

УДК 541(128+64):539.2

СТРУКТУРА И МЕЗОМОРФИЗМ 1,4-транс-ПОЛИБУТАДИЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА НАНЕСЕННОМ ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ¹

© 1995 г. Е. М. Антипов*, С. А. Купцов**, Б. Ф. Шклярук**, Е. А. Мушина*,
И. Ф. Гавриленко*, Ю. Я. Подольский*

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский педагогический государственный университет им. В. И. Ленина
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 23.05.94 г.

Методами РСА и ДСК исследованы строение, фазовый состав и температурное поведение 1,4-транс-полибутадиена, впервые синтезированного на титан-магниевом нанесенном катализаторе, и полибутадиена, полученного на ванадийсодержащем гомогенном катализаторе. Установлено, что насычная структура первого принципиально трехфазна и содержит кристаллическую, мезоморфную и аморфную фазовые компоненты. Показано, что в интервале 20 - 85°C происходит фазовое превращение первого рода, в результате которого система трансформируется в двухфазную и содержит высокотемпературную форму мезофазы и аморфную фазовую составляющую. Выше 165°C полимер становится однофазным, переходя в состояние изотропного расплава со структурой, типичной для жидких систем. Обнаружен эффект обратимого изменения поперечного размера кристаллитов в момент перехода кристалл-мезофаза. Высказано предположение о расправлении цепей полимера при отжиге в состоянии мезофазы, сформированной охлаждением изотропного расплава. Нарушение регулярности строения макромолекул полимера приводит к снижению температур фазовых переходов, повышению дефектности кристаллической фазы и к сужению температурной области существования мезофазы.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее известных гибкоцепных полимеров, не содержащих мезогенных групп, но обладающих динамическим кондис-мезофазным состоянием [1], является 1,4-транс-полибутадиен (ТПБ). Мезоморфное состояние ТПБ достаточно подробно исследовано уже в 1970 г. [2], хотя впервые псевдогексагональная мезофаза полимера упоминается еще раньше в классической работе Натта, Коррадини [3]. Почти одновременно гексагональная структура обнаружена группой отечественных авторов, однако ее идентификация оказалась неточной [4]. Исследуя изотропный образец ТПБ, авторы [4] приняли псевдогексагональную мезофазу за истинно кристаллическое состояние.

Мезоморфная модификация образуется при нагревании полимера после твердофазного перехода при 83°C и существует до плавления, происходящего при 164°C [5, 6]. Уже в первых работах это превращение считали переходом в состояние повышенной конформационной подвижности, о чём, в

частности, свидетельствовали данные ЯМР [7]. Теоретические расчеты показывают возможность существования значительного числа ротационных изомеров в цепях, упакованных в кристаллы [5, 8]. Существенно позже удалось установить, что концентрация ротационных изомеров в мезофазе значительно выше, чем в кристалле, причем подобные дефекты взаимоскоррелированы [9]. Модуль сдвига, величина которого типична для кристаллического полимера, резко падает в момент перехода в мезофазу [10].

Данные термодинамического анализа [11] позволили определить изменение энтропии при фазовых переходах ТПБ кристалл-мезофаза и мезофаза-изотропный расплав, величины которых составляют 21.9 и 8.6 Дж K⁻¹ моль⁻¹ соответственно. Общая энтропия плавления равна 31.5 Дж K⁻¹ моль⁻¹, что очень близко к аналогичной величине для 1,4-цик-полибутадиена (32.3 Дж K⁻¹ моль⁻¹), у которого отсутствует переход в мезофазу [6, 11]. Теплота твердофазного перехода при 83°C равна 144 кДж/кг, а теплота плавления 68.5 кДж/кг; при каждом переходе относительное изменение объема составляет 8 - 9% [5, 6].

Низкотемпературная кристаллическая форма моноклинная, транс-конформация макромолекул

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08161) и частично при поддержке программы "Российские университеты".

в которой охарактеризована в работе [12]. При переходе в мезофазу преимущественная ориентация цепей сохраняется, межмолекулярное расстояние увеличивается на 7.5%, период идентичности уменьшается на 4% [2, 3, 7]. На рентгенограммах ориентированного ТПБ видны три резких экваториальных рефлекса и диффузного характера меридиональный максимум. Согласно теоретическим расчетам [2], такая дифракционная картина может возникнуть при вращении макромолекулы вокруг продольной оси. Быстрое спадение интенсивности экваториальных рефлексов с ростом дифракционного угла, наличие малого числа брэгговских максимумов на экваторе, их отсутствие в квадрантах и диффузное рассеяние на меридиане – все эти факторы в сочетании с псевдогексагональным типом упаковки центров цепей указывают на принадлежность мезофазы ТПБ к классу конформационно-разупорядоченных кристаллов или кондис-мезофаз [1].

В относительно ранней работе [6] отмечалось, что процесс формирования мезофазы из состояния расплава не сопровождается образованием кристаллов с выпрямленными цепями при охлаждении, как это имеет место для ПЭ [13] или полифосфазенов [14]. Однако при этом все же зафиксирована значительно большая длина складки (150 - 250 Å) по сравнению с кристаллизацией обычной моноклинной фазы (80 - 100 Å). Одноосная вытяжка ТПБ в мезоморфном состоянии приводит к значительно более высоким степеням распрямления цепей и, как следствие, к повышенному модулю материала по сравнению с деформацией кристаллического полимера. И только совсем недавно удалось показать, что отжиг ТПБ в состоянии мезофазы, сформированной из расплава, или отжиг опять-таки в мезоморфном состоянии матов полимера, полученных кристаллизацией из растворов, сопровождается почти полным распрямлением цепей с образованием ламелей толщиной в несколько тысяч ангстрем [15].

При медленном охлаждении (<10 град/мин) расплава ТПБ полимер переходит в состояние мезофазы, а при дальнейшем понижении температуры кристаллизуется. Оба перехода наблюдаются с некоторым переохлаждением (~20°C). При закалке фиксируется трехфазная структура полимера. Дефектная кристаллическая форма существует со стеклообразной мезофазой и переохлажденным расплавом [11]. Наличие трехфазности подтверждается также данными ЯМР [10], причем приводится следующий фазовый состав: 59, 9 и 32 мас.% кристаллической, мезоморфной и аморфной компонент соответственно.

Температурная область стеклования полимера относительно широкая. Наблюдается лишь одна точка стеклообразного перехода при -80°C, что свидетельствует о близости процессов стекловав-

ния для аморфного и мезоморфного стекол. При отжиге закаленного материала выше T_c , но ниже точки перехода в мезофазу, существенно увеличивается доля мезоморфной компоненты. После отжига выше точки перехода и охлаждения фазовый состав полимера практически не меняется. Эти данные указывают на то, что формирование трехмерного кристалла из состояния расплава всегда проходит мезофазу как необходимую стадию.

Исследованию кинетики двустадийной кристаллизации ТПБ посвящена работа [16], в которой обращается внимание на низкие коэффициенты Аврами (0.02 - 1.74) для данного полимера, а также делается заключение о существенном различии механизма кристаллизации от типичного процесса, наблюдаемого для большинства полимеров.

