

УДК 541.64:539.2:547.1'128

## СТРУКТУРА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ В ПОЛИДИФЕНИЛСИЛОКСАНЕ<sup>1</sup>

© 1996 г. В. С. Папков, М. В. Герасимов, М. И. Бузин, М. Н. Ильина, Л. Г. Казарян

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.11.95 г.

Полидифенилсилоксан может образовывать три упорядоченные фазы: две кристаллические фазы и мезофазу. Фаза I, образующаяся при синтезе полидифенилсилоксана твердофазной полимеризацией и при его кристаллизации из раствора в дифениловом эфире, является достаточно разупорядоченной кристаллической тетрагональной модификацией с параметрами элементарной ячейки  $a = 1.02$  нм и  $c = 0.99$  нм. Фаза II, образующаяся при кристаллизации полимера из мезоморфного состояния, является термодинамически равновесной кристаллической фазой. Она относится к моноклинной сингонии и имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 2.133$  нм,  $b = 0.991$  нм,  $c = 2.03$  нм и  $\gamma = 108.9^\circ$ . Фаза III (мезофаза) предположительно относится к двумерноупорядоченным колончатым фазам.

К настоящему времени исследована кристаллическая структура ряда линейных полиорганосилоксанов с алифатическими и ароматическими заместителями у атома кремния [1–4]. Способность многих из них образовывать термотропные мезофазы [5–7] обуславливает особое внимание к изучению их структуры. Полидифенилсилоксан (ПДФС) представляет собой один из наиболее интересных полимеров такого рода. Кристаллическая структура ПДФС была предметом изучения в работе [8]. К сожалению, авторы не смогли подготовить ориентированные образцы вследствие невысокой молекулярной массы исследованного ПДФС. Основываясь на дифрактограммах кристаллического порошкообразного образца ПДФС и предполагая аналогию между кристаллической структурой ПДФС и установленной ранее кристаллической структурой фаз полифенилтолилсилоксанов [4], они определили кристаллическую ячейку ПДФС как ромбическую с параметрами  $a = 2.01$  нм,  $b = 1.051$  нм и  $c = 1.024$  нм.

Нами был разработан способ получения высокомолекулярного ПДФС и методом сканирующей калориметрии было показано, что в зависимости от способа приготовления образцов высокомолекулярного ПДФС он плавится (переходит в мезоморфное состояние) в области 230 или 260°C [9]. Этот факт, предполагающий наличие двух кристаллических модификаций ПДФС, послужил причиной дополнительного исследования его структуры. Некоторые результаты этого исследования представлены в настоящей работе.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04687).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПДФС с удельной вязкостью 2.7 (в 1%-ном растворе в дифениловом эфире, при 145°C), полученный полимеризацией гексафенилциклогексилсилоксана в твердой фазе в присутствии KOH при 180°C [9]. Исследовали образцы ПДФС, выделенные непосредственно из реакционной смеси после дезактивации катализатора триметилхлорсиланом и экстракции мономерной части бензолом в аппарате Сокслета, а также образцы, полученные через стадию гелеобразования при охлаждении раствора ПДФС с концентрацией порядка 5% в дифениловом эфире. Дифениловый эфир экстрагировали ацетоном.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2 на образцах весом ~15 мг при скорости нагревания 8 град/мин.

Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 (в режиме отражения и на просвет) на спрессованных образцах ПДФС. Для получения текстуррентгенограмм применяли рентгеновские камеры РКВ и РКВТ-400 (для температурных съемок) с плоскими кассетами. В обоих случаях использовали  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение (фильтр-никелевая фольга). Ориентирование образцов ПДФС (в виде пластин) проводили путем их соэкструзии со свинцом через капилляр при температуре 150°C (кратность вытяжки 16). Для получения пластин порошкообразный ПДФС, выделенный из геля (см. выше), прессовали при 100°C.

Плотность образцов ПДФС определяли методом гидростатического взвешивания в смеси де-

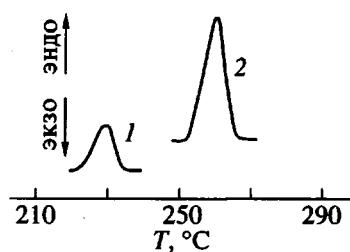


Рис. 1. ДСК-термограммы образца ПДФС, выделенного из геля (1), и того же образца после термостатирования при 290°C в течение 1 ч (2). Скорость нагревания 8 град/мин.

