

УДК 541.64.539.2:532.78

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,4-транс-ПОЛИБУТАДИЕНА НА СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗОВАТЬСЯ И СКЛОНОСТЬ К МЕЗОМОРФИЗМУ¹

© 1997 г. Е. М. Антипов*, М. Stamm**, Е. W. Fischer**, И. Ф. Гавриленко*,
Б. Ф. Шклярук*, Е. А. Мушина*, Ю. Я. Подольский*

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

**Max-Planck-Institute for Polymer Research Ackermannweg 10, D-55021 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 11.07.96 г.

Принята в печать 05.11.96 г.

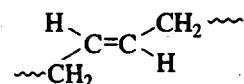
Методами РСА и ДСК исследованы строение и фазовый состав статистических сополимеров на основе мезоморфного 1,4-транс-ПБ с разным содержанием (от 2 до 41%) виниловых групп в макромолекулах при различных температурах. По мере увеличения числа звеньев-дефектов в цепях полимера, температуры фазовых переходов кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав снижаются, приводя к сужению температурной области существования мезоморфного состояния. Начиная с концентрации ~30%, сополимер теряет способность к формированию мезофазы, а при еще большем содержании 1,2-групп (35–40%), полимер перестает кристаллизоваться. Построена фазовая диаграмма сополимера в координатах температура фазовых превращений–состав.

ВВЕДЕНИЕ

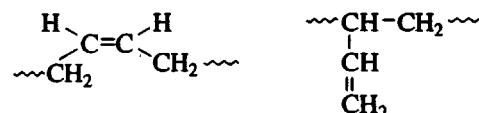
Поли-1,4-транс-бутадиен (ТПБ) – единственный представитель класса полидиенов, у которого при нормальных условиях наблюдается эффект двуступенчатого плавления [1]. Моноклинная кристаллическая фаза [2] полимера при ~70°C трансформируется в псевдогексагональную модификацию [3], относящуюся к так называемому динамическому кондис-мезоморфному состоянию [4, 5] или, согласно современной терминологии, к классу колончатых мезофаз [6].

Впервые это состояние было обнаружено именно для ТПБ [1], хотя сегодня подобная мезофазная структура характерна для многих гибкоцепных полимеров органического и элементоорганического строения, цепи которых не содержат мезогенных групп [4–6]. Мезоморфное состояние ТПБ является равновесной фазой полимера и существует вплоть до точки его плавления (140–160°C, в зависимости от предыстории образца), выше которой в системе наблюдается лишь ближний порядок, типичный для жидкостей.

Хорошо известно [7, 8], что ТПБ, особенно промышленные образцы полимера, обладают не полностью регулярным химическим строением. Его макромолекулы помимо 1,4-транс-звеньев



могут содержать значительное количество 1,4-цис- (или) 1,2-групп



Это фактически означает сополимерную, а не гомополимерную природу ТПБ [7, 9]. Кроме того, в зависимости от используемой катализитической системы и конкретных условий синтеза материал может представлять собой смесь гомополимеров, макромолекулы которых содержат все три типа звеньев, показанных выше. Это опять-таки означает, что структура систем неоднородна [10].

До настоящего времени влияние химического строения ТПБ на его способность к кристаллизации и склонность полимера к мезоморфизму практически не изучалось. Исключением являются литературный обзор [7], также отмечающий этот факт, и две диссертационные работы [11, 12]. В первой из них сделана попытка проследить за изменением температуры плавления, во второй – температуры стеклования ТПБ при увеличении содержания в макромолекуле 1,4-цис-звеньев или изопреновых групп. Других публикаций, посвященных влиянию состава сополимеров на основе ТПБ на его кристалличность и особенно на склонность этого уникального среди поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного общества (DFG) (код проекта 96-03-00066G).

Таблица 1. Характеристики исследованных сополимеров

Образец, №	$M \times 10^3$	Содержание 1,4-транс-звеньев, %	Содержание 1,2-звеньев, %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
	эбуллиоскопия	ИК-спектроскопия	ДСК		
0 [16]	58	100	0	83	164
1	61	98	2	67	150
2	64	96	4	62	143
3	77	89	11	51	98
4	81	81	19	45	75
5	92	78	22	42	62
6	70	74	26	40	59
7	69	67	33	37	—
8	59	59	41	—	—

Примечание. T_1 и T_2 – температуры переходов кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав соответственно.