Заканчивая краткий обзор литературных данных по структуре и фазовым переходам ТПБ, нельзя не остановиться на работе [17], посвященной сравнительному изучению двух типов деформации ТПБ – ориентационной вытяжке и экструзии. В обоих случаях твердофазная деформация частично кристаллического полимера малоэффективна, на что указывают низкие степени вытяжки (<5) и плохие механические характеристики. Одноосное растяжение в мезоморфном состоянии также оказалось безуспешным. Однако экструзия полимера в температурной области существования мезофазы, особенно вблизи точки перехода в изотропный расплав, приводит к удивительно высокой степени ориентации макромолекул, причем кратность вытяжки достигает 25, а модуль Юнга и прочность 20 и 0.4 ГПа соответственно. Подобный эффект обнаружен впервые для мезофазных полиорганофосфазенов [18]. В работе [19] высказана гипотеза об универсальности данного явления для полимерных мезофаз такого типа, и вот теперь это предположение нашло свое подтверждение на примере ТПБ. Характерно, что сформированное экструзией ориентированное состояние полимера сохраняется при отжиге в состоянии мезофазы сколь угодно долго, т.е. является равновесным.

Таким образом, анализ научной литературы однозначно показывает, что ТПБ – один из интереснейших мезоморфных гибкоцепных полимеров, свойства которого далеко не все установлены, на что указывают хотя бы наиболее свежие публикации [15 - 17]. Этот мезофазный полимер – единственный в своем роде среди общирного класса диенов, проявляющий склонность к мезоморфизму даже при нормальных условиях, т.е. в отсутствие повышенных давлений, воздействия механических или электромагнитных полей и т.п. Данной публикацией мы начинаем исследования ТПБ, синтезированного недавно на нанесенных титан-магниевых катализаторах.

В настоящее время титан-магний содержащие катализитические системы являются одними из наиболее перспективных для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами в линейный ПЭ низкой и средней плотности, а также для полимеризации высших α -олефинов. Ряд работ посвящен изучению механизма действия модифицированных электронодонорными соединениями титан-магниевых катализаторов с целью получения изотактических ПП, поли-4-метилпентена-1 и других поли- α -олефинов [20 - 24]. Однако данные по полимеризации диенов с использованием подобных катализитических систем в литературе отсутствуют. Нами впервые для получения высококристаллического высокомолекулярного ТПБ были использованы гетерогенные катализаторы, применяющиеся для полимеризации олефинов, а именно титан-магниевая система, нанесенная на SiO_2 [25].

Цель настоящей работы – анализ структуры и фазовых превращений ТПБ, синтезированного на титан-магниевых катализаторах. Исследование проведено на изотропных образцах с насцентной структурой в широком интервале температур. В дальнейшем предполагается изучить высокоориентированные образцы, а также проследить склонность ТПБ к мезоморфизму при статистическом введении в его макромолекулу инородных звеньев другого полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Титан-магниевые катализаторы получали смешением суспензии силикагеля в пентане с титан-магниевым комплексом $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, полученным взаимодействием хлорида титана с безводным хлоридом магния [25]. Силикагель предварительно дегидратировали 4 ч при 450 - 480°C в токе воздуха, а затем 4 ч при 400°C под вакуумом; приготовленные образцы нанесенных титан-магниевых катализаторов содержали 0.1 - 0.5 мас.% титана на силикагель. Полимеризацию бутадиена проводили в стеклянных запаянных ампулах в толуоле при 20°C в присутствии триизобутилалюминия. Концентрации титана и бутадиена 2×10^{-4} и 3.8 моль/л соответственно, а молярное соотношение $\text{Al} : \text{Ti} = 20$. Конверсия бутадиена составляла 100% за 15 - 30 мин. Полученный на титан-магниевом катализаторе полибутадиен (в дальнейшем ТПБ-1) характеризовался высоким содержанием 1,4-транс-звеньев – 98 - 99% (полоса поглощения неплоских деформационных колебаний 970 cm^{-1}). В качестве образца для сравнения (в дальнейшем – ТПБ-2) использовали полибутадиен, полученный на гомогенном комплексе $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ в сочетании с триизобутилалюминием при молярном соотношении $\text{Al} : \text{V} = 8$ [26]. Этот полимер характеризовался следующей микроструктурой: 1,4-транс-

звенья – 90%, 1,2-звенья – 10% (полоса поглощения неплоских деформационных колебаний 910 cm^{-1}).

Материалы и образцы

Образцы ТПБ исследовали в виде порошка, выделенного из полимеризата, с целью установления насцентной структуры полимера, а также пленок толщиной 0.5 мм, спрессованных в расплавленном состоянии и охлажденных в печи до комнатной температуры. Для проведения рентгеноструктурного исследования порошок или пленку запечатывали между двумя тонкими пленками лавсана в специальной кювете, легко устанавливаемой на держатель образца прибора, снабженного нагревательной камерой. Для ДСК-измерений использовали навески 10 - 20 мг, помещенные в герметично запечатанные стандартные капсулы.

Рентгеноструктурный анализ

Дифрактометрические измерения проводили на 12 кВт Rigaku дифрактометре. В качестве источника медного излучения использовали врачающийся анод. Первичный пучок монохроматизировали изогнутым кристаллом кварца. Регистрацию осуществляли посредством сцинтиляционного счетчика. Дифрактограммы записывали в режиме "на просвет". Применили щелевую коллимацию. Температурные измерения проводили в диапазоне 20 - 180°C. Фоторентгенограммы получали на приборе ИРИС-3.0 (CuK_{α} , никелевый фильтр, плоская кассета).

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения термодинамических характеристик использовали калориметр "Mettler TA 4000". Образцы нагревали от -100 до +200°C, затем охлаждали до -100°C и повторно нагревали до 200°C со скоростью 10 град/мин. Чтобы избежать влияния термической предыстории, каждый образец использовали для ДСК-измерений лишь один раз.

ИК-спектроскопия

ИК-спектральное исследование микроструктуры полибутадиена проводили на спектрофотометре "Specord M-82".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифференциальная сканирующая калориметрия

На рис. 1 представлены ДСК-термограммы вновь синтезированного ТПБ-1. Для сравнения на рис. 2 приведены аналогичные кривые для образца ТПБ-2, приготовленного традиционным способом [26].

Анализ приведенных данных для ТПБ-1 показывает, что температурное поведение в первом и втором циклах нагревания существенно различается. Три отчетливо выраженных эндомаксимума

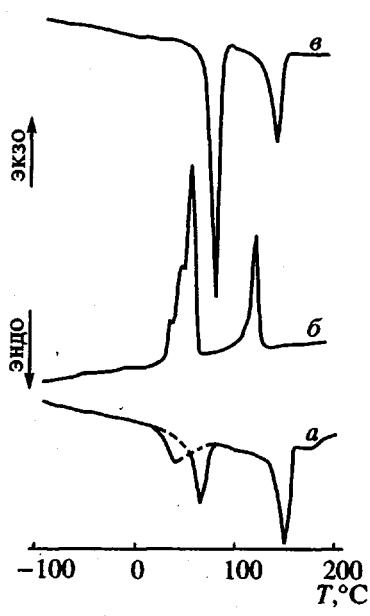


Рис. 1. ДСК-термограммы ТПБ-1 при первом нагревании (а), охлаждении (б) и повторном нагревании (в) со скоростью 10 град/мин.

