

УДК 541.64:539.2

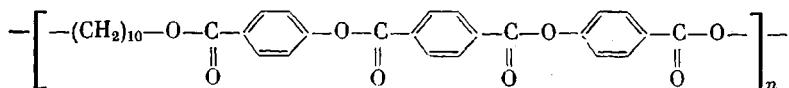
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА  
И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОТРОПНОГО  
МЕЗОМОРФИЗМА ЭТОГО ПОЛИМЕРА**

Лишатов Ю. С., Гойхман А. Ш., Желевская Л. П.,  
Дмитрук Н. В., Шилов В. В., Билибин А. Ю.,  
Скородюков С. С.

Установлена структура кристаллической решетки полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата. Период идентичности вдоль оси макромолекулы включает два мономерных звена, имеющих конформацию, отличную от полностью вытянутой. Параметры ромбической ячейки:  $a=53,7$ ,  $b=39,9$ ,  $c=57,7$  Å. Размещение цепей в ячейке характеризуется наличием скосенного слоя, который объединяет выходы торцов мезогенных групп, содержащих фенильные остатки. Это предполагает возможность существования смектической структуры с периодичностью  $\sim 25$  Å. Приведены варианты структуры, объясняющие происхождение большой элементарной ячейки.

Наиболее характерные свойства полимерных жидкких кристаллов связаны с особенностями их структуры [1, 2]. Последние в свою очередь находятся в непосредственной зависимости от характера трехмерной упорядоченности соответствующих кристаллов. Учитывая, что к настоящему времени остается недостаточно ясным обширный круг вопросов, связанных с формированием структуры полимерных жидкких кристаллов, представляется важным установление генезиса структурных превращений кристалл — жидккий кристалл. Для этой цели необходимы данные о кристаллической структуре полимеров, склонных к проявлениям мезоморфизма. К сожалению, такого рода данные, хотя бы на уровне завершенности первого этапа структурного анализа (тип и параметры элементарной ячейки, конформации цепи в решетке, число мономеров в ячейке [3]) отсутствуют.

Как известно, наиболее благоприятными для структурного анализа являются волокнообразующие полимеры с совершенной кристаллической структурой [4]. К числу таких полимеров относится полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (ПФОБ), содержащий мезогенные группы и гибкие развязки в основной цепи. Химическое строение мономерного звена этого полимера имеет вид



ПФОБ относится к числу наиболее изученных полимеров с мезогенными группами в цепи [5—14]. Однако и для названного полимера данные о кристаллической структуре ограничены в основном величинами межплоскостных расстояний и предположениями о конформации цепи в кристалле. В связи с этим предпринята попытка осуществить первый этап структурного анализа данного полимера. Получение соответствующих сведений позволит дать более обоснованную интерпретацию перехода кристалл — жидккий кристалл в полимерном смектике и создаст предпосылки для моделирования структуры кристаллов ПФОБ с последующим осуществлением заключительного этапа структурного анализа — определения координат атомов в ячейке и расчета теоретических структурных факторов.

