

УДК 541.64:539.2

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРЫ
ПОЛИМЕРОВ С БИФЕНИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В БОКОВЫХ ОТВЕТВЛЕНИЯХ**

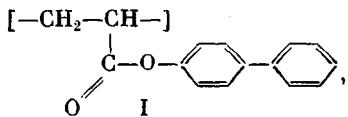
*Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Смолянский А. Л.,
Платэ Н. А.*

Проведено сравнительное изучение термических свойств и структуры нестереорегулярных полимеров акрилового ряда, содержащих в боковых цепях бифенильные группы, как непосредственно связанные с основной цепью — поли-*n*-бифенил-акрилат (полимер I), так и отделенные от нее гибкой алифатической цепочкой — поли-*n*-бифенил-N-метакрилоил- ω -аминоауран (полимер II) и поли-*n*-*n*-тексилокси-*n*-бифенил-N-метакрилоил- ω -аминоауран (полимер III). Показано, что все три полимера способны к кристаллизации за счет упаковки боковых ответвлений. Полимер I может существовать в «замороженном», жидкокристаллическом состоянии; полимер II образует энантиотропную жидкокристаллическую фазу. Используя ИК-спектроскопический метод, на примере полимера III рассмотрен характер взаимодействия боковых групп в различных фазовых состояниях полимера.

Среди кристаллических полимеров имеется лишь ограниченный круг высокомолекулярных соединений, способных кристаллизоваться независимо от стерeoхимической конфигурации основной цепи. К их числу относятся так называемые гребнеобразные полимеры, содержащие длинные алифатические ответвления в каждом мономерном звене, подробно описанные в работах [1—3], а также полиакрилаты, содержащие в боковых ответвлениях бифенильные фрагменты [4—9].

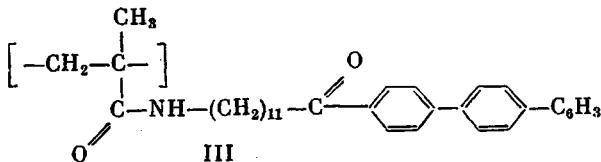
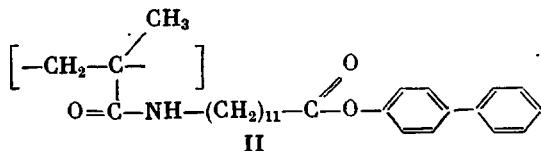
Изучение структуры полимерных соединений такого типа представляет существенный интерес как с точки зрения понимания вообще процессов структурообразования и кристаллизации полимеров, так и с точки зрения установления определенных закономерностей, определяющих возможность кристаллизации нестереорегулярных полимеров. Кроме того, поскольку некоторые из такого типа полимеров [4—9] могут существовать в жидкокристаллическом состоянии, то изучение структуры и физических свойств этих соединений приобретает особый интерес в связи с интенсивно проводимыми в последнее время работами по выявлению специфики жидкокристаллического состояния полимеров [3, 10].

Цель настоящего исследования — проведение сравнительного исследования структуры поли-*n*-бифенилакрилата



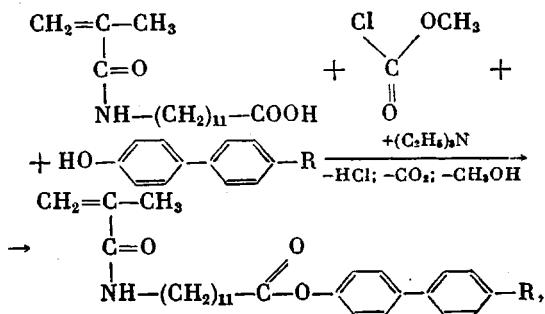
образующего, по данным работ [4—6], смектическую жидкокристаллическую структуру, и гребнеобразных полимеров, в которых бифенильные ра-

дикалы отделены от основной цепи гибкой алифатической цепочкой



Получение *n*-бифенилакрилата и поли-*n*-бифенилакрилата (полимер I) описано в работе [5]¹.

Синтез *n*-бифенилового и *n*-*n*-гексилокси-*n*-бифенилового эфиров N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (мономеры II и III) проводили по следующей схеме:



где R=H, OC₆H₁₃.