наблюдаются в первом случае и лишь два мощных эндоэффекта – во втором. Это означает, что насцентная структура исходного полимера более сложная, чем строение переплавленного материала. Напротив, ДСК-термограммы образца сравнения (ТПБ-2) в первом и втором циклах практически не различаются. Учитывая данные работы [11], можно предположить, что насцентная структура ТПБ-1, охлажденного до -100°C перед началом ДСК-эксперимента, трехфазная.

Существенно различаются и термодинамические характеристики (температуры и теплоты переходов) для сравниваемых образцов. Количественные данные приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что при нагревании насцентного ТПБ-1 первый переход характеризуется крайне малой теплотой превращения. Второй и третий эндопики, связанные, согласно работам [4 - 6], с твердофазным переходом кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав соответственно, локализовались при несколько меньших температурах, чем указано в цитируемых работах и обладают существенно меньшими величинами энталпии превращения [6, 11]. Подобные расхождения указывают на относительно небольшие размеры кристаллитов и на относительно низкую степень кристалличности насцентной структуры исходного образца. По-видимому, менее совершенно и строение мезофазы, формирующейся из насцентной структуры материала, на что указывает почти вдвое заниженное значение энталпии ее плавления.

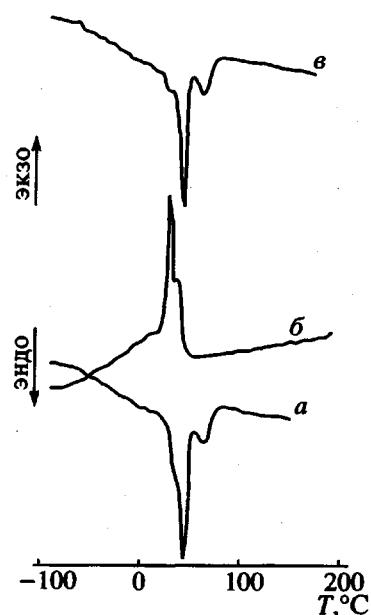


Рис. 2. ДСК-термограммы образца сравнения ТПБ-2 при первом нагревании (а), охлаждении (б) и повторном нагревании (в) со скоростью 10 град/мин.

Для образца сравнения ТПБ-2, являющегося по существу статистическим сополимером, на ДСК-кривой нагревания помимо области стеклования $-70 \dots -10^{\circ}\text{C}$ наблюдаются лишь два эндоэффекта, характеристики которых представлены в табл. 1. Речь в данном случае может идти лишь о переходах кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав, тогда как низкотемпературный максимум, характерный для ТПБ-1 (рис. 1), либо отсутствует, либо экранируется более мощным эндопереходом, положение максимума которого очень близко по температурной шкале. Отметим, что температуры переходов существенно смещены в сторону низких температур по сравнению с соответствующими данными для ТПБ-1. Подобное поведение естественно в случае статистического полимера, температура плавления которого, согласно теории кристаллизации, снижается при увеличении концентрации дефектов цепи. Существенно при этом, что скорость снижения температуры плавления мезофазы выше, чем для температуры плавления кристалла, что приводит к сужению области существования мезоморфного состояния с увеличением содержания второго компонента в статистическом сополимере.

Несколько неожиданным является тот факт, что для ТПБ-2 теплота перехода кристалл–мезофаза почти вдвое выше, чем для ТПБ-1 (табл. 1). Степень кристалличности сополимера не может быть больше, чем у гомополимера, следовательно, это означает, что в случае ТПБ-1 для корректной оценки необходимо учесть суммарную теплоту

Таблица 1. Температуры и энталпии переходов в циклах нагревание–охлаждение для полимеров ТПБ-1 и ТПБ-2

Образец	Режим	T_1 , °C	ΔH_1 , Дж/г	T_2 , °C	ΔH_2 , Дж/г	T_3 , °C	ΔH_3 , Дж/г
		первый переход	второй переход	третий переход			
ТПБ-1	Первое нагревание	38	6.7	66	17.2	150	32.0
	Охлаждение	—	—	56	73.5	119	31.5
	Второе нагревание	—	—	80	75.0	138	30.0
ТПБ-2	Первое нагревание	—	—	44	27.3	65	4.4
	Охлаждение	—	—	29	22.0	37	4.5
	Второе нагревание	—	—	41	17.0	61	5.3

Примечание. T – температура перехода; ΔH – энталпия перехода.

двух низкотемпературных эндомаксимумов. Напротив, теплота плавления мезофазы в 7 раз меньше в случае сополимера, что указывает на большую дефектность и (или) меньшее содержание мезоморфной фазы в ТПБ-2.

При охлаждении ТПБ-1 из состояния изотропного расплава ДСК-термограмма содержит два экзомаксимума, один из которых (высокотемпературный) соответствует формированию мезофазы, а второй (низкотемпературный) – кристаллизации полимера. Положение пиков несколько смещено в сторону меньших температур по сравнению с эндомаксимумами на ДСК-кривой нагревания, что находится в соответствии с данными работы [11]. Подобный гистерезис вообще типичен для фазовых переходов первого рода частично кристаллических полимеров.

Обращают на себя внимание следующие обстоятельства. Смещение положения пика при переходе расплав–мезофаза примерно втрое больше, чем для перехода мезофаза–кристалл. Аналогичное явление наблюдалось ранее для мезофазных полифторалкоксифосфазенов [27], но так и не было удовлетворительно объяснено. Кроме того, кристаллизация полимера в силу каких-то причин происходит ступенчато, о чем свидетельствует “пилообразный” профиль низкотемпературного максимума на рис. 1б. И, наконец, обнаружено увеличение почти в 5 раз теплового эффекта, связанного с кристаллизацией, тогда как теплота превращения, связанная с формированием мезофазы из расплава, остается почти такой же, что и при первом нагревании.

Причины первых двух особенностей температурного поведения ТПБ-1 остаются пока неясными. Что касается последней, можно предположить, что возрастание теплового эффекта связано с кристаллизацией при охлаждении из расплава существенно большей доли материала, чем это наблюдается для насцентной структуры, т.е. с возрастанием степени кристалличности. ДСК-термограмма охлаждения образца сравнения ТПБ-2 является почти зеркальным отражением соответствующих кривых в первом и втором циклах нагревания, за исключением, как и в случае ТПБ-1, разных величин температурного

смещения максимумов, соответствующих формированию мезофазы и кристаллической фракции.

