

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Н. Н. Кузьмин, Е. И. Матухина, В. М. Поликарпов,  
Е. М. Антипов

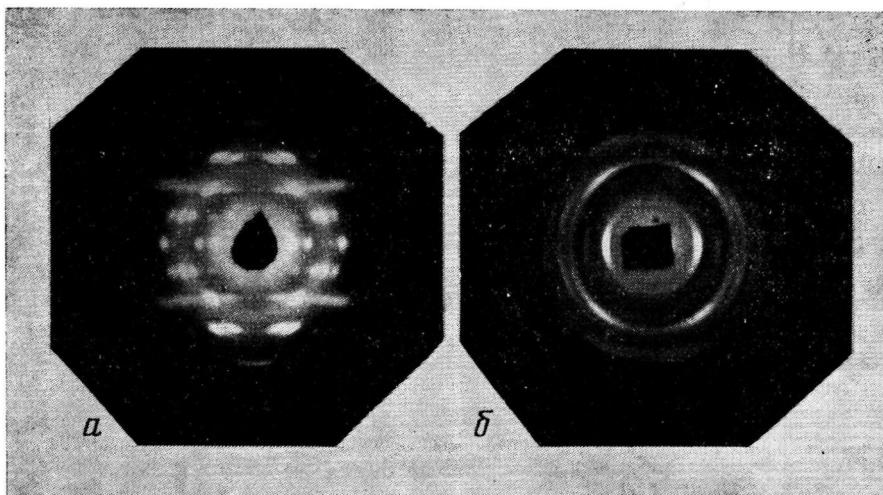
### МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ В ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕН-1

Проведено исследование особенностей строения поли-4-метилпентена-1 методами рентгеноструктурного анализа в широком диапазоне температур и ДСК. Анализ аморфного рассеяния, а также кристаллических рефлексов от ориентированных и изотропных образцов показал, что некристаллическая составляющая практически однородна и имеет мезоморфный характер упаковки макромолекул. Мезоморфное состояние сохраняется и в некотором температурном интервале после плавления кристаллических рефлексов. На зависимости положения аморфного гало от температуры на 25° выше температуры плавления кристаллических рефлексов обнаружен скачок. В этой же области температур на кривой ДСК проявляется слабо выраженный максимум. При этой температуре происходит плавление мезоморфной фазы. Рассмотрение полученных результатов позволяет сделать вывод о наличии мезоморфного состояния в данном полимере, характеризующегося отсутствием межмолекулярного порядка при сохранении определенной конформационной упорядоченности.

Среди полиолефинов поли-4-метилпентен-1 (ПМП) занимает особое место, что связано с целым рядом необычных свойств данного полимера. Например, плотность некристаллической компоненты ПМП может быть выше, чем кристалла, причем кристаллическая фаза в свою очередь обладает одним из самых низких из известных для ВМС значений коэффициента упаковки ~0,57 [1]. Кроме того, для ПМП наблюдается понижение точки стеклования на 10–13° с ростом степени кристалличности, тогда как для большинства полимерных систем имеет место обратная картина [2]. ПМП обладает низкой энтропией плавления 0,28 кДж/град·моль [3]. Эта величина значительно меньше, чем в ПП, ПБ, полипентене-1, что, по мнению авторов работы [2], указывает на возможность повышенной упорядоченности расплава ПМП. Наконец, в работе [3] сделано предположение о том, что в случае ПМП боковые группы способствуют увеличению персистентной длины макромолекулы в расплаве по сравнению с другими изотактическими  $\alpha$ -олефинами, которые также имеют спиральную конформацию в кристалле.

Приведенные данные требуют, на наш взгляд, объяснения совокупности «необычных» явлений наблюдавшихся для ПМП с единой позиции установления фазового состава и структуры компонент, которые, как известно, определяют свойства материала как в ориентированном, так и в неориентированном состоянии.