диенов мезофазного полимера к мезоморфизму, нами не обнаружено. В связи с этим цель настоящей работы – систематический сравнительный анализ фазового состава и температурного поведения почти регулярного ТПБ и ряда статистических сополимеров на его основе, различающихся содержанием 1,2-звеньев в макромолекулах. Структура более сложных смесевых композиций ТПБ, упомянутых выше, описана нами ранее [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и образцы

Синтез сополимеров ТПБ проводили с использованием в качестве катализатора гомогенного комплекса $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ в сочетании с триизобутилалюминием при мольном соотношении $\text{Al} : \text{V} = 8$ [14]. Синтез почти полностью регулярных ТПБ осуществляли по методике [15] на титан-магниевой каталитической системе, нанесенной на силикагель. Более подробно процесс полимеризации описан также в работе [10]. ММ синтезированных сополимеров ТПБ, согласно данным эбуллиоскопии, варьировали в диапазоне $(58\text{--}92) \times 10^3$ (табл. 1). Характеристики микроструктуры исследуемых образцов приведены в табл. 1 (данные ИК-спектроскопии). Таким образом, объектами исследования являлись сополимеры ТПБ, содержащие от 59 до 98% 1,4-транс-звеньев. Для сравнения использовали данные работы [16], полученные для ТПБ со 100%-ным содержанием 1,4-транс-звеньев.

Образцы полимеров исследовали в виде порошка, выделенного из полимеризата. Для проведения РСА порошок запечатывали между двумя тонкими пленками аморфного ПЭТФ в кювете, устанавливаемой на держатель прибора, снабженного нагревательной камерой. Для ДСК измерений использовали навески 10–20 мг, помещенные в запечатанные стандартные капсулы.

Методы исследования

Дифрактометрические измерения проводили на стандартном дифрактометре D500T фирмы "Siemens". Первичный пучок (CuK_α) монохроматизиро-

вали графитовым монокристаллом. Регистрацию осуществляли посредством сцинтилляционного счетчика. Дифрактограммы записывали в режиме "на отражение". Применили щелевую коллимацию. Съемку проводили в диапазоне $20\text{--}180^\circ\text{C}$.

Для измерения температур фазовых переходов использовали калориметр "Mettler TA4000". Образцы нагревали от -150 до $+200^\circ\text{C}$, затем охлаждали до -150°C и повторно нагревали до 200°C со скоростью 10 град/мин. Чтобы избежать влияния термической предыстории, каждый образец использовали в цикле нагревание–охлаждение–нагревание лишь один раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифференциальная сканирующая калориметрия

На рис. 1 представлены ДСК-термограммы исследуемых сополимеров на основе ТПБ, полученные при первом нагревании образца. Анализ приведенных данных показывает, что поведение сополимеров существенно зависит от их состава. На термограмме ДСК почти регулярных ТПБ (образцы 1 и 2) при ~ 70 и $140\text{--}150^\circ\text{C}$ наблюдаются два хорошо разрешаемых эндомаксимума, отвечающих, как упоминалось выше, фазовым переходам кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав. По мере увеличения содержания 1,2-звеньев в макромолекулах сополимера (образцы 2–6) оба максимума смещаются в область низких температур и сближаются. При концентрации 33% (образец 7) на ДСК кривой наблюдается лишь один эндопик, а при еще более высоком содержании 1,2-звеньев в материале (образец 8) термограмма имеет вид, типичный для аморфного полимера: кроме относительно широкой области стеклования $-70\text{...}+10^\circ\text{C}$ никаких признаков фазовых переходов нет.

Температура фазовых превращений, полученная по данным ДСК, приведена в табл. 1, а на рис. 2а построены зависимости верхней и нижней температур переходов от состава сополимера.