Наконец, второе нагревание ТПБ-1 приводит к наличию на ДСК-кривой лишь двух эндомаксимумов. Природа их очевидна. Температуры переходов становятся существенно ближе к литературным данным, однако величины теплот превращения остаются все еще вдвое ниже приведенных в работах [5, 6, 11]. Возможно, это связано с тем обстоятельством, что в нашем случае исследовали изотропный образец, а не ориентированный, как в цитированных публикациях.

Температура стеклования на ДСК-термограммах ТПБ-1 (рис. 1) не обнаружена как при нагревании, так и при охлаждении образца. В случае насцентной структуры это, видимо, отвечает относительно низкому содержанию аморфной фазы в полимере. Учитывая, что и степень кристалличности подобной системы, как отмечалось выше, также невелика (низкий тепловой эффект перехода в мезофазу), приходится предположить, что большая часть материала с насцентной структурой является фазовой компонентой более упорядоченной, чем переохлажденная жидкость, но менее упорядоченной, чем кристаллическая фаза. Иными словами, это должна быть мезоморфная или ЖК-структура. Напротив, для образца сравнения ТПБ-2 температура стеклования относительно легко определяется по точке перегиба на всех трех ДСК-термограммах, представленных на рис. 2. Ее величина равна -40°C , что существенно отличается от значения, приведенного в работе [11]. Правда, сама область стеклования – относительно широкая и охватывает интервал температур от -80 до 0°C .

С целью строгой идентификации данных ДСК применен метод температурного рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ

На рис. 3 представлены фоторентгенограммы исходного образца ТПБ-1 и образца сравнения ТПБ-2. Качественный анализ рентгенограмм показывает, что оба полимера изотропны и являются

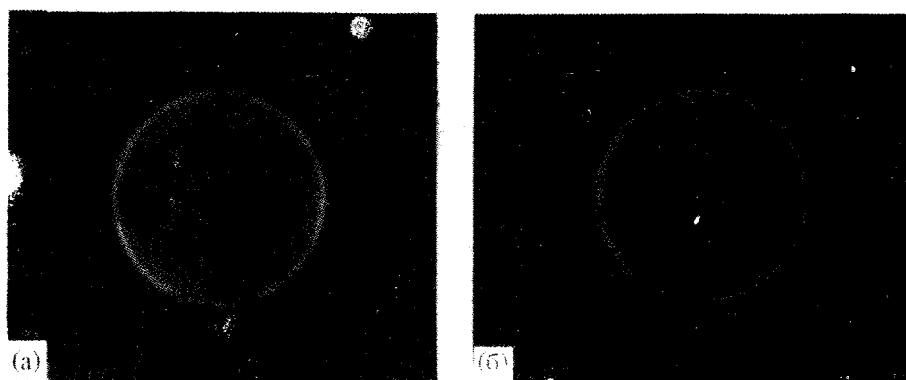


Рис. 3. Фоторентгенограммы, полученные при комнатной температуре для ТПБ-1 с насцентной структурой (а) и образца сравнения ТПБ-2 (б) с исходной структурой.

частично кристаллическими, причем степень кристалличности гомополимера с насцентной структурой несколько выше, чем у статистического сополимера.

Количественные оценки могут быть сделаны из анализа дифрактограмм, приведенных на рис. 4 для ТПБ-1 с насцентной структурой, образца ТПБ-1 в виде спрессованной в расплавленном состоянии и охлажденной пленки, а также образца сравнения ТПБ-2. Соответствующие оценки показали, что доля кристаллической фазы наибольшая для переплавленного ТПБ-1 – 65%. Степень кристалличности ТПБ-1 с насцентной структурой равна 30%, а ТПБ-2 составляет 22%.

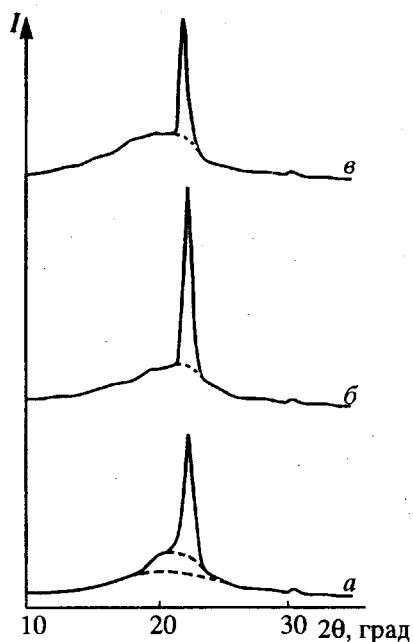


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные при комнатной температуре для ТПБ-1 с насцентной структурой (а) и полимера после переплавки (б), а также образца сравнения ТПБ-2 (в) с исходной структурой.

Кристаллографические параметры для всех трех образцов суммированы в табл. 2.

Следует обратить внимание на некоторые особенности структуры сравниваемых образцов (табл. 2). Например, положение основного рефлекса 200 моноклинной кристаллической фазы, а следовательно, и межмолекулярное расстояние d практически совпадает для насцентной структуры ТПБ-1 и для образца после переплавки. Эти величины также совпадают с данными, приведенными в работе [12] для линейного ТПБ высокой степени регулярности, что в свою очередь указывает на регулярность строения синтезированного гомополимера ТПБ-1. Напротив, несколько увеличенное межплоскостное расстояние для ТПБ-2 свидетельствует о большей дефектности цепей сополимера, "разрыхляющих" кристаллическую решетку. Данное обстоятельство дополнитель но подтверждает сополимерную природу строения образца ТПБ-2. Поперечные размеры кристаллитов несколько меньше у ТПБ-1 по сравнению с ТПБ-2, причем у образца с насцентной структурой и переплавленного полимера эти величины одинаковы, что находится в соответствии с данными работы [6].

Особенно существенна разница при сравнении параметров аморфного гало трех образцов. Профиль диффузной кривой, отвечающей рассеянию на некристаллической фазовой составляющей, практически одинаков для переплавленного ТПБ-1 и образца сравнения ТПБ-2. Также совпадают угловые положения максимумов и полуширины диффузных рефлексов (табл. 2), значения которых являются типичными для аморфной фазы полимеров [28].

Напротив, профиль аморфного гало для ТПБ-1 насцентной структуры существенно иной. Большая величина углового положения 2θ указывает на более высокую плотность упаковки в этой фазовой компоненте по сравнению с истинно аморфной. С другой стороны, отличие в сторону меньших значений 2θ по сравнению с кристаллической фазой указывает на тот факт, что данная

фазовая составляющая менее плотная, чем кристалл. Промежуточное положение между истинно кристаллической ($0.6^\circ - 0.8^\circ$) и истинно аморфной структурами (8°) имеет и полуширина диффузного рефлекса (5.0°) – параметр, отвечающий за дальнодействие позиционного порядка в системе [28].