Исследованы изотропные и ориентированные образцы ПМП марки TRX DX-810 («Mitsui Petrochemicals Industries», Япония). Показатель текучести расплава ~26 г/10 мин,  $T_{пл}=232^{\circ}$ . Объекты исследования представляли собой сополимеры с  $\alpha$ -олефинами (содержание гексена и децена 4–6%). Образцы подвергали фильерной вытяжке при различных температурах и последующему отжигу: степень фильерной вытяжки ~460 и ~200, температура формования 258 и 279° (образцы 1 и 2 со-



**Рис. 1. Фоторентгенограммы ПМП для образцов 1 (а) и 2 (б)**

ответственно); образец 3 представляет собой образец 2 после отжига при 180° в течение 6 ч. Изотропные образцы также отжигали при идентичных условиях.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Си  $K_{\alpha}$ -излучение), оборудованном высокотемпературными камерами с автоматическим регулированием температуры (точность ±1°). Ошибка в определении положения кристаллических максимумов ±0,02°, аморфного гало в расплаве ±0,05°, в частично ЖК-состоянии 0,1°. Данные ДСК получали на приборе «Перкин – Эльмер» (модель ДСК-7).

Полиморфизм является отличительной чертой высших полиолефинов, и ПМП в этом смысле не является исключением. Для данного полимера известны пять полиморфных модификаций. Структура кристаллической фазы зависит от типа применяемого растворителя (при кристаллизации из раствора) и термической предыстории раствора полимера [4, 5]. При кристаллизации из расплава образуется тетрагональная модификация — форма I, пространственная группа Р4В2, которая может переходить в орторомбическую модификацию при высоких кратностях вытяжки ( $\lambda > 15$ ) [6].

Макромолекулы в кристалле принимают конформацию, незначительно отличающуюся от спирали 7/2 [7]. Как считают авторы работы [6], именно конформационные нарушения являются причиной появления (кроме четко выраженного рефлекса 007) дополнительных рефлексов 00l, в том числе и 001, которые запрещены для идеальной спирали 7/2.

Основная цепь сохраняет спиральную конформацию, боковые группы отклоняются от положений, характерных для совершенной спирали из-за стерических помех. Диаметр спирали ~10,5 Å, в то время как расстояние между центрами соседних молекул — лишь 9,25 Å. Это расстояние указывает на значительное перекрывание между соседними молекулами на уровне боковых групп.

Фоторентгенограммы ориентированных образцов 1 и 2 представлены на рис. 1. В отличие от образца 2 образец 1 обладает высокой степенью ориентации (совершенная C-текстура). Текстуррентгенограммы образца характеризуются наличием дискретных рефлексов, отвечающих трехмерному дальнему порядку в системе, а также непрерывным рас-

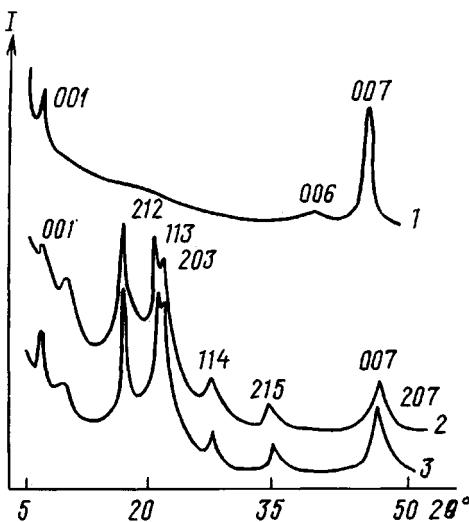


Рис. 2. Дифрактограммы меридиональной области рассеяния ориентированных образцов ПМП для образцов 1 (1), 2 (2) и 3 (3)

пределением интенсивности вдоль слоевых линий, обусловленным одномерной дифракцией. Анализ фоторентгенограмм и дифрактограмм в экваториальной и меридиональной областях рассеяния показал, что кристаллическая упаковка для данных образцов тетрагональная. Отличительной чертой серии является наличие в меридиональной области рассеяния кроме четко выраженного рефлекса 007 запрещенных рефлексов 00l. На рис. 2 приведены дифрактограммы волокон, снятые в меридиональном направлении. Увеличение степени вытяжки и понижение температуры формования приводят к значительным изменениям картины рассеяния. На меридиане рентгенограммы образца 1 наблюдаются только чисто меридиональные рефлексы 00l. Аморфное рассеяние на меридиане отсутствует. Аналогичный результат получен в работе [5].