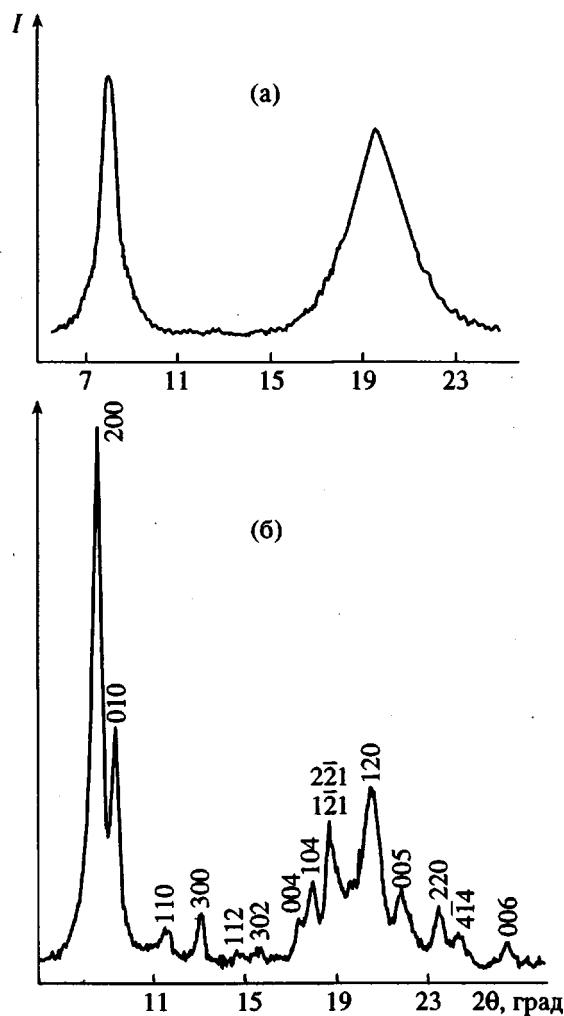


Рис. 2. Дифрактограммы образца ПДФС, выделенного из геля (а), и того же образца после термостатирования при 290°C в течение 1 ч (б). Съемка в режиме отражения.

цилового спирта и хлороформа при 25°C. Образцы предварительно вакуумировали в течение 1 ч.

Для дилатометрических исследований использовали термомеханический анализатор УИП-70-М. Скорость нагревания или охлаждения равна

2.5 град/мин. Для измерений использовали полый кварцевый шток с наружным диаметром 4 мм и сферическим окончанием. Диапазон деформаций составлял 0–1 мм при погрешности менее  $5 \times 10^3$  мм. Измерения проводили на прессованных образцах ПДФС с диаметром 7 и высотой 5 мм. Образцы прессовали при 280°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые ДСК для образца ПДФС, полученного из геля (образец А), и того же образца, нагретого до 290°C со скоростью 8 град/мин, выдержанного при этой температуре в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры с той же скоростью (образец Б). В первом случае пик плавления (переход в мезофазу) находится при 230°C, а теплота перехода составляет 11.5 Дж/г. Во втором случае температура пика смещается к 260°C, а теплота перехода возрастает до 29.0 Дж/г. Кривые ДСК для образцов ПДФС, выделенных из реакционной смеси, практически подобны кривой ДСК образца А.

На рис. 2 приведены дифрактограммы для образцов А и Б. Видно, что они значительно отличаются друг от друга. Дифрактограмма кристаллической фазы образца А (рис. 2а) характеризуется наличием двух рефлексов: достаточно резкого межцепочного рефлекса при  $2\theta = 8.7^\circ$  и широкого рефлекса с центром при  $2\theta = 19.5^\circ$ . Далее эта фаза будет обозначена как фаза I. На дифрактограмме кристаллической фазы образца Б (фаза II), представленной на рис. 2б, присутствует большое количество резких рефлексов, свидетельствующих о высокой степени кристалличности и достаточно совершенной кристаллической структуре образца. Положение кристаллических рефлексов очень близко к положению рефлексов кристаллической фазы ПДФС, описанной в работе [8]. Отметим, что фаза II образуется также при охлаждении после выпаривания растворов ПДФС в дифениловом эфире при 290–300°C. Термоплавлении таких образцов ПДФС составляет 40 Дж/г (их степень кристалличности, вероятно, близка к единице) [9].