Совокупность перечисленных соображений позволяет сделать вывод о том, что насцентная структура ТПБ-1 трехфазна, что подтверждает предположение, высказанное при анализе ДСК-данных. Кристаллическая часть материала существует с мезоморфной и аморфной фазовыми компонентами. Зная положение 2θ истинного аморфного гало и его полуширину, можно разложить кривую диффузного рассеяния полимера насцентной структуры на две составляющие так, как это показано на рис. 4а. Оценка фазового состава после указанного разделения показала, что насцентная структура ТПБ-1 состоит на 30% из кристаллической фазы, на 20% из мезоморфной и на 50% из аморфной фазовых составляющих.

Полученное отношение, хотя несколько и отличается от данных работ [10, 11] для закаленного из расплава образца (что впрочем вполне естественно, поскольку речь идет о насцентной структуре полимерного материала, полученного непосредственно в процессе синтеза), однако в принципе хорошо подтверждает возможность существования трехфазной структуры для последнего полимера. Заметим также, что в нашем случае содержание мезоморфной компоненты вдвое выше, чем для закаленного из расплава ТПБ, описанного в работах [10, 11]. Кроме того, после описанного выше разделения аморфных рефлексов оценка показала, что полуширина диффузного рефлекса, соответствующего рассеянию на мезоморфной компоненте, составляет 3° , а не 5° , как предполагалось сначала. Это значение определено указывает на повышенный уровень упорядоченности мезофазы по сравнению с аморфной фазой. Размер областей когерентности мезоморфной компоненты, оцениваемый по формуле Селякова–Шерпера, равен 30 \AA .

Интересно проследить температурную эволюцию структуры ТПБ-1 непосредственно в процессе нагревания (охлаждения) полимера (рис. 5). На рис. 6 приведены аналогичные данные для образца сравнения ТПБ-2. Количественные характеристики представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

Итак, насцентная структура ТПБ-1 трехфазная. При нагревании образца до 57°C , т.е. до промежуточной температуры между двумя эндомаксимумами на ДСК-кривой (рис. 1а) система остается все также трехфазной (рис. 5а). Изменяется лишь долевое отношение между фазами (табл. 3). Степень кристалличности несколько снижается, причем суммарная доля кристаллической и мезоморфной компонент уменьшилась на 10%. Некоторое уменьшение положения рефлексов связано

Таблица 2. Кристаллографические параметры для ТПБ-1 с насцентной структурой, образца ТПБ-1, полученного кристаллизацией из расплава, и образца сравнения ТПБ-2 в исходном состоянии

Образец	$C, \%$	$2\theta_k$, град	$d, \text{\AA}$	$L, \text{\AA}$	Δ_k	$2\theta_a$	Δ_a
					град		
ТПБ-1 (насцентный)	30	22.47	3.95	115	0.78	21.30	5.0
ТПБ-1 (переплавленный)	65	22.48	3.96	115	0.78	20.45	8.0
ТПБ-2	22	22.30	3.98	150	0.60	20.05	7.8

Примечание. C – степень кристалличности; $2\theta_k$ и $2\theta_a$ – угловое положение основного рефлекса кристаллической фазы и аморфного гало соответственно; d – межплоскостное расстояние; L – поперечный размер кристаллитов; Δ_k и Δ_a – полуширина профиля линии основного рефлекса кристаллической фазы и аморфного гало соответственно.

с термическим расширением всех трех фазовых составляющих. Небольшое увеличение областей когерентного рассеяния для кристаллической фазы со 115 до 125 \AA связано с плавлением мелко-кристаллической фракции и частичной рекристаллизацией при отжиге ниже точки плавления. Особенно этот процесс заметен при дальнейшем повышении температуры вплоть до 83°C , когда поперечные размеры кристаллитов увеличиваются до 200 \AA . При этом степень кристалличности системы уменьшается от 30% практически до нуля. Одновременно заметно увеличение содержания мезоморфной компоненты, доля которой возрастает до 50%. Особенно ярко этот процесс иллюстрируют температурные зависимости интенсивности основных рефлексов и долевого содержания фазовых компонент в системе, показанные на рис. 7а и 7б соответственно.

Если в начальной области температур трехфазное строение полимера принципиально сохраняется, возникает естественный вопрос – с чем связан бимодальный характер низкотемпературного эндоэффекта на ДСК-кривой (рис. 1а)?

Суммарный процесс, как можно видеть из термограмм нагревания, начинается от комнатной температуры и завершается к 85°C . Если разделить дуплет так, как это показано на рис. 1а, становится очевидным, что в интервале температур $20 - 85^\circ\text{C}$ одновременно протекают два процесса. Один из них определенно связан с плавлением истинно кристаллической фазы. Рекристаллизация, о которой говорилось выше, предшествует плавлению и проявляется в виде длинного “хвоста” на низкотемпературном крыле более сильного максимума. В результате превращения 30% кристаллической фазы трансформируется в мезофазную структуру. Однако при 85°C доза мезофазной компоненты достигает 50%. Откуда же взялись еще 20% материала в этом состоянии?

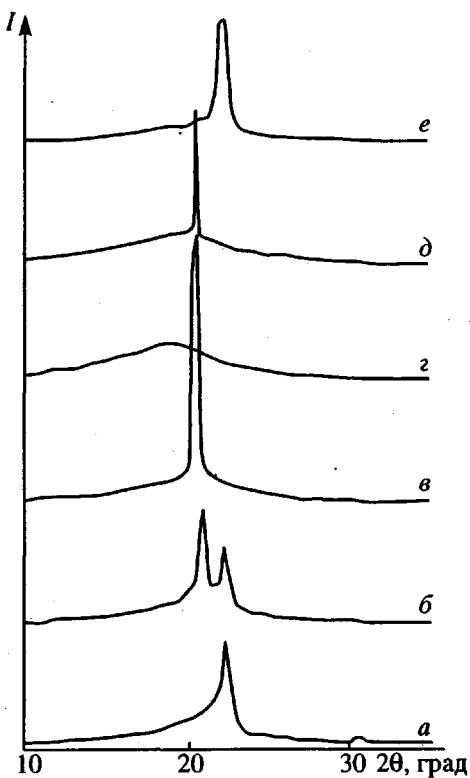


Рис. 5. Дифрактограммы ТПБ-1, полученные при нагревании полимера до 55 (а), 74 (б), 132 (в), 170°C (г) и последующем охлаждении образца до 120 (д) и 25°C (е).

Ответ на поставленный вопрос очевиден. Второй (низкотемпературный) эндоэффект связан с переходом низкотемпературной формы мезофазы, доля которой в исходном состоянии составляла 20% (табл. 3), в высокотемпературную. Процесс сопровождается поглощением тепла, которое расходуется на развитие ротационных колебательных движений фрагментов цепей относительно собственной оси, связанное с увеличением концентрации ротационных изомеров в системе при повышенных температурах. Появление подобной подвижности приводит к цилиндрической форме макромолекул, типичной для тел вращения. Плотная упаковка цилиндров – это, как правило, гексагональная структура. Таким образом, переход в высокотемпературную форму мезофазы означает формирование гексагональной упаковки центров вращающихся цепей.

