48 \text{ \AA}$ .

Кроме второй конформации, для которой угол  $\phi=220^\circ$  при  $\psi=40^\circ$ , возможен целый набор конформаций, для которых угол  $\phi \approx 40^\circ$ , а  $\psi$  меняется в пределах от  $40$  до  $230^\circ$ . Такой беспорядок в поворотах второй амидной группы может привести к изменению межмолекулярных расстояний в направлении оси  $b$ , что в свою очередь приведет к уменьшению интенсивности рефлекса  $010$  и к появлению дополнительного рассеяния вдоль нулевой слоевой. Как мы уже отмечали выше, такого рода эффекты действительно отмечаются на рентгенограммах.

Авторы благодарят Е. П. Краснова и Б. Б. Лаврова за обсуждение результатов.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
29 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, А. И. Фоменко, Высокомолек. соед., 7, 1592, 1965.
2. Е. П. Краснов, Б. Б. Лавров, В. С. Захаров, Е. А. Воробьев, В. А. Пангаев, Л. С. Герасимов, Химич. волокна, 1971, № 1, 49.
3. H. Herlinger, Textiel-Praxis, 1972, № 3, 4.
4. International Tables for x-ray Crystallography, v. 3, Birmingham, 1962.
5. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 207.
6. J. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
7. Дж. Пиментел, О. Мак-Кленлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 80.
8. Р. Эбинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 277.
9. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950, стр. 246.
10. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 587.
11. D. C. Vogelsong, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
12. W. Fuller, J. Phys. Chem., 63, 1705, 1959.
13. Пат. США 3287324, 1965.