Текстуррентгенограммы фаз I и II и схематическое изображение рефлексов на них представлены на рис. 3. Ориентированный образец, содержащий фазу I, был получен способом, описанным в экспериментальной части. Отжиг этого образца при 290°C в течение 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры позволил получить хорошо ориентированную фазу II.

Судя по более высоким температуре и теплоте перехода, фаза II является термодинамически равновесной кристаллической модификацией ПДФС. Относительно большое количество четких рефлексов на текстуррентгенограмме (рис. 3в, 3г) и

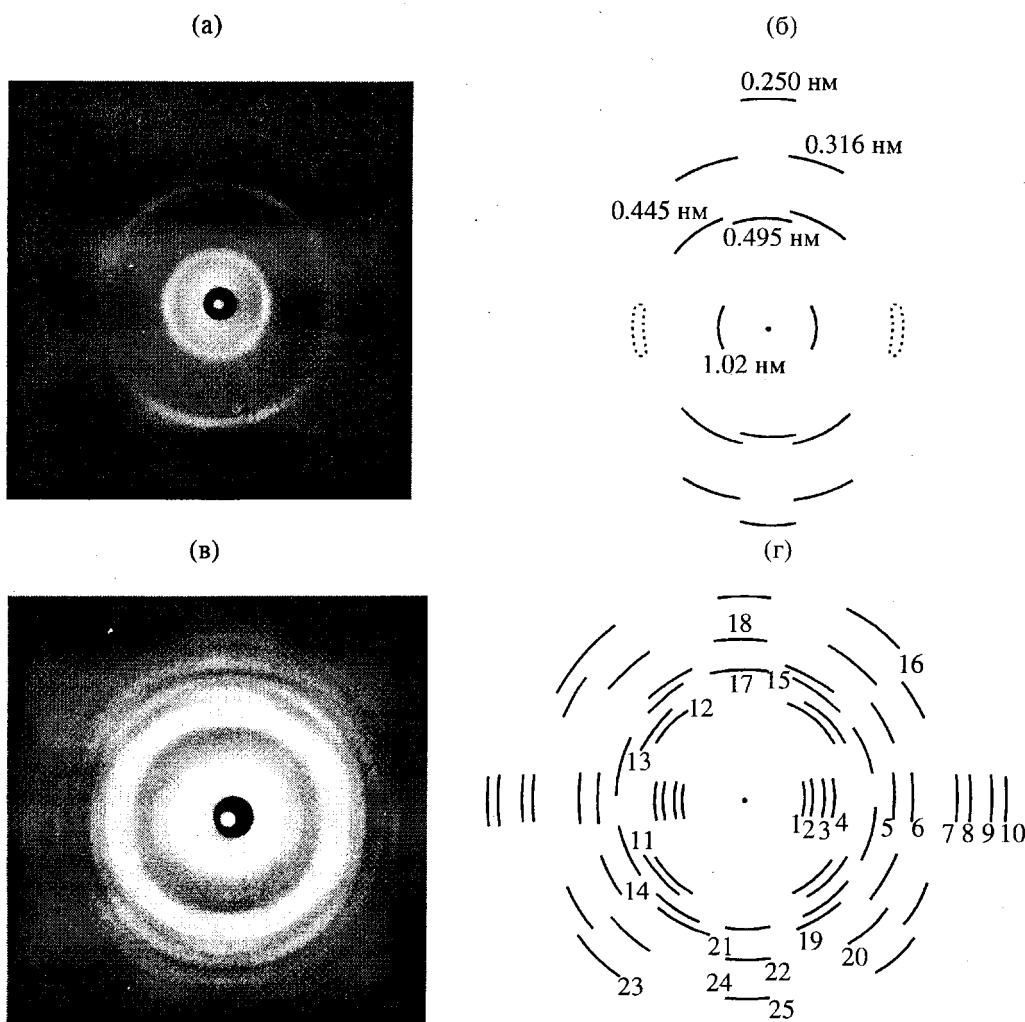


Рис. 3. Текстуррентгенограммы (а, в) и схематическое изображение рефлексов (б, г) фазы I, образец А (а, б) и фазы II, образец Б (в, г).