Отсутствие диффузного рассеяния в меридиональной области является крайне необычным результатом. Для сравнения полезно напомнить, что даже в случае практически полностью кристаллического ПЭ, полученного отжигом при высоких гидростатических давлениях предварительно ориентированных образцов [8–10], на меридиане присутствует незначительная доля аморфного рассеяния [11], что свидетельствует о наличии некоторой доли изотропной аморфной фазы в системе. В случае ПМП подобный факт может быть связан либо со 100%-ной кристалличностью полимера, либо с высокой степенью ориентационного порядка некристаллической составляющей.

Дифракционная картина образца 2, обладающего меньшей степенью ориентации, отличается от меридиональной дифрактограммы первой системы прежде всего наличием большего числа рефлексов. Это рефлексы слоевых линий, локализованные вблизи меридиана и вследствие относительно большой азимутальной разориентации захватывающие крыльями меридиональную область.

Отжиг образца 2 (образец 3) приводит к следующим изменениям (рис. 2). Уменьшается полуширина рефлекса 001, расположенного при  $2\theta = 6,50 - 6,70^\circ$  (далее обозначен 001\*), заметно возрастает его интенсивность (рис. 2, табл. 1), тогда как остальные рефлексы изменяются незначительно. Как отмечалось выше, причиной появления рефлекса

Таблица 1

## Параметр с элементарной ячейки, рассчитанный из рефлексов 001 и 007

Образец	2θ, угл. град	c, Å	1/2Δ, угл. град	1/2Δ, угл. град	2θ, угл. град	c, Å	1/2Δ, угл. град	1/2ΔΦ, угл. град
	рефлекс 001 *					рефлекс 007		
B *	6,45	13,68	—	—	46,41	13,68	—	—
1	6,51	13,57	0,6	19	46,32	13,70	0,7	14
2	6,75	13,08	0,9	—	46,81	13,58	0,95	—
3	6,60	13,38	0,6	—	46,81	13,58	0,93	—

Примечание. 1/2Δ — интегральная полуширина рефлекса; 1/2ΔΦ — азимутальная полуширина рефлекса.

\* Данные работы [6].

001° авторы работы [6] считают нарушение регулярной упаковки боковых групп. Однако хорошо известно, что отжиг волокна в свободных условиях должен способствовать снижению дефектности системы в целом, переходу в более равновесное состояние [12, 13], в частности росту степени кристалличности. В нашем случае кристалличность увеличивается очень незначительно, о чем свидетельствует постоянство интегральной интенсивности кристаллических рефлексов (за исключением максимума 001°). Следовательно, отжиг должен был привести к понижению, а не к росту интенсивности рефлекса 001° и к увеличению его интегральной полуширины. В данном случае наблюдается обратная картина, что указывает на более сложную причину появления рефлекса 001°.

В табл. 1 представлены расчетные данные для параметров элементарной ячейки *c*, полуширин рефлексов, а также углов азимутальной разориентации рефлексов 001° и 007. Заметны существенные различия значений *c*, рассчитанных по 001° и 007 пикам. Наиболее значительное расхождение ~0,5 Å получено для образца 2. Кроме того, в случае образца 3 обнаружено отличие и в интегральной полуширине рефлексов 007 и 001°. Суммируя приведенные выше результаты, можно отметить следующее: рефлекс 007 не является порядком отражения рефлекса 001°; имеется несоответствие в величинах полуширин этих рефлексов; рефлекс 001° обладает большей азимутальной полушириной по сравнению с аналогичной величиной рефлекса 007; относительная интегральная

Таблица 2

## Расчетные и экспериментальные данные относительной интенсивности 001 рефлексов

<i>hkl</i>	<i>I</i> <sub>отн</sub> рефлексов 001				
	A	B	образец 1	образец 2	образец 3
001	12	—	32	33	56
002	8	10	—	—	—
003	9	—	—	—	—
004	3	—	—	—	—
005	3	—	—	—	—
006	18	27	5	—	—
007	100	100	100	100	100

Примечание. А, Б — расчетные и наблюдаемые данные [6].