N-метакрилоил- ω -аминолауриновую кислоту получали по методике, описанной в [11].

В колбе, снабженной мешалкой, растворяли 0,0165 моля N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты в 50 мл абсолютного хлороформа, добавляли 0,0165 моля триэтиламина и после охлаждения смеси до 0° при перемешивании приливали 0,019 моля метилового эфираmonoхлоругольной кислоты. Через 10 мин добавили охлажденный до 0° раствор 0,019 моля *n*-биенола или *n*-*n*-гексилокси-*n*-биенола и 0,019 моля триэтиламина в 25 мл хлороформа.

Смесь выдерживали в течение 30 мин при 0°, затем промывали разбавленной HCl (pH=3), водой, раствором соды и снова водой до нейтральной реакции раствора. Хлороформ упаривали, а остаток дважды перекристаллизовывали из метанола. Выход: 30–40%.

Для мономера II – найдено, %: C 77,3; H 8,53; N 3,26; вычислено, %: C 77,30, H 8,50; N 3,22. Для мономера III – найдено, %: C 76,55; H 9,32; N 2,69; вычислено, %: C 76,30, H 9,18; N 2,62.

Полимеры II и III, а также сополимеры *n*-бифенилакрилата с метилакрилатом (*n*=4)² получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в растворе в толуоле при 75° в присутствии α - α' -азо-бис-изобутиронитрила в атмосфере аргона. Полимеры многократно переосаждали горячим метанолом из растворов в толуоле.

Термографические исследования проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC, «Rigaku Denki» (скорость нагревания 10 град/мин). За температуры переходов принимали температуры, соответствующие максимумам эндо-термического и экзотермического пиков. Термограммы переходов оценивали путем сравнения площадей пиков исследуемого соединения и эталона. В качестве эталона использовали металлический индий.

Рентгеновские исследования проводили на рентгеновском аппарате УРС-55 с использованием CuK α -излучения, фильтрованного никелевым фильтром. Аппарат снабжен терmostатируемой ячейкой, позволяющей проводить рентгеновские исследования в интервале температур 20–250°.

¹ Авторы выражают искреннюю благодарность проф. П. Маганини (Институт индустриальной химии г. Пиза, Италия) за предоставленные для исследования образцы поли-*n*-бифенилакрилата.

² Цифра соответствует числу атомов углерода в *n*-алкильном радикале.

Дифрактограммы снимали при комнатной температуре на дифрактометре «Rigaku Denki». Размеры щелей — 0,6 и 0,15 мм. Измерения проводили в интервале $2\theta = 1 - 30^\circ$, угловая скорость счетчика рассеянного излучения — 1 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрометре «K. Цейсс Р-20». Образцы в виде пленок на подложке из кристаллов КВг готовили из растворов полимеров в хлороформе и сушили в вакууме.

Оптические исследования в скрещенных поляроидах проводили в поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком.

Для исследования структуры синтезированных полимеров и нахождения оптимальных условий их кристаллизации использовали следующие виды обработки образцов: а) осаждение полимеров метанолом из их растворов в толуоле; б) медленное охлаждение расплавов полимеров до комнатной температуры; в) отжиг полимеров в течение 6 ч при температуре 100° . (Образцы полимеров, подвергнутые указанным видам обработки, будем в дальнейшем обозначать индексами а, б и в соответственно.)

Исследование структуры полимеров I — III показало, что все три соединения способны к кристаллизации за счет упаковки боковых ответвлений. Об этом свидетельствует как наличие острых рефлексов на рентгенограммах полимеров в больших углах (рис. 1, табл. 1), так и наличие эндотермических пиков на их термограммах, соответствующих фазовым переходам первого рода, значения которых совместно с теплотами переходов ΔH показаны в табл. 2.

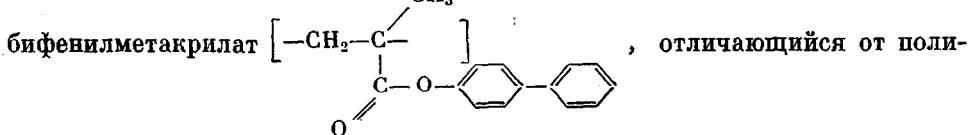
Полимеры II и III кристаллизуются легко и независимо от условий обработки, тогда как полимер I, обработанный метанолом, является аморфным (диффузное гало в области больших углов рассеяния) (табл. 1).