дифрактограмме (рис. 2б) фазы II позволило с достаточной надежностью их индицировать и определить кристаллические параметры этой фазы: кристаллическая ячейка моноклинная;  $a = 2.133$  нм,  $b = 0.991$  нм,  $c = 2.03$  нм и  $\gamma = 108.9^\circ$ . Через элементарную ячейку проходят две полимерные цепи. Теоретическая плотность такой ячейки  $1.298$  г/см $^3$  близка к определенной экспериментально ( $1.273$  г/см $^3$ ). При расчете параметров ячейки положение рефлексов на текстуррентгенограмме было уточнено с использованием дифрактограммы. В таблице приведены экспериментальные и расчетные межплоскостные расстояния и индексы рефлексов кристаллической фазы II.

Характерная особенность текстуррентгенограммы фазы II – наличие по крайней мере трех дугообразных рефлексов, расположенных на четвертой, пятой и шестой слоевых линиях на меридиане. Анализ их положения и радиальной ширины показал, что в общем случае они являются

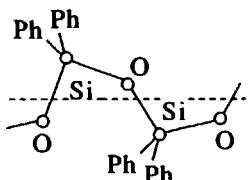
результатом наложения расположенных очень близко к меридиану рефлексов 104, 105 и 106 и меридиональных рефлексов 004, 005 и 006. Существование последних однозначно подтверждается дифрактограммой (рис. 2б), которая была использована для определения точного положения рефлексов. Их появление на текстуррентгенограмме возможно только при соответствующих значениях фактического угла между осями макромолекул в ориентированном образце и падающим рентгеновским лучом, поэтому вследствие неизбежного экспериментального разброса в степени ориентации образцов ПДФС и их положения в рентгеновской камере наблюдались колебания в их интенсивности. Рассчитанный из значений  $d_{004}$ ,  $d_{005}$  и  $d_{006}$  период идентичности вдоль оси  $c$  оказался равен 2.03 нм. Такая величина параметра  $c$  соответствует длине четырех мотивов  $-\text{Ph}_2\text{Si}-\text{O}-\text{Ph}_2\text{SiO}-$  в плоской конформации силоксановой цепи с *цис-транс*-конформациями соседних связей Si–O (при длине связи  $l_{\text{SiO}} = 0.164$  нм,

Рефлексы и межплоскостные расстояния  $d$  фазы II

| Рефлекс, № | Индекс | $d_{\text{эксп}}$ , нм | $d_{\text{расч}}$ , нм | Интенсивность* |
|------------|--------|------------------------|------------------------|----------------|
| 1          | 200    | 1.009                  | 1.009                  | с.             |
| 2          | 010    | 0.939                  | 0.938                  | ср.            |
| 3          | 110    | 0.762                  | 0.762                  | о.сл           |
| 4          | 300    | 0.674                  | 0.673                  | сл.            |
| 5          | 120    | 0.428                  | 0.427                  | ср.            |
| 6          | 220    | 0.380                  | 0.381                  | сл.            |
| 7          | 030    | 0.313                  | 0.313                  | сл.            |
| 8          | 420    | 0.297                  | 0.298                  | о.сл           |
| 9          | 230    | 0.275                  | 0.274                  | о.сл           |
| 10         | 520    | 0.266                  | 0.266                  | о.сл           |
| 11         | 221    | 0.475                  | 0.476                  | сл.            |
|            | 121    |                        | 0.479                  |                |
| 12         | 112    | 0.607                  | 0.609                  | о.сл           |
| 13         | 302    | 0.564                  | 0.561                  | о.сл           |
| 14         | 322    | 0.417                  | 0.419                  | о.сл           |
| 15         | 303    | 0.476                  | 0.477                  | ср.            |
| 16         | 223    | 0.333                  | 0.332                  | о.сл           |
| 17         | 004    | 0.508                  | 0.507                  | о.сл           |
| 18         | 104    | 0.493                  | 0.492                  | сл.            |
| 19         | 014    | 0.448                  | 0.446                  | ср.            |
| 20         | 414    | 0.364                  | 0.363                  | сл.            |
| 21         | 005    | 0.407                  | 0.406                  | о.сл           |
| 22         | 105    | 0.394                  | 0.398                  | сл.            |
| 23         | 125    | 0.313                  | 0.313                  | о.сл           |
|            | 225    |                        |                        |                |
| 24         | 006    | 0.336                  | 0.338                  | о.сл           |
| 25         | 106    | 0.332                  | 0.334                  | о.сл           |

\* с. – сильный;ср. – средний; сл. – слабый; о.сл – очень слабый.