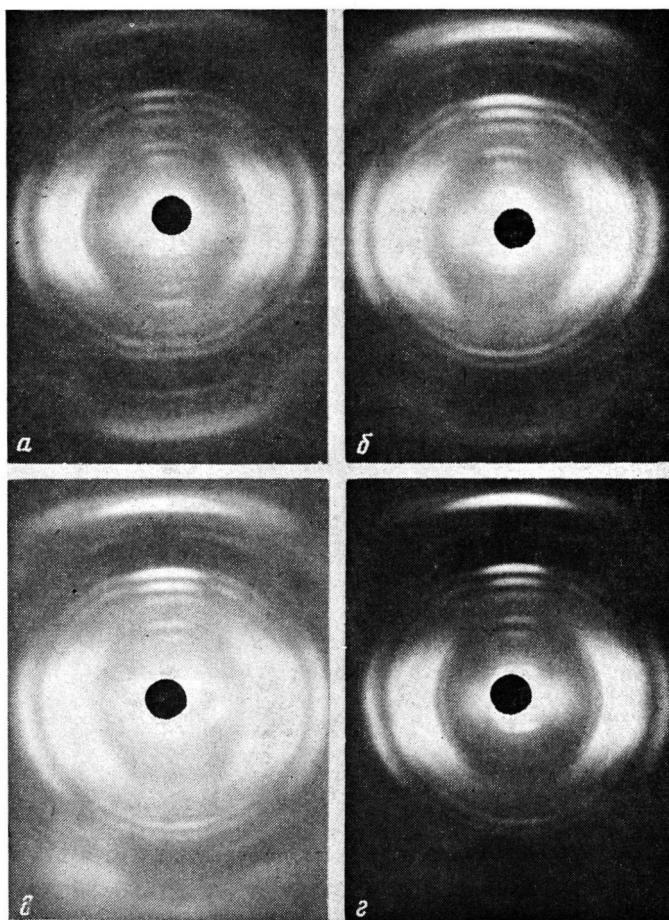


Рис. 1. Фоторентгенограммы ПФОБ при прямой съемке (a) и при съемке под углами 11 (б), 14 (в) и 22° (г)

Для исследований использовали полимер, синтезированный по описанной ранее методике [15]. Характеристическая вязкость в растворе трифторуксусной кислоты составляет 1,9 г/дл, что соответствует  $M=4,2 \cdot 10^4$  [16]. По данным поляризационной микроскопии и ДСК, он переходит в мезоморфное состояние при 223°, а в изотропное – при 298°. Волокно было сформовано из расплава, находящегося при температуре 240° (область ЖК-состояния), через фильтру диаметром 2 мм с приемом волокна в холодную воду. Волокно было подвергнуто отжигу при 220° в течение 6 ч в вакууме (1 мм рт. ст.)

Фоторентгенограммы получали в цилиндрической камере РКВ-86 и в вакуумной камере с плоской кассетой. Расположение оси текстуры в камере РКВ-86 горизонтальное, что достигается использованием специального держателя, закрепляемого на стандартной гониометрической головке. Это позволяет осуществлять наклонную съемку, используя гониометрические устройства камеры и вводя последовательно в отражающее положение группы рефлексов на различных слоевых линиях. Уточнение положения некоторых рефлексов производили на дифрактометре ДРОН-2,0. Излучение  $\text{Cu } K\alpha$  с Ni-фильтром использовали сцинтилляционный счетчик и амплитудную дискриминацию. Плотности измеряли методом градиентной трубы в смеси *m*-ксилол – четыреххлористый углерод.

На рис. 1 приведены текстуррентгенограммы прямой и наклонной съемок, на рис. 2 – схема текстуррентгенограммы, представляющая собой синтез нескольких наклонных съемок. Получение схемы такого типа является необходимым этапом структурного анализа в случае одноосной текстуры, позволяющим наблюдать максимально полную картину расположения всех рефлексов, т. е. некую «искусственную» рентгенограмму, которая не может быть получена в отдельной съемке.

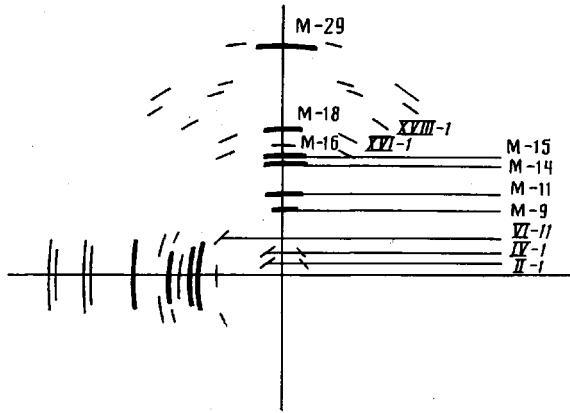


Рис. 2. Схема текстуррентгенограммы ПФОБ

Расчет меридианальных интерференций и слоевых линий является наиболее объективной процедурой, так как здесь не делается никаких предварительных допущений и правильная нумерация слоевых линий получается сразу же при вычислении минимальных целочисленных значений индексов  $l$  по всем слоевым. В табл. 1 сведены результаты обработки меридианальных интерференций и рефлексов на слоевых линиях. Как видно из табл. 1, целочисленные номера слоевых линий естественным образом выявляются при удвоении отношений  $L_{II-i}/L_i$ , где  $L_{II-i}$  — периодичность, выявляемая по первому четырехточечному рефлексу (II-1). Соответствующие значения периода  $c_i$ , вычисляемые для каждой слоевой линии по соотношению

$$c_i = L_i l_i$$

приведены в последнем столбце табл. 1. Среднее значение по всем слоевым оказывается равным 57,7 Å. Учитывая значение длины мономерного звена в максимально выпрямленной конформации (32–33 Å) [5, 14], можно заключить, что период с включает два мономерных звена, имеющих конформацию, отличную от полностью выпрямленной. Изгибание цепи может осуществляться за счет «шарнирного» действия кислородных атомов в сложноэфирной группировке, связывающей фениленовые остат-