На рентгенограмме полимера этот процесс отражается трансформацией аморфноподобного рефлекса низкотемпературной формы в мощный брэгговский рефлекс, характерный для кондис-мезофазы (рис. 5, дифрактограммы а - в). На единую природу происхождения этих рефлексов указывает близость угловых положений максимумов (с точностью до термического расширения системы), что наглядно иллюстрируют температурные

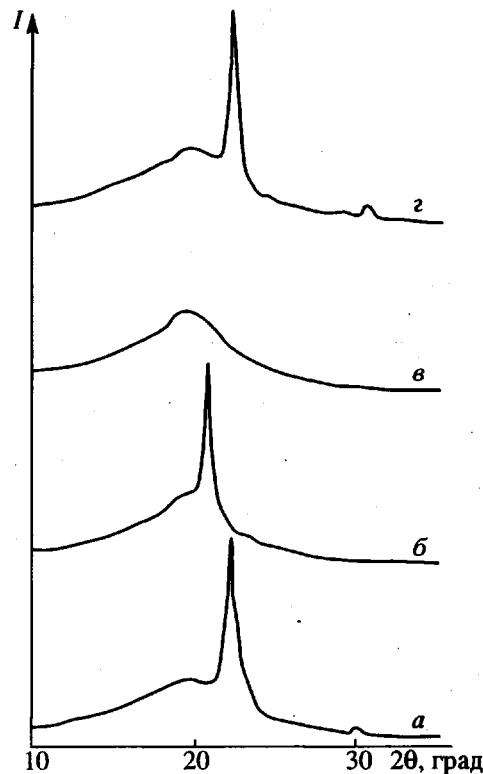


Рис. 6. Дифрактограммы ТПБ-2, полученные при нагревании полимера до 20 (а), 57 (б), 90°C (в) и последующем охлаждении образца до комнатной температуры (г).

зависимости межплоскостных расстояний на рис. 8а, рассчитанные по данным табл. 3.

Аналогичный эффект описан ранее для мезофазных полисоргонофосфазенов [19, 29, 30]. При быстром охлаждении мезофазы, сформированной до этого нагреванием кристаллов со сложенными цепями, получаемых кристаллизацией полимера из раствора, наблюдается “аморфизация” картины рассеяния на рентгенограмме. При нагревании закаленного образца происходит трансформация структуры, аналогичная обнаруженной в данном случае для ТПБ-1.

Таким образом, при охлаждении из состояния мезофазы у полимера имеются два пути. При медленном охлаждении происходит кристаллизация. В нашем случае этот путь отмечен штриховой линией на рис. 7а, из которого видно, что доля мезофазы увеличивается при охлаждении в области существования мезофазы и последующей кристаллизации полимера, причем степень кристалличности достигает 65%. Второй путь – закалка, в результате которой фиксируется трехфазное состояние полимера. Этот факт был подтвержден нами экспериментально для ТПБ-1. По-видимому, насцентная структура полимера аналогична структуре закаленного материала. При нагревании такой системы существующие

Таблица 3. Кристаллографические характеристики структуры ТПБ-1, полученные при различных температурах при нагревании и охлаждении образца

$T, ^\circ\text{C}$	c_k	c_m	c_a	$2\theta_k$	$2\theta_m$	$2\theta_a$	d_k	d_m	d_a
				град					
25	30	20	50	22.47	21.30	20.88	3.95	4.17	4.25
55	18	22	60	22.37	21.15	20.67	3.97	4.20	4.29
74	15	31	54	22.36	21.01	20.38	3.97	4.22	4.35
83	3	50	47	22.30	20.95	20.35	3.98	4.24	4.36
96	—	53	47	—	20.88	20.31	—	4.25	4.37
113	—	53	47	—	20.78	20.24	—	4.27	4.38
132	—	48	52	—	20.71	20.17	—	4.28	4.40
170	—	—	100	—	—	19.20	—	—	4.62
120	—	15	85	—	20.78	19.56	—	4.27	4.53
82	—	27	73	—	20.93	20.05	—	4.24	4.42
25	65	—	55	22.48	—	20.45	3.95	—	4.34

$T, ^\circ\text{C}$	Δ_k	Δ_m	Δ_a	L_k	L_m	L_a	I_k	I_m	I_a
	град								
25	0.78	3.0	8.0	115	30	12	64	11	13
55	0.72	2.0	8.0	125	45	11	60	15	16
74	0.48	0.64	8.0	187	140	11	48	70	15
83	0.45	0.33	7.8	200	250	11	8	170	16
96	—	0.30	7.6	—	300	11	—	193	17
113	—	0.29	7.6	—	310	11	—	213	16
132	—	0.28	7.8	—	320	11	—	222	18
170	—	—	8.2	—	330	11	—	—	30
120	—	0.17	8.1	—	530	11	—	110	24
82	—	0.15	8.0	—	600	11	—	190	21
25	0.78	—	8.0	115	—	11	80	—	18

Примечание. Здесь и в табл. 4 c – долевое содержание, мас. %, I , Δ – интенсивность (усл. ед.), угловое положение и полуширина основных рефлексов; L – поперечный размер (\AA) областей когерентного рассеяния кристаллической (к), мезоморфной (м) и аморфной (а) фазовых компонент соответственно.

в исходном образце кристаллическая и мезоморфная компоненты трансформируются в высокотемпературную форму мезофазы.

В работах [19, 29, 30] для мезофазных полиорганикофосфазенов был описан еще один эффект – обратимое изменение поперечных размеров областей когерентного рассеяния в момент перехода кристалл–мезофаза, когда кристаллиты с размерами 150 - 200 \AA трансформировались в домены с мезофазной структурой, величина которых превышала 600 - 1000 \AA . Тогда же было высказано предположение, что эффект должен быть универсальным, т.е. характерным не только для полифосфазенов, но и для других полимеров, обладающих мезоморфной структурой данного типа.

Проверка высказанной гипотезы на примере ТПБ-1 дала положительный результат. Как можно видеть из температурной зависимости поперечных размеров областей когерентности (рис. 8б), в момент перехода эти величины меняются от

50 - 120 до 300 \AA , причем превращение носит обратимый характер.

Возвращаясь к обсуждению данных на рис. 5, следует отметить, что дальнейшее нагревание ТПБ-1 в области существования мезофазы (85 - 165 $^\circ\text{C}$) приводит к значительным изменениям структуры. Полимер остается двухфазным, причем ~50% мезоморфной компоненты сосуществует с 50% аморфной фазы (табл. 3). Плавление мезофазы завершается к 165 $^\circ\text{C}$, после чего система становится однофазной и обладает структурой типичной жидкости (рис. 5г).