интенсивность (001\*) значительно превышает теоретически рассчитанную величину для рефлекса 001 [6] (табл. 2); при отжиге полимера наблюдается рост интегральной интенсивности и уменьшение полуширины рефлекса 001\*, тогда как рефлекс 007 при термообработке практически не изменяется. Совокупность указанных несоответствий позволяет заключить, что рефлекс 001\*, отвечающий за периодичность вдоль оси макромолекулы со спиральной конформацией 7/2, нельзя отнести к рассеянию только от кристаллической составляющей полимера. Поскольку ПМП является частично кристаллическим ВМС, следует допустить, что определенное число макромолекул со спиральной конформацией, близкой к конформации макромолекул в кристалле, находится в некристаллических областях. К подобным выводам пришли также авторы работы [14] при исследовании поли(4,4'-дифенилен)пиromеллитимида.

Выше упоминалось, что в меридиональной области рентгенограммы практически отсутствует диффузное рассеяние. Однако на экваторе существует отчетливо выраженное аморфное гало. Следовательно, основная доля макромолекул в некристаллических областях ориентированных образцов имеет высокую степень ориентационного порядка, т. е. обладает мезоморфной структурой. По-видимому, в данном случае характер упаковки некристаллической составляющей ближе всего по типу к нематическому мезоморфному состоянию. Однако в отличие от классических нематиков особенностью мезофазы ПМП является наличие определенного конформационного порядка макромолекул в этом состоянии.

Следует остановиться на неожиданном уменьшении параметра  $c$ , вычисленного из рефлекса 001\*, с ростом степени вытяжки (табл. 1). Известно [15], что степень вытяжки, как правило, приводит к росту нагруженности макромолекул и их доли. На основании принятых представлений в нашем случае следовало бы ожидать увеличения, а не уменьшения параметра  $c$ . Основываясь на упомянутых особенностях строения некристаллической составляющей ПМП, возможно следующее объяснение необычного поведения параметра  $c$ . Как было показано, основная часть макромолекул в некристаллических областях ПМП находится в ориентированном состоянии, причем естественно предположить наличие различной степени ориентационного (и конформационного) порядка фрагментов цепей, находящихся в мезоморфном состоянии нематического типа.

Макромолекулы в мезоморфном состоянии имеют спиральную конформацию, близкую к 7/2 конформации в кристалле. Очевидно, что не все, а только часть цепей имеет достаточно регулярную спиральную конформацию, что и является одной из причин возникновения рефлекса 001\* (условно отнесем их к первой группе). Остальные имеют значительное количество конформационных нарушений, связанных либо с более высокой степенью вытяжки, приводящей к частичной планарности цепей (вторая группа), либо с некоторым сжатием спирали, вызывающим возникновение локальных псевдоизотропных фрагментов макромолекул (третья группа). Следовательно, с ростом степени вытяжки ряд цепей первой группы претерпит дополнительное растяжение, что приведет к частичной планарности и потере когерентности. В третьей группе при этом могут реализоваться нарушения, обусловленные слишком малыми расстояниями между фиксированными концами макромолекулы в мезоморфных областях, что должно привести к появлению значительных областей когерентности, т. е. рефлекса 001\*. Следует отметить, что в этом случае параметр  $c_{001}$  может быть несколько меньше, чем в образце с более низкой степенью вытяжки.

Данное предположение можно проверить простым экспериментом с упругим нагружением образца в пределах  $\approx 15\%$ . При этом должно наблю-

Таблица 3

Параметр  $c$ , интегральная полуширина и интенсивность образцов ПМП

Образец ПМП	$2\theta$ , угл. град	$c$ , Å	$1/2, \Delta$ , угл. град	$I$ , отн. ед	$2\theta$ , угл. град	$c$ , Å	$1/2, \Delta$ , угл. град	$I$ , отн. ед
	рефлекс 001*					рефлекс 007		
Неподтянутый Упругая подтяжка до 10%	6,61	13,36	0,6	37	46,81	13,58	0,9	100
	6,56	13,46	0,5	37	46,81	13,58	0,9	100

даться некоторое увеличение параметра  $c_{001}$ , поскольку столь малые деформации не могут привести к каким-либо значительным изменениям конформации макромолекулы. Как видно из табл. 3, упругое растяжение на 10% вызывает обратимое (правда, незначительное) увеличение параметра  $c$  и заметное уменьшение полуширины рефлекса 001\*. В то же время рефлекс 007 остается неизменным как по положению, так и по полуширине. Таким образом, проведенный эксперимент подтверждает высказанные выше объяснения необычного поведения параметра  $c$  с ростом кратности вытяжки.