Таблица 1

Исходные и промежуточные данные обработки меридианальных интерференций и слоевых линий рентгенограммы одноосной текстуры ПФОБ

Обозначение рефлекса	Тип рефлекса *	$\mu (\text{К})_j$ $2\theta (\text{M})$	$\frac{\sin \mu (\text{К})_j}{\sin \theta (\text{M})}$	$L_i, \text{ Å}$	$L_{n-1}/L_i = m_i$	$2m_i$	Номер слоевой	$c_i, \text{ Å}$
II-1	K	3°02'	0,0529	29,0	1,00	2,00	2	58,0
IV-1	K	6°00'	0,1045	14,8	1,96	3,92	4	59,2
IV-2	K	6°06'	0,1063	14,49	2,00	4,00	4	57,9
VI-1	K	9°30'	0,1652	9,34	3,10	6,20	6	56,1
M-9	M	14°02'	0,1220	6,31	4,59	9,18	9	56,8
M-11	M	17°06'	0,1486	5,18	5,59	11,18	11	56,98
M-14	M	21°45'	0,1876	4,10	7,07	14,14	14	57,4
M-15	M	23°00'	0,1994	3,86	7,51	15,02	15	57,9
M-16	M	24°40'	0,2138	3,60	8,05	16,10	16	57,6
XVI-1	K	23°59'	0,4064	3,68	7,88	15,76	16	58,8
M-18	M	27°56'	0,2413	3,19	9,09	18,18	18	57,4
XVIII-1	K	27°19'	0,4587	3,23	8,98	17,95	18	58,1
XVIII-2	K	27°19'	0,4587	3,23	8,98	17,95	18	58,1
XXI-1	K	31°59'	0,5295	2,76	10,5	21,02	21	57,96
XXIII-1	K	34°39'	0,5685	2,55	11,4	22,80	23	58,6
XXIII-2	K	34°55'	0,5722	2,53	11,5	23,00	23	58,2
XXV-1	K	38°39'	0,6244	2,28	12,7	25,4	25	57,0
M-29	M	45°30'	0,3869	1,99	14,5	29,0	29	57,7
XXIX-1	K	45°30'	0,7132	1,99	14,5	29,0	29	57,7

\* М — рефлекс на меридиане текстуррентгенограммы, К — рефлекс в квадранте.

ки. Возможная причина свертывания цепи состоит в некомпланарном расположении фениленовых остатков.

При рассмотрении экваториальных рефлексов и рефлексов в квадрантах с целью определения остальных параметров решетки необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. На текстуррентгенограммах имеются два малоугловых четырехточечных рефлекса, имеющих явно кристаллографическое, а не морфологическое происхождение (II-1, IV-1). Включение этих интерференций в общий массив «кристаллических» рефлексов с неизбежностью предполагает большие значения параметров элементарной ячейки. Следует также отметить отсутствие рефлексов в довольно широком угловом диапазоне между малоугловыми рефлексами и первой интерференцией на экваторе. В связи с этим неизбежно появление больших индексов уже у самых первых экваториальных отражений.

Первоначальный выбор типа решетки диктуется общими соображениями о распространенности полимерных кристаллитов различной симметрии. Поскольку наиболее распространенным типом в полимерах является моноклинный [17], целесообразно было вначале проверить «моноклинную» гипотезу. Записав квадратичную форму для моноклинной сингонии в виде

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 - 2hl \cos \beta \sqrt{AC}$$

( $A = \sin^2 \theta_{000}$ ,  $B = \sin^2 \theta_{010}$ ,  $C = \sin^2 \theta_{001}$ ;  $\beta$  – угол моноклинности), применим ее к индицированию первых четырехточечных рефлексов. Первый из них (II-1) может быть представлен индексами  $h20$  или  $02l$  причем  $h$  или  $l$  должны быть равны единице. В противном случае ( $h, l > 1$ ), это дает слишком большую элементарную ячейку. Примем индексы первого четырехточечного рефлекса <sup>1</sup> равными 120. Тогда

$$\sin^2 \theta_{120} = A + 4B,$$

что при уже известном  $B = \lambda^2/4c^2 = 17,76 \cdot 10^{-5}$  позволяет оценить величину  $A = 20,47 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, может быть оценена величина  $a \sin \beta$ . Эта оценка показывает, что минимальное значение периода  $a$  должно составлять  $\sim 55 \text{ \AA}$  для случая  $\sin \beta = 1$ , т. е. для ортогональной ячейки. Любое иное значение угла  $\beta$  приводит к слишком большим значениям периода  $a$ .