Однако термическая обработка этого полимера по типу б или в приводит к его кристаллизации, следствием чего является появление нескольких острых рефлексов (рис. 1, кривая 1; табл. 1) на дифрактограмме.

При этом, как видно из табл. 1, характерной особенностью всех полимеров практически независимо от способа их предварительной обработки является наличие резких малоугловых рефлексов (d_1-d_5), свидетельствующих о наличии слоевого порядка в расположении боковых ответвлений.

Анализ термографических данных (табл. 2) показывает, что максимальную температуру плавления (250°) имеет полимер I, где бифенильная группа непосредственно связана с основной цепью полимера, кристаллизация которого осуществляется за счет слоевой упаковки боковых бифенильных групп.

В то же время из работ Маганини с сотр. [4, 5] известно, что поли-*n*-



мера I лишь наличием метильной группы в основной цепи, ни при каких условиях не может быть переведен в кристаллическое состояние. По мнению авторов [4, 5], это связано со значительными стерическими ограничениями, накладываемыми основной полиметакрилатной цепью на упаковку бифенильных групп. В случае полиметакрилового полимера II, имеющего

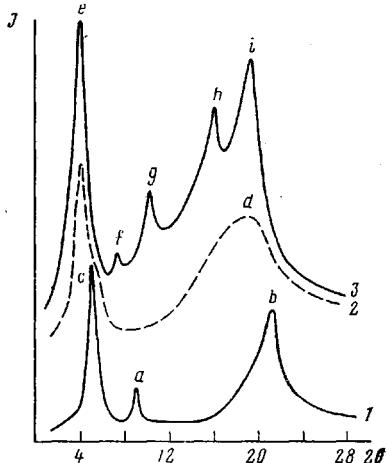


Рис. 1. Дифрактограммы полимера II (а, б) (1) и полимера I, осажденного из его раствора в толуоле метанолом (2) и отожженного в течение 48 ч при 170° (3). Пики на кривых соответствуют 1,05 (а); 0,43 (б); 1,6 (с); 0,46 (д); 2,2 (е); 1,17 (ф); 0,77 (г); 0,55 (х) и 0,47 нм (и)

к тому же «жесткий» амидный участок крепления боковой цепи, наличие развязки в виде метиленовых последовательностей звеньев «устраняет» указанные стерические затруднения, и полимер II легко кристаллизуется даже при «закалке» его расплава до температуры жидкого азота. Однако полимер II по сравнению с полимером I имеет значительно более низкую температуру плавления (250 и 75° соответственно). Кроме того, в зависимости от условий обработки полимера II, например путем его осаждения метанолом из раствора в толуоле, возможно образование двух кристаллических модификаций.

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний образцов полимеров I – III и сополимеров *n*-бифенилакрилата (БФА) с А-4 при различных видах обработки
(температура съемки 25°)

Полимер (условия обработки)	Межплоскостные расстояния, нм					
	$d_1 \pm 0,1$	$d_2 \pm 0,1$	$d_3 \pm 0,05$	$d_4 \pm 0,05$	$d_5 \pm 0,002$	$d_6 \pm 0,002$
I (a)	–	2,2 сп *	–	–	–	0,46 диф
I (б, в)	–	2,3 с	1,17 сл	0,77 сп	0,55 сп	0,47 сп
II (a)	–	1,6 с	1,05 сл	–	–	0,43 с
	–	1,6 с *	–	–	–	0,44 с
II (б, в)	–	1,7 с	1,05 сл	–	–	0,43 с
III (а, б, в)	4,1 с	2,1 сп	–	–	0,44 сп	0,42 сп
Сополимер БФА : А-4 (7 : 1)	–	2,1 с	–	–	–	0,46 диф
Сополимер БФА : А-4 (1 : 1)	–	1,6 диф	–	–	–	0,47 диф

* Температура съемки 70°.

Примечание. Обозначения интенсивности рефлексов: диф — диффузное гало; с — сильный; сп — средний; сл — слабый.