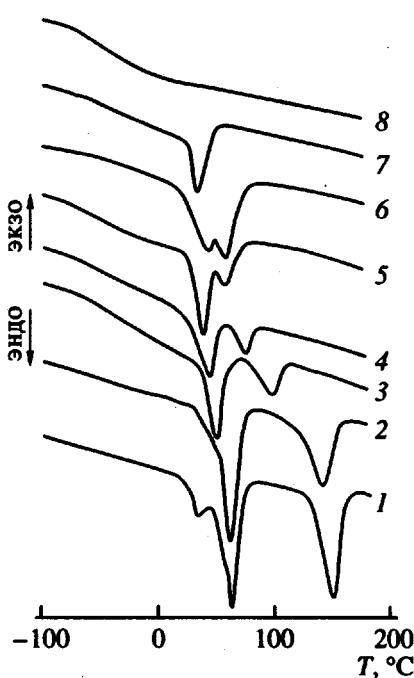


Рис. 1. Термограммы ДСК, полученные при первом нагревании сополимеров ТПБ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Можно предположить, что ниже низкотемпературной кривой сополимер способен кристаллизоваться; в области между двумя кривыми материал находится в состоянии мезофазы, а выше высокотемпературной кривой – в состоянии изотропного расплава. Критической концентрацией содержания инородных звеньев в макромолекулах ТПБ является величина порядка 30–35%, при которой мезофаза уже не наблюдается, а выше 35% полимер теряет также способность к кристаллизации. Следует отметить, что все фазовые переходы, наблюдавшиеся в исследуемых сополимерах, имеют обратимый характер.

Заканчивая обсуждение данных ДСК, необходимо обратить внимание на бимодальный профиль низкотемпературного эндомаксимума на ДСК кривой образца 1 (рис. 1, кривая 1). Эндопик при 38°C может относиться либо к еще одному пока неизвестному фазовому превращению в системе, или может быть связан с плавлением дефектной мелкокристаллитной фракции кристаллической модификации полимера [16]. Следует также отметить, что при охлаждении и повторном нагревании образца 1 на термограммах ДСК наблюдается лишь два эндомаксимума, отвечающих, как и для всех других сополимеров, переходам кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав. Иными словами, эндопик неизвестной природы не воспроизводится. Важно также обратить внимание на то обстоятельство, что суммарная теплота низкотемпературных переходов при первом нагревании насcentного об-



Рис. 2. Зависимость температур первого и второго фазового перехода (а), а также степени кристалличности X сополимера (б) на основе ТПБ от содержания 1,2-звеньев c_{1,2} в макромолекулах.

разца 1 составила 30 кДж/кг (11.7 + 18.3 кДж/кг), тогда как при повторном нагревании охлажденного из расплавленного состояния материала эта величина оказалась существенно больше 70 кДж/кг, а температуры первого и второго переходов составляли 80 и 142°C (вместо 66 и 150°C при первичном нагревании).

Рентгеноструктурный анализ

На рис. 3 приведены рентгенограммы порошков сополимеров ТПБ с насcentной структурой, полученные при комнатной температуре. Все образцы за исключением последнего (образец 8), ДСК-термограмма которого не содержит эндомаксимумов (рис. 1, кривая 8), являются частично кристаллическими полимерами и соответственно характеризуются наличием брэгговских рефлексов и аморфного гало.

В табл. 2 приведены рассчитанные по рентгенограммам следующие кристаллографические характеристики: степень кристалличности X; угловые положения основного кристаллического рефлекса и аморфного гало $2\theta_{200}$ и $2\theta_a$ соответственно; межплоскостное расстояние d_{200} ; полуширина основного кристаллического рефлекса Δ_k° ; попеченный размер областей когерентного рассеяния кристаллической фазовой компоненты L_k .

Анализ рентгеновских данных показывает, что по мере увеличения содержания 1,2-звеньев в макромолекулах ТПБ, все меньшая доля полимерного

материала способна кристаллизоваться, степень кристалличности монотонно снижается (рис. 2б), и, начиная с некоторой критической концентрации ~41%, система становится аморфной. Два кристаллических рефлекса на рентгенограммах образцов 1–7, как и следовало ожидать, отвечают моноклинной модификации [2], причем наиболее интенсивный максимум (200) имеет угловое положение $2\theta = 22.55^\circ$, что в пределах ошибки эксперимента совпадает с соответствующей величиной, приведенной в работе [17] для регулярного ТПБ.

Лишь незначительное уменьшение параметра 2θ , соответственно рост межплоскостного расстояния d_{200} (табл. 2) по мере увеличения концентрации виниловых звеньев в цепях ТПБ означает, что дефекты, нарушающие регулярность макромолекул, практически не входят в кристаллическую решетку полимера и при кристаллизации вытесняются в аморфные области. Угловое положение аморфного гало от состава сополимера практически не зависит. Поперечные размеры кристаллических областей уменьшаются от 15.8 нм для образца 2 до 12.2 нм для образца 7.