Проверка второго четырехточечного рефлекса (IV-1), входящего в зону первого четырехточечного рефлекса, имеющего индексы 140, дает согласованную картину ( $\sin^2 \theta_{140}^0 = 3,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $\sin^2 \theta_{140}^p = 3,06 \cdot 10^{-3}$ ).

Приведенные факты дают основание для индицирования рефлексов в ромбических осиях, для которых квадратичная форма имеет более простой вид.

Все рефлексы текстуррентгеноGRAMмы хорошо индицируются в ромбической элементарной ячейке с параметрами

$$a = 53,7 \text{ \AA}; \quad b = 39,9 \text{ \AA}; \quad c = 57,7 \text{ \AA}$$

Порядок величин  $a$  и  $b$  подтверждается с помощью критерия Липсона для ромбических решеток [18].

Сводная таблица индицирования (табл. 2) демонстрирует хорошее совпадение экспериментальных и расчетных величин межплоскостных расстояний.

Измерение плотности дает значение  $\rho = 1,207 \text{ г}/\text{см}^3$ , что позволяет оценить число цепей, приходящихся на элементарную ячейку. Если в первом приближении считать, что найденное значение плотности равно плотности кристаллита, в результате несложных расчетов можно оценить количество цепей, приходящихся на одну ячейку:  $z \approx 82-83$ . Однако эта величина не удовлетворяет принципу подсчета количества цепей, задаваемому выражением

$$z = 1 + z_a + z_b + z_a z_b,$$

где первое слагаемое соответствует вкладу цепей, находящихся на ребрах

<sup>1</sup> В случае моноклинной ячейки осью, совпадающей с осью текстуры, является ось  $b$ .

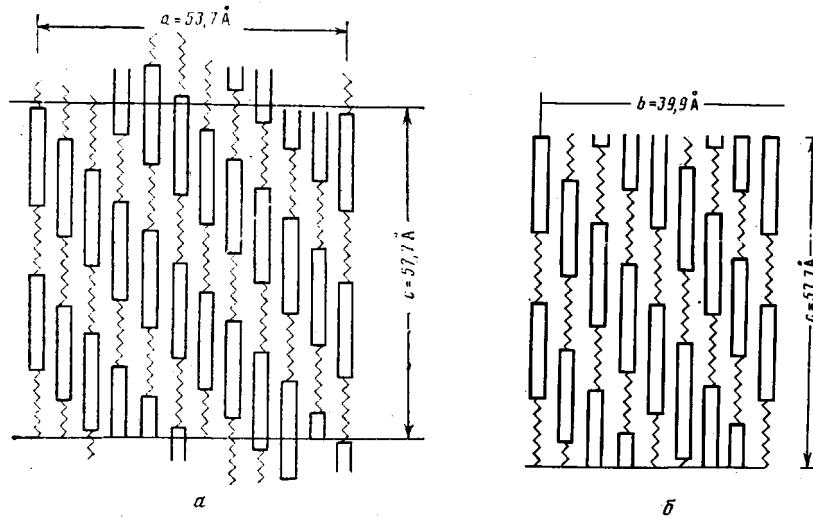


Рис. 3. Сечение элементарной ячейки ПФОБ «ac» (a) и «bc» (b)

ячейки,  $z_a$ ,  $z_b$  — количество цепей, проходящих по граням  $ac$  и  $bc$  соответственно, исключая реберные цепи. В связи с этим в качестве  $z$  следует брать величину, удовлетворяющую приведенному выражению и являющуюся наиболее близкой к приближенной оценке со стороны больших значений. Таким числом оказывается  $z=88$ , откуда плотность кристаллитов  $\rho_c=1,294 \text{ г}/\text{см}^3$ . В этом случае реализуются естественные межмолекулярные расстояния, характерные для полимерных кристаллитов ( $4,8\text{--}5,0 \text{ \AA}$ ).