ских модификаций, несколько различающихся температурами плавления (55 и 77°) и значениями малоугловых рефлексов (табл. 1).

Что касается полимера III, то, согласно рентгенографическим данным, его образцы кристаллизуются независимо от условий обработки. В области больших углов рассеяния на рентгенограммах имеется резкий рефлекс — 0,42 нм. Термограммы этого полимера характеризуются наличием двух эндотермических пиков (табл. 2). Первый пик (при 134°) соответствует плавлению полимера. Выше температуры 134° полимер переходит в жидкокристаллическое состояние, характеризующееся наличием оптической анизотропии расплава (рис. 2). Выше температуры второго перехода — температуры прояснения (160°) (табл. 2) — полимер переходит в изотропный расплав.

Переходы кристалл \rightleftharpoons жидкий кристалл \rightleftharpoons изотропный расплав обратимы и воспроизводятся при многократном нагревании и охлаждении, что свидетельствует о появлении энантиотропного термодинамически устойчивого жидкокристаллического состояния в этом полимере.

Таким образом, наличие жестких бифенильных радикалов в боковых цепях полимеров I–III обеспечивает образование кристаллической структуры даже для нестереорегулярных полимеров, такими и являются исследованные образцы. В случае полимера I возможность кристаллизации обеспечивается, по-видимому, определенной податливостью основной полиакрилатной цепи, достаточной для образования конформации, необходимой для плотной упаковки бифенильных групп. В случае же полимеров II и III определенная конформационная свобода, необходимая для плотной упаковки бифенильных групп, обеспечивается удалением их от основной цепи посредством гибкой метиленовой цепочки. Сопоставляя физико-химическое поведение полимеров II и III, следует заключить,

что возможность реализации жидкокристаллического состояния для полимера III определяется, по-видимому, полной идентичностью его боковых мезогенных групп (бифенильные радикалы с аллокси-заместителем в пара-положении) с молекулами низкомолекулярных жидкких кристаллов. В то же время полимер II, имеющий в составе боковых групп только жесткие бифенильные фрагменты, не обладает способностью к образованию жидкокристаллической фазы.

По-видимому, как и в случае низкомолекулярных жидкких кристаллов, наличие в бифенильном ядре в пара-положении алкильной или аллоксильной групп является необходимым условием, определяющим возможность реализации жидкокристаллического состояния.

Таблица 2

Температуры и теплоты фазовых переходов полимеров I – III, подвергнутых различным способам обработки

Полимер (условия обработки)	$T_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/кг}$
I (a)	Аморфный	—
I (б, в)	250	10,05
II (a)	55	7,54
	77	24,30
II (б, в)	75	6,28
III (а, б, в)	134	5,02
	160 *	4,61 *

* 160° — температура прояснения; 4,61 — ΔH при этой температуре.

Иные закономерности характеризуют физико-химическое поведение полимера I. Отожженный образец этого полимера, как видно из рис. 1 (кривая 1), имеет «кристаллический характер» рентгенограммы в больших углах рассеяния рентгеновых лучей.

Следует отметить, что на фоторентгенограммах этого полимера резкий (кристаллический) рефлекс в области 0,47 нм проявляется на фоне диффузного широкого гало, охватывающего область 0,46–0,47 нм, что свидетельствует о весьма высокой дефектности кристаллической структуры полимера I. То, что этот полимер проявляет все свойства кристаллического полимера, достаточно убедительно следует из работ Маганини и Фрэзини с сотр. [4, 6]. В то же время этот кристаллический полимер способен существовать и в мезоморфном состоянии при особого рода обработках. Так, рентгенограммы полимера, осажденного из раствора метанолом, характеризуются наличием широкого диффузного рассеяния в больших углах (рефлекс 0,46 нм), свидетельствующего об отсутствии трехмерной упорядоченности. В то же время наличие резкого малоуглового рефлекса в сочетании с оптической анизотропией, спонтанно проявляемого этим полимером, дает основание говорить о возможности реализации в нем смектической жидкокристаллической структуры.