Из общей картины, описанной выше, в некотором отношении опять выпадает образец 1. Прежде всего здесь имеется в виду (табл. 2) заметно более низкая против ожидаемой величины степень кристалличности почти регулярного полимера ~36%, а также относительно малый поперечный размер кристаллитов ~11.5 нм по сравнению с другими сополимерами. Кроме того, при детальном анализе рентгенограммы данного образца (рис. 3, кривая 1), можно обратить внимание на наличие дополнительного максимума диффузного характера (на рис. 3 показан стрелкой) с угловым положением $2\theta = 21.3^\circ$, что существенно превышает соответствующую величину для аморфного гало, но заметно ниже аналогичного значения для кристаллического рефлекса ТПБ (табл. 2). Возникает подозрение, что относительно низкая степень кристалличности образца 1 связана с наличием в системе дополнительной компоненты, плотность упаковки которой является промежуточной между хорошо упакованной кристаллической и "рыхлой" аморфной фазами.

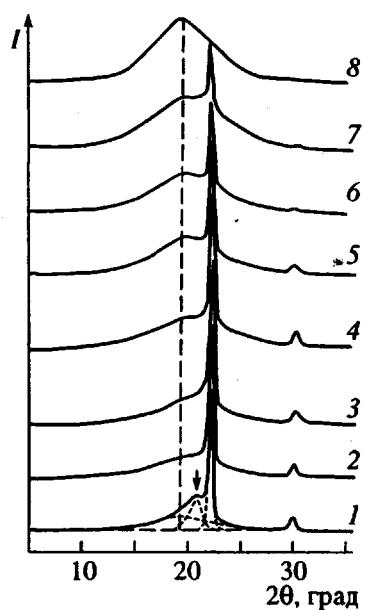


Рис. 3. Рентгенограммы сополимеров ТПБ различного состава, полученные при комнатной температуре. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2. Штриховая вертикальная линия отвечает положению аморфного гало, стрелка – максимуму мезоморфной компоненты рассеяния.

Иными словами, речь идет о мезоморфной фазовой составляющей.

Зная профиль и положение аморфного гало (образец 8, рис. 3), а также положение и профиль брэгговского рефлекса, можно разложить кривую рассеяния на три компоненты (рис. 3, кривая 1) и провести соответствующую оценку фазового состава ТПБ. Оказалось, что помимо 36% кристаллической фазы система содержит 20% мезоморфной и соответственно 44% аморфной фазовой составляющей. Таким образом, суммарная доля двух упорядоченных фаз в системе составляет 56%. Именно эта величина и использована при построении графика на рис. 2б.

Как упоминалось выше, альтернативным объяснением описываемому явлению может быть предположение о наличии в системе дефектной

Таблица 2. Кристаллографические характеристики структуры исследованных сополимеров

Образец, №	X, %	(1 – X), %	$2\theta_{200}^\circ$	$2\theta_a^\circ$	d_{200} , нм	Δ_k°	L_k , нм
1	36(56)	64(44)	22.55	19.86	0.394	0.78	11.5
2	46	54	22.55	19.75	0.394	0.60	15.8
3	29	71	22.48	19.69	0.395	0.65	13.8
4	21	79	22.49	19.68	0.395	0.65	13.8
5	25	75	22.47	19.73	0.395	0.65	13.8
6	21	79	22.45	19.80	0.396	0.70	12.8
7	12	88	22.46	19.81	0.396	0.73	12.2
8	0	100	–	19.89	–	–	–