Охлаждение ТПБ-1 из состояния изотропного расплава снова приводит к формированию мезофазы (рис. 5д). Ее доля, сначала относительно небольшая (~15%), заметно увеличивается по мере охлаждения (табл. 3, рис. 7а), причем степень кристалличности полностью охлажденного полимера достигает после завершения процесса кристаллизации 65%. Доля аморфной фазы при

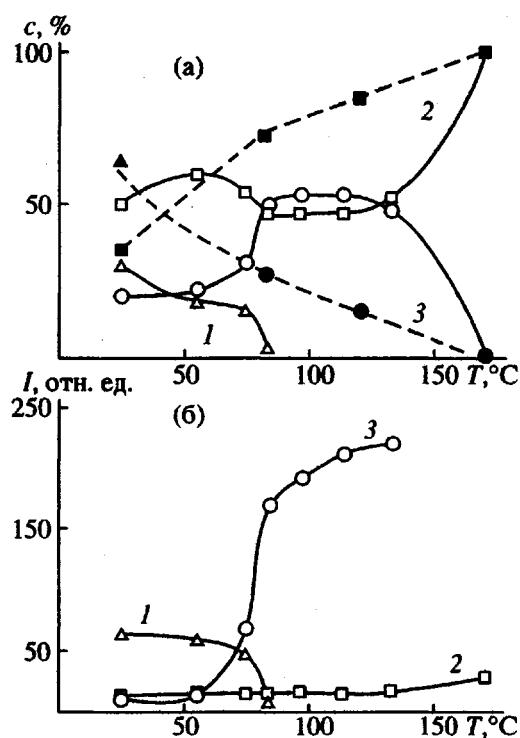


Рис. 7. Температурные зависимости содержания с кристаллической (1), аморфной (2) и мезоморфной (3) фаз (а), а также интенсивности основных рефлексов, отвечающих рассеянию на этих же фазовых компонентах, соответственно (б). Сплошными линиями отмечен процесс нагревания, штриховыми – охлаждения.

охлаждении из состояния расплава монотонно уменьшается. Температурные зависимости положения аморфного гало при нагревании и охлаждении не совпадают (рис. 8а), что указывает на несколько большую плотность аморфной фазы до перехода в расплав по сравнению с аморфной фазой охлаждаемого расплава. Аналогичные за-

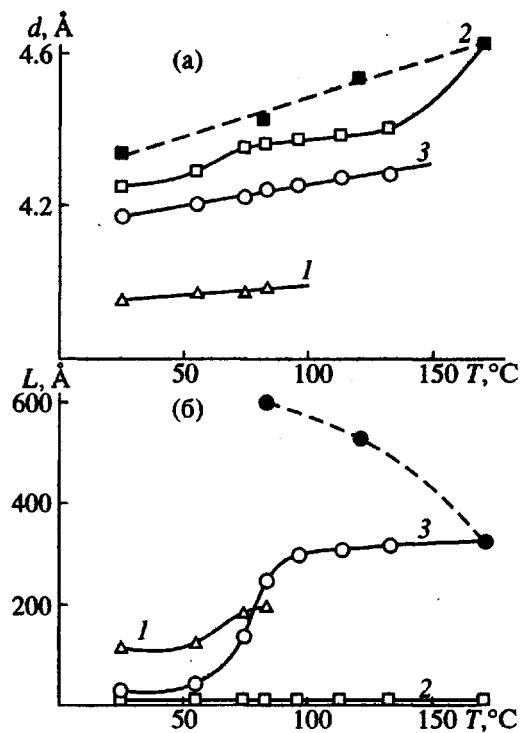


Рис. 8. Температурные зависимости межплоскостных расстояний для кристаллической (1), аморфной (2) и мезоморфной (3) фаз (а), а также поперечных размеров областей когерентного рассеяния тех же фазовых компонент соответственно (б). Сплошными линиями отмечен процесс нагревания, штриховыми – охлаждения.

висимости для кристаллической и аморфной составляющих одинаковы как при нагревании, так и при охлаждении (рис. 8а).

Интересно, что при охлаждении расплава ТПБ-1 размер областей когерентности мезофазы оказывается существенно выше ~600 Å (что

Таблица 4. Кристаллографические характеристики структуры ТПБ-2, полученные при различных температурах при нагревании и охлаждении образца

$T, ^\circ\text{C}$	c_k	c_m	c_a	$2\theta_k$	$2\theta_m$	$2\theta_a$	d_k	d_m	d_a
				град					
25	22	–	78	22.30	–	20.05	3.98	–	4.42
57	–	9	91	–	20.88	19.78	–	4.25	4.48
90	–	–	100	–	–	19.28	–	–	4.60
25	14	–	86	22.23	–	19.16	3.99	–	4.63
$T, ^\circ\text{C}$	Δ_k	Δ_m	Δ_a	L_k	L_m	L_a	I_k	I_m	I_a
	град								
25	0.60	–	7.8	150	–	12	64	–	23
57	–	0.39	6.3	–	230	14	–	48	29
90	–	–	6.2	–	–	15	–	–	31
25	0.56	–	7.5	160	–	12	58	–	27

находится на пределе чувствительности метода), чем в мезоморфном состоянии, сформированном при нагревании исходной структуры (рис. 8б). Аналогичное явление было обнаружено для полиорганофосфазенов [19, 29, 30]. И хотя речь в данном случае идет о поперечных размерах областей когерентности, эффект, на наш взгляд, связан и косвенно отражает процесс распрямления цепей полимера при формировании мезофазы из состояния расплава. Учитывая, что для полифосфазенов этот факт надежно установлен, можно аналогичным образом перенести объяснение данного явления и на случай ТПБ-1, особенно если принять во внимание данные работы [15] о резком увеличении длины складки цепи при кристаллизации ТПБ из расплава.

Таким образом, медленное охлаждение ТПБ-1 из состояния изотропного расплава приводит к формированию двухфазной структуры полимера. Кристаллическая и аморфная фазы существуют при комнатной температуре. Высокотемпературный экзомаксимум на ДСК-кривой охлаждения (рис. 1б) соответствует переходу расплав–мезофаза, а низкотемпературный – переходу мезофаза–кристалл. При повторном нагревании фазовые превращения повторяются в обратном порядке, чему соответствуют два эндопика на ДСК-термограмме (рис. 1в).

Из-за относительно высокой степени кристалличности образца по ДСК-данным температуру стеклования ТПБ-1 установить не удается. Напротив, для ТПБ-2, как уже отмечалось, область стеклования достаточно хорошо выражена (рис. 2), что связано с относительно низкой кристалличностью сомономера (табл. 4). Анализ дифрактограмм, полученных при различных температурах (рис. 6), показывает, что за исключением отсутствия мезоморфной фазовой компоненты в исходном образце принципиально температурное поведение сомономера аналогично описанному для ТПБ-1. Основные отличия проявляются, как отмечалось выше, в снижении температур фазовых переходов, в существенно меньшей степени кристалличности исходного и переплавленного образцов, а также в низком содержании мезофазы (~10%) при повышенных температурах (табл. 4).