Невозможность образования кристаллической структуры у этого полимера в вышеуказанных условиях объясняется, по-видимому, реализацией весьма «неблагоприятной» конформации основной цепи, которая допускает лишь локальное упорядочение бифенильных групп в виде смектических слоев. Эта жидкокристаллическая структура и замораживается в стеклообразной матрице. Однако если повысить температуру и «отжечь» полимер выше T_c , то кристаллическая структура полимера I восстанавливается. В то же время введение в состав полимера I бутилакрилатных звеньев за счет сополимеризации *n*-бифенилакрилата с *n*-бутилакрилатом (А-4) препятствует кристаллизации полимера. Указанные сополимеры,

как видно из табл. 1, имеют широкий диффузный максимум в больших углах и резкий малоугловой рефлекс, свидетельствующий об их мезоморфной структуре.

Таким образом, среди трех исследованных полимеров лишь полимер III может быть отнесен к классу энантиотропных жидкокристаллов. Полимер I хотя и обладает способностью существовать в жидкокристаллическом состоянии, однако оно не является для него термодинамически равновесным и при создании подходящих условий этот полимер кристаллизуется.

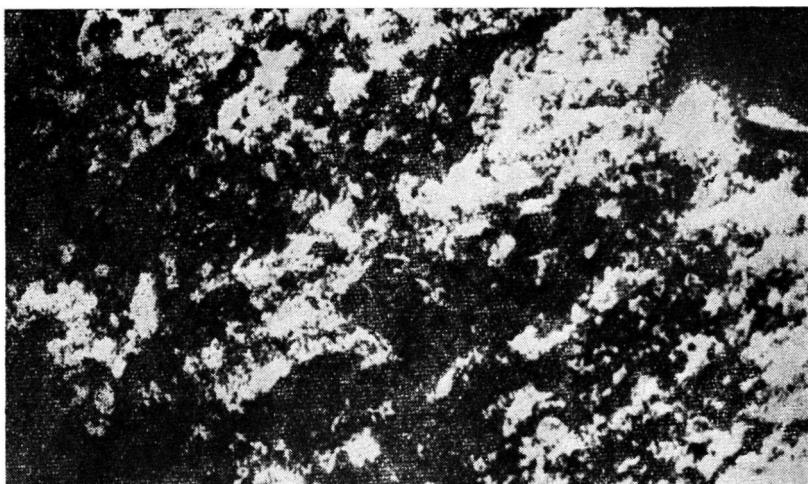


Рис. 2. Оптическая микрофотография пленки полимера III при 150° (полароиды скрещены, $\times 125$)

Рассматривая термические и рентгенографические данные для полимеров II и III, мы не касались вопроса о том, какие именно фрагменты боковых цепей участвуют в образовании кристаллической фазы полимера. С целью изучения характера взаимодействия боковых групп в различных фазовых состояниях было проведено ИК-спектроскопическое исследование полимера II при различных температурах.

Хорошо известно, что плавление кристаллизующихся полимеров может сопровождаться существенными изменениями в ИК-спектрах: исчезновением или, наоборот, появлением новых полос вследствие изменения правил отбора или дестабилизации поворотных изомеров; увеличением диффузности спектра; уменьшением интенсивности полос [8]. Следовательно, варьируя температуру и переводя тем самым полимер II из кристаллического в аморфное состояние, можно оценить роль различных типов взаимодействия в пределах боковых фрагментов гребнеобразных полимеров в реализации кристаллической структуры. Не рассматривая детально общую характеристику спектральной картины полимера II, что сделано подробно в работе [8], проанализируем температурную зависимость интенсивности ряда полос, чувствительных к фазовому состоянию полимеров, которые расположены главным образом в области ниже 1500 см^{-1} (рис. 3). Здесь наибольшей интенсивностью обладает мультиплет в интервале 1100–1300 см^{-1} , который относится к скелетным колебаниям фрагмента $\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{C}$ боковых цепочек (основной вклад колебания $\text{C}-\text{O}$). Эти колебания очень чувствительны к конформационному состоянию сложноэфирной группы. В области 1375 см^{-1} проявляются веерные колебания γ_{o} -групп CH_2 -метиленовых цепочек (не-

который вклад в интенсивность этой полосы вносит колебание $\delta_{\text{сн}}$). Неплоские деформационные колебания связей С – Н и крутые колебания связей С – С бензольного кольца расположены при 505, 554, 700, 768 и 852 см^{-1} .