Размещение столь большого количества цепей вдоль ребер  $a$  и  $b$  требует наличия закономерного сдвига соседних цепей на величину единичной сдвиговой трансляции, равной  $t_i=c/n_i$  ( $n_i$  — число единичных трансляций вдоль различных осей). Расчет показывает, что  $t_a=5,2$  и  $t_b=7,2 \text{ \AA}$ ;  $n_a=11$  и  $n_b=8$  (рис. 3). Очевидно, что в этом случае мезогенные группы должны образовывать склоненные слои, как следует из рис. 4.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния для рефлексов на текстуррентгенограмме ПФОБ и их теоретические значения, полученные на основании параметров ромбической ячейки

Номер слоевой	Обозначение рефлекса	$d_{\text{эксперимент, \AA}}$	$hkl$	$d_{\text{расчет, \AA}}$	Номер слоевой	Обозначение рефлекса	$d_{\text{эксперимент, \AA}}$	$hkl$	$d_{\text{расчет, \AA}}$
0	$\mathcal{E}_1$	5,57	740	5,53	9	$M_9$	6,31	009	6,62
	$\mathcal{E}_2$	4,90	460	4,91	11	$M_{11}$	5,18	00,11	5,25
			750	4,90	14	$M_{14}$	4,10	00,14	4,12
	$\mathcal{E}_3$	4,55	660	4,55	15	$M_{15}$	3,86	00,15	3,85
			070	4,48		$M_{16}$	3,60	00,16	3,61
	$\mathcal{E}_4$	4,13	13,00	4,14	16	XXVI-1(К)	3,35	60,16	3,36
			12,30	4,13					
	$\mathcal{E}_5$	3,13	890	3,12	18	$M_{18}$	3,39	00,18	3,38
2			3,10,0	3,12		XVIII-1(К)	2,61	10,4,18	2,60
	$\mathcal{E}_6$	2,85	3,11,0	2,84	21	XXI-1(К)	2,22	58,21	2,21
	$\mathcal{E}_7$	2,58	14,90	2,58		XXIII-1(К)	2,39	4,8,23	2,39
	$\mathcal{E}_8$	2,44	0,13,0	2,43	23	XXIII-2(К)	2,11	5,3,23	2,10
	II-1(К)	25,46	102	23,91		XXV-1(К)	2,24	2,3,25	2,25
	IV-1(К)	13,80	10,64	13,93	25				
	IV-2(К)	3,61	104	3,65	29	$M_{29}$	1,99	00,29	1,99
	VI-1(К)	4,69	746	4,78		XXIX-1(К)	1,81	10,4,29	1,81

Примечание. Э — экваториальный, М — меридиональный, К — квадрантный рефлексы.

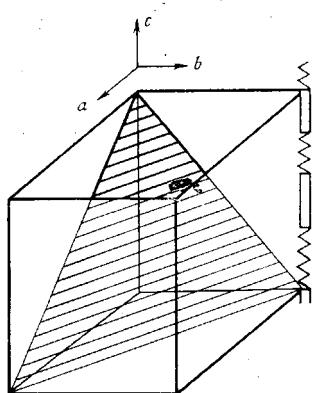


Рис. 4. Положение смектической плоскости в элементарной ячейке

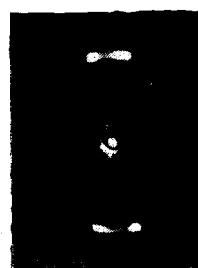


Рис. 5. Малоугловая фоторентгенограмма при  $240^\circ$

Мезогенные группы, выходящие на эти слои, своими торцами образуют своеобразные смектогенные заготовки, обеспечивающие фазовый переход кристалл — жидкый кристалл с малыми значениями энталпии перехода и незначительными приращениями энтропии [9]. Как следует из рис. 4, потенциальной смектической плоскостью является плоскость (III), показанная штриховкой. Действительно, данная плоскость является единственной из мыслимых кристаллографических плоскостей, полностью заселенной ароматическими кольцами. Именно по этой плоскости осуществляется максимальный контакт ароматических колец, способствующий проявлению сильных л-электронных взаимодействий. На важность такого рода взаимодействий в близких по химическому строению полимерах, склонных к образованию смектической мезофазы, указывается в работе [19]. Вследствие погасания отражение от этой плоскости в кристаллическом состоянии не наблюдается. В ЖК-состоянии, где в силу полной потери трехмерной симметрии не действуют законы погасания, высокая электронная плотность на этой плоскости в сочетании с ее устойчивостью должна обеспечить появление соответствующей интерференции в малоугловой области рассеяния. Таким образом, результаты анализа установленной кристаллической структуры позволяют считать, что при сохранении макроскопической ориентации отражение от этой плоскости должно привести к появлению четырехточечного рефлекса.