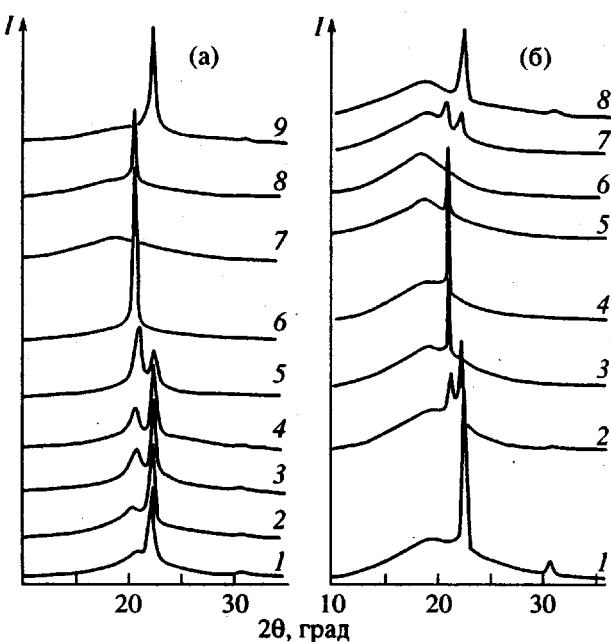


Рис. 4. Рентгенограммы образцов 1 (а) и 3 (б), полученные при различных температурах при ступенчатом нагревании материала и последующем охлаждении до комнатной температуры. а: $T = 20$ (1, 9), 40 (2), 51 (3), 62 (4), 74 (5), 132 (6), 170 (7) и 120°C (8). б: $T = 20$ (1, 7), 44 (2), 45 (3), 57 (4), 97 (5), 116 (6) и 4°C (8).

мелекристаллитной фракции моноклинной кристаллической фазы ТПБ [16]. Однако, согласно нашим данным, как уже отмечалось, виниловые звенья, являющиеся нарушениями регулярности строения цепей ТПБ, в кристаллическую решетку практически не входят вплоть до концентрации 1,2-звеньев в системе ~33%. Разница в угловом положении основного кристаллического максимума для почти регулярного полимера и сополимеров, содержащих различное количество дефектов, не превышает 0.1° (табл. 2), тогда как угловое положение диффузного максимума более, чем на 1° отличается от 20° брэгговского рефлекса (200). Таким образом, с нашей точки зрения, более убедительным объяснением является утверждение о наличии третьей фазовой компоненты в системе, т.е. мезофазы. Более детально данный вопрос проанализирован нами в работе [15].

Подтверждением сказанному являются данные ДСК [18] и ЯМР [19, 20]. Авторы этих работ делают вывод о существовании мезоморфного состояния с кристаллической и аморфной фазовыми компонентами в гомополимере ТПБ при комнатной температуре.

С данной позиции можно дать следующую интерпретацию наличию дополнительного низкотемпературного эндомаксимума на термограмме образца 1 с насcentной структурой (рис. 1, кривая 1). При комнатной температуре ТПБ содержит низкотемпературную форму мезофазы, аналогич-

ную по структуре переохлажденной мезофазе, наблюдавшейся ранее при быстром охлаждении мезоморфного полифторалкоксифосфазенов [5]. При нагревании низкотемпературная форма мезофазы (статическая) переходит в высокотемпературную (динамическую). Процесс сопровождается тепловым эффектом порядка 10 кДж/кг. Низкотемпературная форма мезофазы – метастабильное состояние системы, поэтому при относительно медленном охлаждении полимера высокотемпературная форма целиком переходит в кристаллическую фазу. И лишь при быстром охлаждении материала (закалке) можно ожидать возникновения низкотемпературного мезоморфного состояния.

Температурную эволюцию дифракционной картины сополимеров на основе ТПБ иллюстрирует рис. 4, на котором приведены выборочные данные лишь для двух образцов из восьми исследованных.

При нагревании образца 1 (рис. 4а), как и следовало ожидать, наблюдается фазовый переход первого рода моноклинной кристаллической фазы в мезоморфное состояние. Важно отметить, что интенсивность основного рефлекса (200) в интервале 20–65°C практически не меняется. Между тем, именно в этой области происходит трансформация диффузного максимума, отвечающего рассеянию на низкотемпературной мезоморфной компоненте, в рефлекс, типичный для высокотемпературной мезофазы. Этот переход почти полностью завершается к моменту начала превращения кристаллической фазы в мезоморфную. При дальнейшем нагревании наблюдается плавление мезофазы в точном соответствии с данными ДСК (рис. 1).

При охлаждении переходы кристалл–мезофаза и мезофаза–расплав воспроизводятся в обратном порядке, причем медленно охлажденный до комнатной температуры образец 1 имеет степень кристалличности 60%. Это означает, что весь материал, находившийся при повышенных температурах в мезоморфном состоянии, стал кристаллическим.

При нагревании образца 2 (данные не приведены) все закономерности, описанные выше, за исключением перехода низкотемпературной формы мезофазы в высокотемпературную, имеют примерно тот же характер, что и в случае образца 1. Низкотемпературная мезоморфная компонента либо отсутствует в данном материале, либо ее настолько мало, что для регистрации не хватает чувствительности метода. Однако на возможность ее существования указывает низкотемпературное крыло на первом эндомаксимуме на ДСК-термограмме нагревания (рис. 1, кривая 2).