Все эти факторы являются естественным следствием статистического строения сополимера на основе ТПБ, т.е. его дефектности. Таким образом, введение 10% инородных звеньев в ТПБ-2 существенно оказывается на его структуре, температурном поведении полимера и его склонности к мезоморфизму, приводя к потере способности кристаллизоваться большей доли полимерного материала по сравнению с гомополимером, а также к формированию более дефектных кристаллической и мезоморфной структур, к снижению валовой доли мезофазы и температурного интервала ее существования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ структуры, фазового состава и температурного поведения двух образцов ТПБ, один из которых (впервые синтезированный на титан-магниевой каталитической системе) является полимером регулярного строения, а второй (полученный традиционным способом) – полимером, содержащим 10% 1,2-звеньев, позволил обнаружить существенные различия между исследуемыми объектами. Оказалось, что насыщенная структура ТПБ-1 трехфазна: помимо аморфной и кристаллической фазовых компонент около 20% полимерного материала существует в виде низкотемпературной формы мезофазы. Образец ТПБ-2 является частично кристаллическим полимером, в котором 22% дефектной кристаллической модификации существуют с аморфной фазовой составляющей.

Нагревание ТПБ-1 приводит к плавлению кристаллов моноклинной модификации и их переходу в высокотемпературную форму мезофазы. Параллельно происходит трансформация низкотемпературной формы мезофазы в высокотемпературную. Оба процесса протекают в интервале 20–85°C, причем каждый характеризуется соответствующим эндоэффектом на ДСК-термограмме. Область существования мезоморфного состояния ТПБ-1 простирается до 165°C, выше которой мезофаза плавится с образованием однофазного изотропного расплава.

При охлаждении полимера из расплавленного состояния воспроизведение мезоморфного состояния неизбежно, причем возникающая мезофаза характеризуется повышенными поперечными размерами областей когерентного рассеяния ($\geq 600 \text{ \AA}$), что косвенно связано со спонтанным выпрямлением в момент перехода расплав–мезофаза свернутых в расплаве в гауссов клубок цепей. Кристаллизация такого мезоморфного состояния способствует формированию высококристаллической структуры, степень кристалличности которой превышает 65%. В момент фазового перехода первого рода кристалл–мезофаза обнаружено обратимое изменение поперечных размеров областей когерентного рассеяния, доказывающее универсальность данного явления для мезоморфных структур подобного типа.

Снижение температур переходов кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав в случае полимера ТПБ-2 по сравнению с соответствующими параметрами для ТПБ-1 приводят к сужению температурной области существования мезоморфного состояния с 80 до 20°C. Можно предположить, что при некоторой концентрации 1,2-звеньев в цепях полибутиадиена полимер потеряет способность к формированию мезофазы, а возможно, и способность к кристаллизации. Для определения критических величин необходимо построение фазовой диаграммы в координатах концентрация – физические свойства полимера, что

предполагает проведение систематического исследования зависимостей термодинамических и структурных характеристик от состава полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю признательность Г.Н. Бондаренко за проведение ИК-спектральных оценок и Е.И. Тиняковой за полезные дискуссии по проблеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wunderlich B., Möller M., Grebowitz F., Baur H. // *Adv. Polym. Sci.* 1988. V. 87. P. 1.
2. Suehiro K., Takayanagi Y. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1970. V. 4. № 1. P. 39.
3. Natta G., Corradini P. // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 39. № 135. P. 29.
4. Никитин В.Н., Волкова Л.А., Николаева Н.В., Баклажина Ю.Г. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 7. С. 1094.
5. Bautz G., Leute V., Dollhopf W., Haegele P.C. // *Colloid and Polym. Sci.* 1981. V. 259. P. 714.
6. Finter J., Wegner G. // *Makromol. Chem.* 1981. B. 182. № 6. S. 1859.
7. Iwayanagi S., Miura J. // *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.* 1965. V. 8. P. 303.
8. Corradini P. // *Polym. Lett.* 1969. V. 7. № 3. P. 211.
9. Zhou H., Mattice W.L. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 5. P. 1554.
10. Möller M. // *Polym. Preprints Am. Chem. Soc.* 1987. V. 28. № 2. P. 395.
11. Grebowicz J., Aycock W., Wunderlich B. // *Polymer.* 1986. V. 27. P. 575.
12. Iwayanagi S., Sakurai I., Sakurai T. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1968. V. 2. № 2. P. 163.
13. Зубов Ю.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1976.
14. Годовский Ю.К., Панков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
15. Rastogi S., Ungar G. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 5. P. 1445.
16. Grebowicz J., Cheng S.Z.D., Wunderlich B. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1986. V. 24. № 3. P. 675.
17. Aerle N.A.J.M., Lemstra P.J., Kanamoto T., Bastiaansen C.W.M. // *Polymer.* 1991. V. 32. № 1. P. 34.
18. Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Антипов Е.М., Тур Д.Р., Виноградова С.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 484.
19. Антипов Е.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1990.
20. Soga K., Shiono T., Doi Y. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 189. № 7. S. 1531.
21. Chien J.W., Hu Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1988. V. 26. № 11. P. 2973.
22. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
23. Бобров Б.И., Ечевская М.Г., Клейнер В.И., Захаров В.А., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 457.
24. Frolov I., Kleiner V., Krentsel B., Mardanov R., Munshi K. // *Makromol. Chem.* 1933. B. 194. № 8. S. 2309.
25. Мушина Е.А., Габутдинов М.С., Фролов В.М., Кренцель Б.А., Медведева Ч.Б., Вахбрайт А.З., Солодянкин С.А., Махина Т.К. Пат. 2001042 Россия. 1993.
26. Захарьян А.А., Багдасарьян А.Х., Бондаренко Г.Н., Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1425.
27. Задорин А.Н., Антипов Е.П., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 675.
28. Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S., Baken N.F. // *Macromol. Chem.* 1976. B. 177. № 5. S. 1567.
29. Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Platé N.A. // *Polym. Eng. and Sci.* 1992. V. 32. № 17. P. 1188.
30. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
31. Platé N.A., Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Zadorin A.N. // *Polym. Sci.* 1992. V. 34. № 6. P. 498.

Structure and Mesomorphism of 1,4-trans-Polybutadiene Synthesized on a Supported Titanium-Magnesium Catalyst

E. M. Antipov*, S. A. Kuptsov**, B. F. Shklyaruk**, E. A. Mushina*, I. F. Gavrilenko*, and Yu. Ya. Podol'skii*

* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

** Moscow State Pedagogical University
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

Abstract – The structure, phase composition, and temperature behavior of two 1,4-trans-polybutadiene samples were examined by means of X-ray scattering and DSC. The two examined samples were the PB synthesized on a supported titanium–magnesium catalyst and that obtained on a homogeneous vanadium-containing catalyst. It was found that the nascent structure of the first PB involves three phases, viz., crystalline, mesomorphic, and amorphous. In the temperature interval between 20 and 85°C, a first-order phase transition occurs, as a result of which the system becomes two-phase and contains the high-temperature form of the mesophase and the amorphous phase component. Above 165°C, the polymer melts to form a single-phase isotropic melt with the structure typical of liquid systems. The lateral dimension of crystallites reversibly changes on crystal–mesophase transition. It was suggested that, during the annealing of mesophase formed by cooling of the isotropic melt, the chains acquire an extended conformation. Infringement of regularity of the structure of the macromolecules of PB reduces the phase transition temperatures, increases the imperfection of crystalline phase, and contracts the temperature region for the existence of mesophase.