Возникает вопрос, свойственно ли описанное строение некристаллической компоненты только высокоориентированным состояниям ПМП, или оно также присуще образцам с невысокой степенью ориентации и изотропному материалу. Для ориентированного образца 2 определено азимутальное распределение интенсивности аморфного гало и проанализировано изменение его положения. В табл. 4 представлены данные, характеризующие положение аморфного гало в зависимости от угла азимутальной ориентации. Положение аморфного гало практически не меняется с углом азимутальной ориентации и совпадает с данными для экватора образца 1 ( $2\theta \sim 9,55^\circ$ ) и изотропного полимера. Полученные результаты, с одной стороны, свидетельствуют о высокой однородности некристаллической составляющей ПМП, а с другой — о том, что ее строение в ориентированных и изотропном образцах практически одинаково.

Подобный вывод основан на анализе характера рассеяния на некристаллических областях. Как известно, переход из нематического состояния в аморфно-изотропное приводит к изменению статистики межмолекулярных расстояний, а следовательно, и к изменению картины аморфного гало. Эксперимент показал, что положение и форма аморфного гало до и после ориентации практически одинаковы. Таким образом, частично кристаллический ПМП является в основном двухфазной системой, состоящей из кристаллической и мезоморфной составляю-

Таблица 4

Положение аморфного гало при комнатной температуре в ориентированном и изотропном образцах ПМП и в ПЭ в зависимости от угла  $\Phi$  (в угл. град)  
азимутальной ориентации

$\Phi$	$2\theta_{op}$	$2\theta_i$	$2\theta_{ПЭ} [11]$	$\Phi$	$2\theta_{op}$	$2\theta_i$	$2\theta_{ПЭ} [11]$
0	9,6	9,4	22	24	9,5	—	—
16	9,5	—	—	90	9,5	—	19,8
18	9,4	—	—				

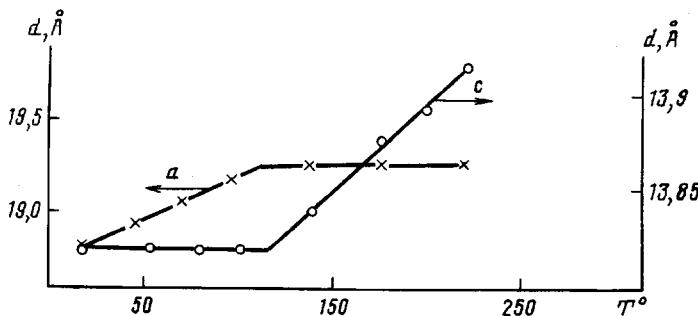


Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$

щих, что существенно отличается от ситуации, наблюдавшейся, как показано в работе [11], для частично кристаллического ПЭ, который по существу трехфазен.

Рассмотрим поведение кристаллической и мезоморфной составляющих ПМП при повышении температуры. Поскольку ориентированное состояние полимера выше  $220^\circ$  не сохраняется, исследованы изотропные образцы в области температур как ниже, так и выше этой точки. На рис. 3 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $c$ . Их изменение при повышении температуры несколько необычно. Для полимерных систем, как правило, наблюдается уменьшение  $c$  при нагревании, тогда как в данном случае этот параметр растет. Выше  $120^\circ$  наклон зависимости заметно увеличивается, что, по-видимому, вызвано тенденцией к разворачиванию полимерной спирали с ростом температуры, аналогично тому, как это наблюдали в работе [5]. Наоборот, наклон температурной зависимости параметра  $a$  выше  $120^\circ$  оказывается меньше, чем до этой точки. Кстати, в работе [2] наблюдали обратную картину. Обнаруженное несоответствие может быть вызвано различной предысторией образцов, используемых в работе [2] и в нашем случае, а также разной степенью дефектности самой полимерной цепи в разных образцах.