Образец 3 (рис. 4б) интересен тем, что при его охлаждении из состояния расплава вследствие эффекта переохлаждения, при котором экзомаксимум на ДСК-кривой охлаждения смещается в область низких температур, удается наблюдать рефлекс высокотемпературной мезофазы при комнатной температуре из-за незавершенности

процесса трансформации мезофазы в кристалл. Однако это не есть низкотемпературная форма, поскольку при дальнейшем охлаждении до +4°C этот рефлекс исчезает, тогда как диффузный максимум, характерный для низкотемпературной мезофазы, не формируется. Следует обратить внимание на высокую чувствительность структуры ТПБ даже, казалось бы, к незначительным изменениям температуры в момент перехода кристалл–мезофаза. Так, при 44°C еще отчетливо видно сосуществование обеих фазовых компонент, а при повышении температуры всего на 1° кристаллическая фаза исчезает полностью и на рентгенограмме присутствует рефлекс, характерный для мезофазы, и аморфное гало.

Температурное поведение образцов 4–7 (данные не приведены) аналогично описанному для образца 3, с той лишь разницей, что точки переходов смещены в область низких температур, а сами переходы выражены не столь ярко. При нагревании сополимера ТПБ (образец 7) с относительно большим содержанием 1,2-звеньев в цепях мезоморфного состояния не возникает вообще. Кристаллическая фаза плавится, переходя в изотропный расплав, а при охлаждении опять кристаллизуется с образованием частично кристаллической системы с относительно небольшой степенью кристалличности. При содержании звеньев-дефектов порядка 40% и выше (образец 8) сополимер теряет способность не только к формированию мезофазы, но и к кристаллизации (рис. 2б). Картина рассеяния в этом случае характеризуется наличием лишь аморфного гало при любых температурах.

Более детальная информация, иллюстрирующая эволюцию фазового состава при нагревании исследуемых сополимеров ТПБ, представлена на рис. 5. По данным этого рисунка определены температуры начала T_1 и завершения T_2 плавления кристаллитов, возникновения T_3 и плавления T_4 мезоморфной компоненты. Полученные результаты суммированы в табл. 3, по данным которой построена фазовая диаграмма (рис. 6) для сополимеров ТПБ с различным содержанием виниловых звеньев в макромолекулах. Пересечение двух линий – зарождения и плавления мезофазы – определяет критическую концентрацию ~30%, начиная с которой сополимер теряет способность к формированию мезофазы. Другая критическая концентрация, начиная с которой сополимер не может кристаллизоваться, строго не определена, но очевидно, что ее значение лежит в интервале 33–41%.

Как можно видеть (рис. 6), при относительно низких температурах сополимеры ТПБ являются типичными двухфазными частично кристаллическими сополимерами (за исключением трехфазного образца 1, содержащего низкотемпературную форму мезофазы, и однофазного образца 8, который аморфен при любых температурах). Бо-

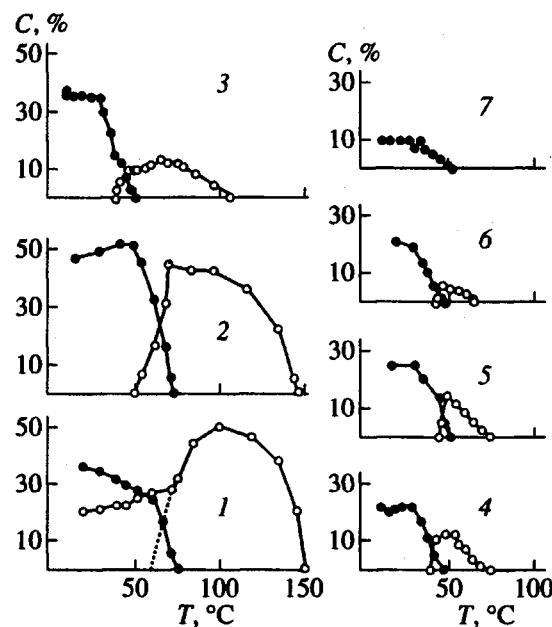


Рис. 5. Содержание С кристаллической (темные точки) и мезоморфной (светлые) фазовых компонент в сополимерах ТПБ различного состава в широком температурном интервале. Цифры соответствуют номерам образцов в табл. 1.