На рис. 5 приведена малоугловая рентгенограмма, полученная от волокна исследуемого полимера, нагретого до  $240^\circ$  (т. е. выше точки перехода кристалл — жидкый кристалл). При наличии размытого диффузного гало в широкоугловой области в малых углах действительно наблюдается четырехточечный рефлекс. В связи с рассматриваемым эффектом следует особенно обратить внимание на то обстоятельство, что во всех структурных исследованиях ЖК-состояния данного полимера брэгговский период в малых углах сопоставляется обычно с длиной мономерного звена. Очевидно, этому способствует близость значений длины полностью выпрямленной цепи и наблюдаемых брэгговских периодов.

В заключение рассмотрим вопрос о необычно больших значениях параметров ячейки ПФОБ. Подобные явления характерны для кристаллографии биополимеров: ДНК, глобулярных белков, фибриллярных белков, вирусов. Все они имеют ромбические или моноклинные ячейки, содержащие до двухсот молекул на ячейку и характеризуются чрезвычайно большими значениями параметров кристаллических решеток [20]. В отдельных случаях периоды элементарной ячейки превышают 150 Å. В биополимерах это объясняют исключительно большими размерами элементарного химического звена.

Очевидно, что в рассматриваемом полимере причиной больших значений параметров элементарной ячейки также является большая длина мономерного звена и его конформация, требующая включения двух звеньев

ев в кристаллографический период. Интересно отметить, что расшифровку структуры решетки полимера, напоминающего по строению ПФОБ, но не имеющего его конформационных особенностей, осуществили в работе [21]. На рентгенограмме этого полимера в силу указанных причин отсутствуют малоугловые «кристаллические» рефлексы, и параметры элементарной ячейки оказываются обычными, характерными для большого числа линейных кристаллизующихся полимеров.

Следует заметить, что для обширного класса полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи следует ожидать проявления структурных особенностей, аналогичных обнаруженным для ПФОБ. Об этом свидетельствует схема рентгенограммы высокоориентированного поли-*n*-фениленсебацил-ди-*n*-оксибензоата, содержащего на две группы CH<sub>2</sub> в метиленовой развязке меньше, чем рассматриваемый полимер [22].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 304.
- Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 352.
- Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ/Под ред. Белова Н. В. 2-е изд. М., 1964. С. 361.
- Вайнштейн Б. Н. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., 1963. С. 327.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
- Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 328.
- Григорьев А. И., Матвеева Г. М., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 143.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
- Ельяшевич Г. К., Пашковский Е. Э., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 911.
- Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 80.
- Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 623.
- Frosini V., Marchetti A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. В. 3. № 11. С. 785.
- Jin J. I., Antoun S., Ober Ch. K., Lenz R. W. // Brit. Polymer J. 1980. V. 12. № 1. P. 132.
- Ober Ch. K., Jin J. I., Lenz R. W. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. В. 4. № 1. С. 49.
- Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
- Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Цветков В. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 624.
- Липсон Г., Стил Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., 1972. С. 384.
- Krigbaum W. R., Wantanabe J., Ishikawa T. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1271.
- Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. Т. 772.
- Коршак В. В., Цванкин Д. Я., Бабчинцев Т. М. Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 40.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 891.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
19.XI.1985

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

**CRYSTALLINE STRUCTURE  
OF POLYDECAMETHYLENETEREPHTHALOYL-DI-*p*-OXYBENZOATE  
AND RELATED FEATURES OF ITS THERMOTROPIC MESOMORPHISM**

Lipatov Yu. S., Goikhman A. Sh., Zhelevskaya L. P.,  
Dmitruk N. V., Bilibin A. Yu., Shilov V. V.,  
Skorokhodov S. S.

S u m m a r y

The structure of the crystalline lattice of polydecamethyleneterephthaloyl-di-*p*-oxybenzoate has been determined. The identity period along the macromolecule axis includes two repeating units having the conformation differing from the completely elongated one. The parameters of the rhombic cell are:  $a=53.7 \text{ \AA}$ ,  $b=39.9 \text{ \AA}$ ,  $c=57.7 \text{ \AA}$ . The disposition of chains in a cell is characterized by the presence of the skewed layer uniting the exits of end faces of mesogenic groups containing phenyl residuals. Such structure assumes the possibility of existence of the smectic structure having the period value  $\approx 25 \text{ \AA}$ . The variants of chains dislocation are presented explaining the appearance of so large elementary cell.