$\angle \text{Si}-\text{O}-\text{Si} = 143^\circ$  и  $\angle \text{O}-\text{Si}-\text{O} = 109.5^\circ$ , схематически представленной ниже.



Этот факт и наличие меридиональных рефлексов, последовательно расположенных на четвертой, пятой и шестой слоевых линиях, означает, что силоксановая цепь макромолекул ПДФС в фазе II имеет не спиральную, а плоскую

цис-транс-конформацию или очень близкую к ней (с учетом возможных отклонений реальных величин углов от приведенных выше). В этом случае повторение четырех пар  $\text{SiPh}_2-\text{O}$ -звеньев в цис-транс-конформации в одном периоде идентичности следует, по-видимому, связать с периодическим изменением углов поворота фенильных групп у атомов кремния вокруг связей Si–C вдоль цепи.

Положение всех рефлексов на слоевых линиях текстуррентгенограммы находится в хорошем соответствии с приведенными значениями периода идентичности вдоль цепи (таблица). Интенсивность рефлексов на первой и второй слоевой линиях крайне слаба. Наиболее интенсивные неэкваториальные рефлексы находятся на третьей, четвертой и пятой слоевых линиях (с межплоскостными расстояниями от 0.313 до 0.477 нм). Они происходят, по-видимому, из соответствующего расположения фенильных групп соседних макромолекул, которое достаточно хорошо скоррелировано в пределах длины одного цис-транс-конформера  $-\text{SiPh}_2-\text{O}-\text{SiPh}_2-\text{O}-$ . Отсутствие закономерного погасания рефлексов на слоевых линиях позволяет отнести молекулярную ячейку фазы II скорее всего к пространственной группе Р2.

Поперечное сечение макромолекулы ПДФС может быть представлено в первом приближении в виде прямоугольника со сторонами, равными  $\sim 1.13$  и  $0.940$  нм. Величина первой из них близка к значению  $a/2 = 1.066$  нм, а второй практически совпадает с межплоскостным расстоянием  $d_{010} = 0.939$  нм.

В противоположность фазе II фаза I является в существенной степени разупорядоченной. Текстуррентгенограмма фазы I характеризуется наличием только одного четкого экваториального межцепного рефлекса с  $d = 1.02$  нм (рис. 3а, 3б). Это указывает на отсутствие регулярной упаковки макромолекул в плоскости  $ab$ . В то же время на текстуррентгенограмме присутствуют два слабых меридиональных рефлекса, отвечающие межплоскостным расстояниям  $d = 0.495$  и  $0.250$  нм, и две пары внemerидиональных рефлексов с  $d = 0.445$  и  $0.316$  нм, первая из которых находится на одной слоевой линии с рефлексом с  $d = 0.495$  нм. Положение указанных рефлексов вдоль меридиана отвечает их нахождению на второй, третьей и четвертой слоевых линиях при периоде идентичности вдоль оси макромолекулы 0.99 нм.

Рефлексы с  $d = 0.445$  и  $0.316$  можно условно проиндексировать как рефлексы 102 и 103 (расчетные значения  $d_{102}$  и  $d_{103}$  равны 0.445 и 0.314 нм соответственно). Таким образом, структуру фазы I можно представить состоящей из слоев с достаточно хорошим двумерным порядком макромолекул в слое (в плоскости  $ac$ ) при отсутствии регулярной упаковки слоев (отсутствие порядка в

плоскости *ab*). В определенном смысле эту фазу можно отнести к мезоморфным фазам. Следует отметить, что при удачных временах экспозиции на экваторе текстуррентгенограмм можно наблюдать слабую концентрацию изотропного гало, которое отмечено на рис. 3б штриховыми линиями. Центр этого пятна при  $d = 0.46$  нм соответствует в принципе положению рефлекса 120 для тетрагональной фазы с  $a = 1.02$  нм (расчетное  $d = 0.456$  нм). Теоретическая плотность такой фазы  $1.273 \text{ г}/\text{см}^3$  близка к определенной экспериментально ( $1.25 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Это позволяет рассматривать фазу I так же как разупорядоченную тетрагональную кристаллическую фазу с характером разупорядочения, описанным выше.

Период идентичности  $0.99$  нм означает, что на него приходится четыре связи Si—O и что макромолекула ПДФС в фазе I имеет не плоскую *цистранс*-конформацию, как в фазе II, а, возможно, спиральную.