лее высокотемпературная область соответствует существованию кристаллической, мезоморфной и аморфной фазовых составляющих. При еще больших температурах система становится двухфазной (мезофаза плюс аморфная фаза), а затем однофазной (изотропный расплав).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Научное общество Макса Планка за финансовую поддержку работы, обеспечивающую проведение ДСК и рентгеновских экспериментов в Max-Planck Institute for Polymer Research (Mainz, Germany).

Авторы выражают также глубокую признательность Г.Н. Бондаренко за проведение ИК-

Таблица 3. Температуры фазовых переходов (°C) исследованных сополимеров

Образец, №	T_1	T_2	T_3	T_4
0 [16]	77	87	77	164
1	61	76	60	151
2	50	73	50	146
3	31	50	38	113
4	30	48	40	75
5	30	52	45	74
6	30	48	43	64
7	28	51	—	—
8	—	—	—	—



Рис. 6. Зависимость температуры начала и конца фазовых переходов сополимеров ТПБ от содержания виниловых групп в макромолекулах. Кривые 1 и 2 – температуры начала и завершения плавления кристаллитов соответственно, 3 и 4 – температуры зарождения мезофазы и ее плавления.

спектральных оценок и Е.Н. Орлову за эбулиоскопические измерения, а также Е.И. Тиняковой за полезные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G., Corradini P. // Nuovo Cimento. 1960. V. 15. № 1. P. 9.
2. Iwayanagi S., Sakurai I., Sakurai T., Seto T. // J. Macromol. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 2. P. 163.
3. Suehiro K., Takayanagi Y. // J. Macromol. Sci., Phys. 1970. V. 4. № 1. P. 39.
4. Wunderlich B., Moller M., Grebowitz F., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.
5. Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Plate' N.A. // Polym. Eng. and Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1188.
6. Ungar G. // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2050.
7. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970. С. 45.
8. Bautz G., Leute V., Dollhopf W., Hagele P.C. // Colloid and Polym. Sci. 1981. V. 259. P. 714.
9. Hofmann A., Alegria A., Colmenero J., Willmer L., Buscaglia E., Hadjichristidis N. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 129.
10. Мушкина Е.А., Гавриленко И.Ф., Бородина И.А., Тинякова Е.И., Антипов Е.М., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Фролов В.М., Габутдинов М.С., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 373.
11. Копьева И.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1971.
12. Шмокина В.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973.
13. Антипов Е.М., Мушкина Е.А., Гавриленко И.Ф., Шклярук Б.Ф., Купцов С.А., Подольский Ю.Я., Рazuмовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4.
14. Захарьян А.А., Багдасарьян А.Х., Бондаренко Г.Н., Маковецкий К.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1425.
15. Антипов Е.М., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Мушкина Е.А., Гавриленко И.Ф., Подольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 811.
16. Finter J., Wegner G. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 6. S. 1859.
17. Tatsumi T., Fukushima, Imada K., Takayanagi M. // J. Macromol. Sci., Phys. 1967. V. 1. № 3. P. 459.
18. Grebowicz J., Aycoss W., Wunderlich B. // Polymer. 1986. V. 27. P. 575.
19. Möller M. // Polym. Prepr. 1987. V. 28. P. 395.
20. Möller M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. P. 107.

The Effect of Composition of the Random Copolymers Based on *trans*-1,4-Polybutadiene on Their Ability to Crystallize and Tendency to Mesomorphism

E. M. Antipov*, M. Stamm**, E. W. Fischer**, I. F. Gavrilenko*, B. F. Shklyaruk*, E. A. Mushina*, and Yu. Ya. Podol'skii*

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

** Max-Plank Institute for Polymer Research,
Ackermannweg 10, D-55021 Mainz, Germany

Abstract—The structure and phase composition of the random copolymers based on mesomorphic *trans*-1,4-polybutadiene containing different amount of vinyl groups (2–41%) were studied at various temperatures by X-ray diffraction and DSC. As the amount of defect units in the polymer increases, the temperatures of the phase transitions crystal–mesophase and mesophase–melt decrease, thus leading to a more narrow temperature range corresponding to the mesomorphic state. At a concentration of 1,2-units of about 30%, the copolymer loses the ability to form the mesophase. Upon further increase in the content of 1,2-units (35–40%), the polymer no longer crystallizes. The phase diagram of the copolymer was constructed in the coordinates the temperature of phase transitions–composition.