Как видно из рис. 4, положение аморфного гало изменяется как до, так и в некотором интервале температур после плавления кристаллической фазы ПМП. Если не обращаться к ранее сделанным выводам о

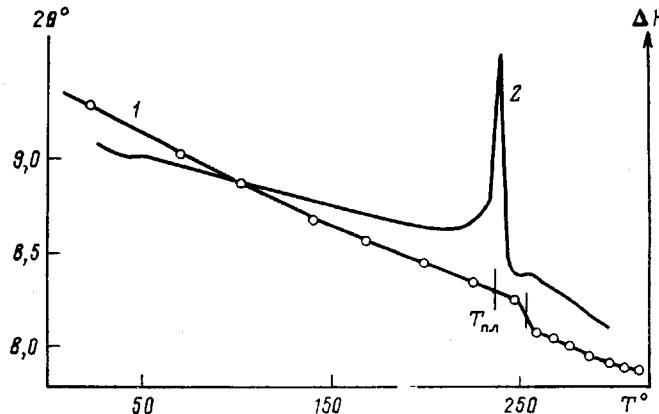


Рис. 4. Температурная зависимость положения аморфного гало  $2\theta_a^\circ$  (1) и данные ДСК (2)

строении некристаллической составляющей, то подобное поведение возможно в двух случаях: 1) некристаллические области полимера имеют чисто жидкостной характер упаковки макромолекул, и в этом случае при плавлении никакого изменения структуры этой составляющей не должно быть; 2) некристаллическая компонента имеет мезоморфное строение, тогда при нагревании помимо плавления кристаллитов должен наблюдаться фазовый переход мезофаза — изотропный расплав.

На температурной зависимости положения аморфного гало в области  $\sim 260^\circ$  обнаружен скачок, что свидетельствует о наличии структурного перехода на  $25^\circ$  выше плавления кристаллической фазы ПМП. На термограмме ДСК (рис. 4) помимо основного пика плавления, связанного с исчезновением кристаллических максимумов в температурной области  $250-275^\circ$ , наблюдается еще один эндомаксимум. Сравнение рентгеновских данных с результатами ДСК позволяет сделать вывод о наличии в ПМП фазового перехода первого рода типа мезофаза — изотропный расплав. Таким образом, наличие мезоморфного состояния в ПМП можно считать доказанным фактом.

Рассмотрим возможные причины излома (на рис. 4 не показан) при  $295^\circ$  на зависимости  $2\theta_a = f(T)$ . Была предпринята попытка закалки в воде со льдом расплава ПМП, нагретого ниже и выше этой температуры, т. е. до  $280$  и  $310^\circ$ . Закалка расплава, нагретого в первом случае, не дает какого-либо заметного отличия от исходного незакаленного образца. Для второго образца кроме некоторого изменения степени кристалличности обнаружено существенное изменение положения аморфного гало от  $2\theta_a = 9,6^\circ$  (в исходном) до  $9,16^\circ$  (в закаленном). На основании полученных данных можно предположить, что по крайней мере до  $280^\circ$  в расплаве сохраняется определенная упорядоченность, которая является своего рода заготовкой к формированию как мезофазы, так и кристаллитов при охлаждении. Вероятно, это является причиной невозможности закалки из расплава, нагретого до  $295^\circ$ . Выше  $295^\circ$ , по-видимому, происходит истинная изотропизация, что и приводит при закалке такого расплава к заметному понижению плотности упаковки некристаллической компоненты и снижению кристалличности системы в целом. Разрыхление мезофазы свидетельствует о наличии повышенного количества нарушений в некристаллической компоненте, которые по кинетическим причинам не успевают диссипировать при кристаллизации.

В работе [16] было показано, что на температурной зависимости вязкости расплава в области  $280-290^\circ$  имеется излом. Авторы сделали предположение о резком изменении структуры исходного расплава, происходящем в этом интервале температур. Вероятно, излом на зависимости  $2\theta_a = f(T)$  при  $295^\circ$  и переходы при  $280-290^\circ$  имеют одну причину, которой является истинная изотропизация ПМП. В связи с этим переход при  $260^\circ$  можно определить как превращение мезофаза I — мезофаза II, а при  $\sim 295^\circ$  как трансформацию типа мезофаза II — изотропный расплав. По-видимому, первый переход обусловлен появлением вращательной степени свободы макромолекул в ПМП.