На рис. 3, б представлены температурные зависимости отношения оптической плотности при температуре опыта D_T к ее значению при комнатной температуре D_0 для ряда полос поглощения. Как видно из рис. 3, переход из кристаллического состояния в изотропный расплав полимера II по-разному сказывается на значениях отношения D_T/D_0 . Так, плавление полимера (отмечено стрелкой на рис. 3, б) не приводит к скачкообразному изменению интенсивности полос при 1375 см^{-1} ($\gamma_{\text{сн}} \text{CH}_2$ -метилено-

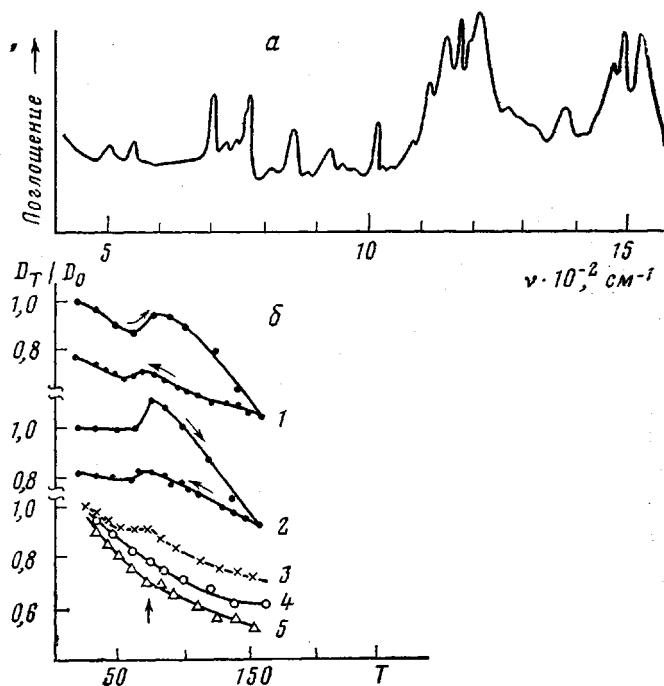


Рис. 3. ИК-спектры (а) и температурная зависимость отношений оптических плотностей D_T/D_0 полос поглощения 1168 (1), 1205 (2), 505 (3), 1375 (4) и 852 см^{-1} (5) (б) полимера II. Стрелки на кривых соответствуют изменению температуры в процессах нагревания или охлаждения

вых цепочек. В то же время температурная зависимость интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями атомов радикала бифенила, имеет точку перегиба (полоса 505 см^{-1}) или излом (полоса 852 см^{-1}). Таким образом, кристаллизация полимера II обусловлена взаимодействием и упорядочением бифенильных радикалов, которые, будучи отделены от основной цепи последовательностью метиленовых групп, обладают необходимой для этого конформационной подвижностью. Рассмотрим поведение других полос поглощения.

При первом нагревании пленки полимера II, полученной из раствора в CHCl_3 , и высущенной в вакууме при 20°, фазовый переход кристалл → изотропный расплав сопровождается сильным скачком в изменении интенсивности полос сложноэфирной группы при 1168 и 1205 см^{-1} (рис. 3). Температурный ход интенсивности этих полос необратим. При охлаждении полимера и при переходе его в кристаллическое состояние, а также при повторном нагревании и плавлении пленки наблюдается уменьшение скачка интенсивности. Следовательно, степень кристалличности

или степень совершенства кристаллической структуры пленок, высаженных из раствора, выше, чем полученных из расплава. Этот вывод согласуется с данными микрокалориметрических измерений, согласно которым теплота плавления полимера II после термообработки уменьшается от 24,3 до 6,3 кДж/кг. В целом скачкообразный ход интенсивности полос 1168 и 1205 см⁻¹ может означать, что кристаллизация полимера II обусловлена не только упаковкой бифенильных фрагментов боковых привесков, но и примыкающих к ним сложноэфирных групп, или что при упорядочении бифенильных радикалов изменяется конформация сложноэфирного фрагмента.

Что касается полимера III, то, учитывая его более высокую температуру плавления по сравнению с полимером II, можно предположить, что в этом полимере в кристаллизации наряду с бифенильными фрагментами принимают участие и концевые алcoxси-группы.