Плавление кристаллической фазы II ПДФС (как и фазы I) приводит к его переходу в фазу III. Эта фаза, как было показано ранее, является мезофазой [9, 10]. Из рис. 4, где представлены данные линейной дилатометрии образца ПДФС, предварительно прогретого до  $300^\circ\text{C}$ , видно, что переход из фазы II в мезоморфное состояние сопровождается S-образным увеличением линейных размеров исследованного образца в области  $200$ – $270^\circ\text{C}$  на величину, равную  $4.3\%$ . Отметим также, что на дилатометрической кривой имеется излом в области  $55^\circ\text{C}$ , которая близка к опубликованной нами ранее температуре стеклования аморфной фазы ПДФС ( $49^\circ\text{C}$  [9]). Коэффициенты теплового линейного расширения в температурных областях ниже температуры стеклования ( $\alpha$ ), выше температуры стеклования ( $\beta$ ) и в мезоморфном состоянии ( $\gamma$ ) оказались равными  $0.78 \times 10^{-4}$ ,  $1.03 \times 10^{-4}$  и  $1.67 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  соответственно.

Согласно теплоте плавления, степень кристалличности исследованного образца составляла  $\sim 0.8$ . С учетом степени кристалличности и теплового расширения фазы II, принятого равным тепловому расширению образца на участке  $\alpha$ , различие между удельными объемами кристаллической фазы II и мезофазы должно составлять величину порядка  $16\%$  при температуре перехода  $253^\circ\text{C}$ , соответствующей середине S-образного участка на дилатометрической кривой.

Дифрактограмма фазы II остается практически неизменной до  $200^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении температуры и переходе фазы II в фазу III исчезает рефлекс 010 и постепенно уменьшается интенсивность кристаллических рефлексов в больших углах. Фазе III (мезофазе), как это уже отмечено ранее [10], на дифрактограмме отвечает очень интенсивный узкий пик с  $d = 1.04$  нм (при

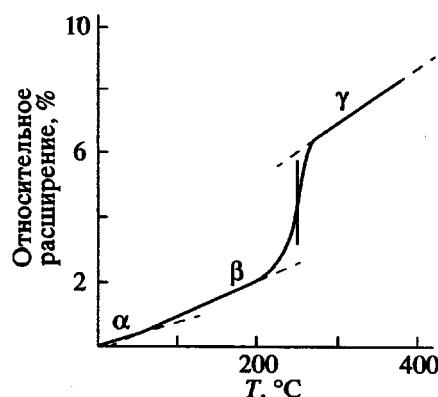


Рис. 4. Изменение линейных размеров образца ПДФС при нагревании со скоростью  $2.5$  град/мин. Коэффициенты линейного теплового расширения в областях  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  указаны в тексте.

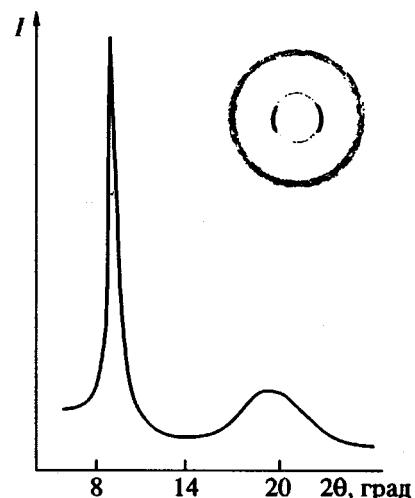


Рис. 5. Дифрактограмма (на просвет) и схема текстуррентгенограммы образца ПДФС в мезоморфном состоянии при  $290^\circ\text{C}$ .

$260^\circ\text{C}$ ) и аморфное гало с центром приблизительно при  $2\theta = 19.5^\circ$  (рис. 5). Текстуррентгенограмма фазы III, снятая при  $280^\circ\text{C}$ , характеризуется концентрацией межцепочечного мезоморфного рефлекса с  $d = 1.04$  нм на экваторе и наличием изотропного гало. Схема текстуррентгенограммы также приведена на рис. 5.

Как известно, аналогичные дифрактограммы имеют мезофазы ряда других линейных полиоргансилоксанов и полифосфазенов [5]. В настоящее время их принято относить к колончатым мезофазам, основной структурной особенностью которых является псевдогексагональная упаковка цилиндрических макромолекул в плоскости, перпендикулярной их осям [11]. В предположении такой упаковки расстояние между центрами макромолекул ПДФС в мезофазе должно составлять  $1.20$  нм, а площадь поперечного сечения,

приходящегося на одну макромолекулу в этой плоскости, должна быть равной  $1.25 \text{ нм}^2$ .