Важно отметить отсутствие при плавлении кристаллической фазы заметных изменений структуры мезофазы, хотя очевидно, что ниже этой точки мезофаза находится в условиях неравновесного сосуществования с кристаллической фазой. Выше температуры плавления мезофаза переходит в термодинамически равновесное состояние. В связи с этим, вероятно, следует условно разделить мезофазу I на два подвида — равновесный и неравновесный. Удивительным, на наш взгляд, является то, что мезоморфная составляющая ПМП обладает качественно одинаковым строением как в температурной области существования

криSTALLической фазы, так и в некотором интервале выше точки ее плавления.

Существование мезоморфной компоненты в частично кристаллическом ПМП позволяет объяснить специфические особенности полимера, упомянутые выше. Например, более высокая плотность некристаллической составляющей обусловлена возможностью большего перекрывания боковых групп за счет нерегулярности их упаковки в мезоморфной фазе по сравнению с упаковкой соседних макромолекул в кристалле, хотя в обоих случаях цепи имеют близкие спиральные конформации. Понижение точки стеклования с ростом степени кристалличности связано с тем обстоятельством, что в данном случае кристаллиты являются не физическими узлами, повышающими жесткость цепей в аморфной фазе (как это бывает обычно), а играют роль своеобразных элементов структуры, обуславливающих повышенную дефектность мезоморфной фазы, ослабление межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, повышенную подвижность сегментов цепей в этом состоянии. Повышение интенсивности рефлекса 001<sup>1</sup> при отжиге связано с совершенствованием структуры мезоморфной компоненты в отличие от кристаллической, на которую термообработка влияет слабо.

Таким образом, обнаруженное мезоморфное состояние ПМП относится к несколько необычному для гибкоцепных полимеров виду мезофаз, структура которых ближе к нематической в рамках традиционной классификации мезоморфных систем и характеризуется отсутствием дальнего позиционного порядка в упаковке макромолекул во всех трех измерениях при сохранении ориентационной и определенной конформационной упорядоченности самих цепей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М., 1976. С. 133.
2. Ranby B. G., Chan K. S. // J. Polymer Sci. 1962. V. 58. № 166. P. 545.
3. Zoller P., Starkweather H. W., Jones G. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 7. P. 1451.
4. Frank F. C., Keller A., O'Cannor A. // Phil. Mag. 1959. V. 8. № 4. P. 200.
5. Griffith J. H., Ranby B. G. // J. Polymer Sci. 1960. V. 44. № 144. P. 369.
6. Kuzanagi H., Takase M., Chatani J., Tadokoro H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 1. P. 131.
7. Hasegawa R., Tanabe Y., Kabayashi M. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 7. P. 1073.
8. Wunderlich B., Arakawa T. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 11. P. 3697.
9. Wunderlich B., Davidson T. // J. Polymer Sci. A-2. V. 7. № 7. P. 2043.
10. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Бакеев Н. Ф., Сокольская В. А., Белов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 2090.
11. Кузьмин Н. Н. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. С. 45.
12. Patel G. N., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 3. № 12. P. 2259.
13. Keller A., Priest D. J. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 3. P. 453.
14. Лизачев Д. Ю., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 289. № 6. С. 1424.
15. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977.
16. Магросович М. Н., Кравченко В. Г., Костров Ю. А., Куличихин В. Г., Бразерман Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 357.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
11.06.91

N. N. Kuz'min, Ye. I. Matukhina, V. M. Polikarpov,  
Ye. M. Antipov

MESOMORPHIC STATE IN POLY-4-METHYL PENTENE-1

S u m m a r y

Features of the structure of poly-4-methylpentene-1 have been studied using X-ray analysis in the wide temperature range and DSC methods. Analysis of amorphous scattering and crystalline reflexes of oriented and isotropic samples points out the homogeneity and mesomorphic character of macromolecules packing for the noncrystalline component. Mesomorphic state remains in the some temperature range after melting of crystalline reflexes. On the temperature dependence of the position of amorphous halo a jump is observed disposed 25° higher, than  $T_m$  of crystalline reflexes. In the same temperature range there is a slight maximum in the DSC curve. At this temperature the melting of the mesomorphic phase proceeds. The obtained results permit to conclude the existence of the mesomorphic state in the polymer under study characterized by the absence of the intermolecular order with remaining of some conformational ordering.