Из представленных данных следует, что способность бифенилодержащих полимеров к кристаллизации обусловлена взаимодействием бифенильных групп как присоединенных непосредственно к полимерной цепи (полимер I), так и отделенных от нее последовательностью метиленовых звеньев (полимеры II и III). Как видно из таблицы 1, рентгенограммы всех исследованных полимеров независимо от способа обработки характеризуются наличием малоугловых рефлексов d_1 и d_2 , что свидетельствует об образовании слоевой упаковки боковых ответвлений исследуемых полимеров. При этом рефлекс $d_2=2,2-2,3$ нм, наблюдаемый для полимера I, в частности соответствует удвоенной длине бокового ответвления, что указывает на возможность образования двухслойной кристаллической упаковки боковых ответвлений. Подобная упаковка описана в работах Маганини и Ньюмена [4].

В случае же полимеров II и III рассчитанные в соответствии с моделями Стюарта — Бриглеба значения длин боковых ответвлений (равные 5,1 нм для полимера II и 6,1 нм для полимера III) значительно превышают экспериментально полученные значения d_1 и d_2 (табл. 1), что, по-видимому, является результатом наклонного расположения боковых ответвлений в слое.

ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А., Шибаев В. П., Тальрове Р. В. Структура и физические свойства гребнеобразных полимеров.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 127.
- Plate N. A., Shibaev V. P. Comb-like Polymers. Structure and Properties.— J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1974, v. 8, p. 117.
- Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидккие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Newman B. A., Magagnini P. L., Frosini V. Order in Atactic Poly(para-biphenyl Acrylate) and Related Polymers.— Advances Polymer Sci. and Engng, 1972, № 4, p. 21.
- Magagnini P., Marchetti A., Matera F., Pizzirani G., Turchi G. One-dimensional Order in Atactic Polyacrylates Containing Aromatic Side Groups.— Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 585.
- Bresci B., Frosini V., Lupinacci D., Magagnini P. Order in Polymers with Biphenyl Residues in the Side Groups.— Makromolek. Chem.— Rapid Comm., 1980, v. 1, p. 183.
- Мoiseенко В. М. Синтез и исследование гребнеобразных полимеров с боковыми группами, моделирующими смектический тип жидкких кристаллов: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
- Shibaev V. P., Moiseenko V. M., Freidson Ya. S., Plate N. A. Specific Features of Liquid-Crystalline Comb-like Polymers with Mesogenic Groups.— Europ. Polymer J., 1980, v. 16, p. 277.
- Shibaev V. P., Plate N. A., Smolyansky A. L., Voloskov A. Ya. Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. 4. Study of Crystalline and Liquid-Crystalline Comb-like Polymers with Mesogenic Side Groups by IR Spectroscopy.— Makromolek. Chem., 1980, v. 181, p. 1393.
- Шибаев В. П., Платэ Н. А. Жидкокристаллические полимеры.— Высокомолек. соед., А, 1977, т. 19, с. 923.

11. Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Лукин Н. Ю., Кузнецов И. А., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Платэ Н. А. Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры с боковыми группами, моделирующими смектический тип жидких кристаллов.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, с. 2122.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.V.1980

CRYSTALLINE AND LIQUID-CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYMERS
WITH BIPHENYL FRAGMENTS IN SIDE BRANCHINGS

*Shibaev V. P., Moiseenko V. M., Smolyanski A. L.,
Plate N. A.*

S u m m a r y

The thermal properties and structure of non-stereoregular acrylic polymers with biphenyl groups in the side chains being immediately binded with the main chain — poly-*p*-biphenylacrylate (I) and separated from the main chain by the flexible aliphatic spacer — poly-*p*-biphenyl-N-methacryloyl- ω -aminolaurate (II) and poly-*p*-oxyhexyl-*p*-biphenyl-N-methacryloyl- ω -aminolaurate (III) have been comparatively studied. The ability of all three polymers to the crystallization as a result of packing of side branchings was shown. The polymer I can exist in the «frozen» liquid-crystalline state, while the polymer II forms the enantiotropic liquid-crystalline phase. Using IR-spectroscopy method for a polymer III as an example the character of the interaction of side groups in various phase states was studied.