Площадь грани  $ab$ , приходящейся на одну макромолекулу ПДФС в моноклинной решетке фазы II, равна  $1.0 \text{ нм}^2$ . Согласно наблюдаемому смещению положения рефлекса 200 на дифрактограмме в области  $20\text{--}200^\circ\text{C}$ , коэффициент теплового линейного расширения решетки в направлении [200] составляет  $\sim 0.8 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ . Соответственно можно ожидать, что в области температур перехода указанная выше площадь должна увеличиться ориентировочно до  $1.04 \text{ нм}^2$ . Поскольку, как видно из приведенных выше расчетов, при переходе фазы II в мезофазу увеличение объема составляет 16%, а площадь поперечного сечения, приходящегося на одну макромолекулу возрастает на 20%, сопровождающее этот переход нарушение цис-транс-конформации силоксанового скелета макромолекул, присущей им в моноклинной фазе II, должно приводить к уменьшению средней проекции длины связи Si—O на ось макромолекулы на  $\sim 4\%$ . В принципе такое сокращение продольного размера макромолекул представляется вполне разумным. Однако для окончательного подтверждения предполагаемой гексагональной упаковки макромолекул ПДФС в фазе III нужно провести модельные расчеты и показать, что диаметр конформационно разупорядоченных и свободно вращающихся вокруг продольной оси макромолекул находится в пределах экспериментального расстояния между их центрами, т.е. 1.2 нм. Заметим, что в случае цис-транс-конформации силоксанового скелета диагональ поперечного прямоугольного сечения макромолекулы, определяющего диаметр цилиндра, в котором было бы возможно свободное вращение макромолекулы вокруг оси, равна 1.47 нм.

Альтернативной структурой мезофазы может быть модель слоевой упаковки макромолекул со

строгим расстоянием между их осями в каждом слое и достаточно нерегулярной упаковкой слоев, как и в фазе I. В рамках такой модели можно легко объяснить отсутствие экваториальных рефлексов второго и более высоких порядков, несмотря на наличие очень узкого и интенсивного первого экваториального рефлекса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Damashun G. // Plaste und Kautchuk. 1963. B. 10. № 1. S. 68.
2. Petersen D.R., Carter D.R., Lee C.L. / J. Macromolec. Sci., Phys. 1969. V. 133. № 3. P. 519.
3. Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
4. Babchinitzer T.M., Kazaryan L.G., Tartakovskaya L.M., Vasilenko N.G., Zhdanov A.A., Korshak V.V. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1527.
5. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
6. Oot G.J.J., Turetsky A.A., Oelfin D., Möller M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3310.
7. Бузин М.И., Василенко Н.Г., Тартаковская Л.М., Жуков В.П., Дубовик И.И., Цванкин Д.Я., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2340.
8. Дубчак И.А., Бабчинцер Т.М., Казарян Л.Г., Тартаковская Л.М., Василенко Н.Г., Жданов А.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 65.
9. Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
10. Цванкин Д.Я., Левин В.Ю., Папков В.С., Жуков В.П., Жданов А.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2126.
11. Ungar N. // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2050.

**The Structure of Ordered Phases in Polydiphenylsiloxane****V. S. Papkov, M. V. Gerasimov, M. I. Buzin, M. N. Il'ina, and L. G. Kazaryan***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—Polydiphenylsiloxane can form three ordered phases: two crystalline phases and the mesophase. Phase I, which is obtained when polydiphenylsiloxane is obtained by solid-phase polymerization or when the polymer is crystallized from a solution in diphenyl ether, is a rather disordered crystalline tetragonal modification with the unit cell parameters  $a = 1.02$  nm and  $c = 0.99$  nm. Phase II, which is formed when the polymer is crystallized from the mesomorphic state, is a thermodynamically equilibrium crystalline phase. It belongs to monoclinic symmetry system and is characterized by the following unit cell parameters:  $a = 2.133$  nm,  $b = 0.991$  nm,  $c = 2.03$  nm, and  $\gamma = 108.9^\circ$ . Phase III (the mesophase) is presumably a two-dimensionally ordered columnar phase.