

УДК 541.64:539.2:543.422.4

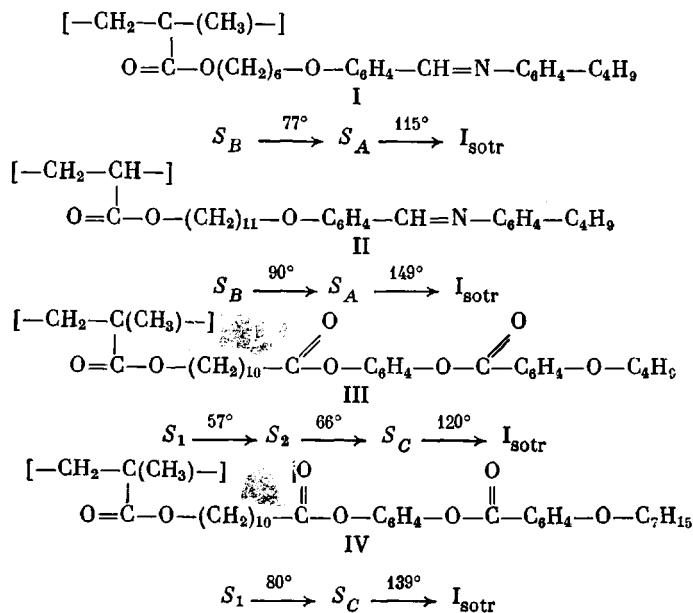
**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Роганова З. А., Смолянский А. Л., Козловский М. В.,
Тальрозе Р. В., Шибаев В. П.*

Изучена температурная зависимость ИК-дихроизма ориентированных гребнеобразных жидкокристаллических полимеров класса оснований Шиффа и сложных эфиров в области существования смектических фаз *A*, *B* и *C*. Вычислены значения степеней ориентации раздельно для алифатической и ароматической частей боковых групп макромолекул. Обнаружено изменение хода кривой температурной зависимости дихроизма ряда полос вблизи температур фазовых переходов типа смектик — смектик и смектик — изотропная жидкость.

В настоящее время все более широкое развитие получают работы по созданию и изучению свойств жидкокристаллических термотропных полимеров с гребнеобразным строением молекул. Возможность реализации жидкокристаллического состояния в таких полимерах обусловлена значительной лабильностью и автономностью поведения мезогенных групп, присоединенных к длинным алифатическим ответвлениям макромолекул, их способностью к упорядочению независимо от стереохимической конфигурации основной цепи [1–3]. В настоящей работе приведены результаты изучения структурных особенностей и ориентационной упорядоченности в различных фазовых состояниях ряда новых термотропных гребнеобразных жидкокристаллических полимеров методом ИК-спектроскопии.

Первые работы по исследованию жидкокристаллических полимеров гребнеобразного строения методом ИК-спектроскопии [4, 5] были посвящены поиску спектральных проявлений структурной упорядоченности в кристаллическом и жидкокристаллическом состояниях и изучению фазовых переходов. Было показано, что наиболее чувствительная характеристика фазового состояния полимера — интенсивность поглощения, изменяющаяся при фазовых переходах на 50 и более процентов. Влияние структуры полимеров на другие спектральные параметры (частоту, полуширину и форму контура полос) выражено в меньшей степени. В результате проведенных исследований ИК-спектров жидкокристаллических полимеров удалось установить [4, 5], какие именно элементы боковых ответвлений ответственны за реализацию жидкокристаллической структуры. Однако наиболее полная информация о структурной организации гребнеобразных полимеров в жидкокристаллическом состоянии и фазовых переходах может быть получена при изучении ИК-спектров полимеров, ориентированных во внешнем поле. В частности, одним из существенных вопросов представляется проблема дифференциации вкладов жестких и гибких участков длинных боковых ответвлений макромолекул в реализацию жидкокристаллической структуры и оценки их ориентационной упорядоченности. Исследовали жидкокристаллические гребнеобразные акриловые и метакриловые полимеры, различающиеся химической природой мезогенных групп (замещенные бензилидененилины и диэфиры гидрохинона) и длиной алифатической «развязки». Структурные формулы полимеров и температуры фазовых переходов показаны ниже.



Здесь S_B , S_A , S_C – соответствуют смектические фазы B , A и C , а S_1 и S_2 – соответствуют предположительно смектическим фазам F и I : I_{sotr} – изотропный расплав.

Синтез полимеров I и II описан в работе [6], а полимеров III и IV в работе [7]. ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UR-20 в естественном и поляризованном свете.

Ориентированные полимерные пленки получали двумя способами – путем вынужденной ориентации полимера при наложении механического поля и путем самоизвествальной ориентации при приготовлении полимерной пленки из раствора в CHCl_3 или C_6H_6 на отполированной поверхности кристалла каменной соли при медленном испарении растворителя. Толщина полимерных пленок в стопе из двухчетырех пластин NaCl составляла ~ 10 мкм. Одна из поверхностей каждой пленки оставалась свободной. Ориентацию в механическом поле проводили при одностороннем разглаживании расплава полимера на подложке. В результате длинные оси боковых ответвлений располагаются наклонно к плоскости кристалла преимущественно перпендикулярно направлению «вытяжки» полимера и, вероятно, основной цепи. Об этом свидетельствуют данные изучения спектров.

В качестве примера на рис. 1 приведен спектр полимера III, полученный в поляризованном свете. Видно, что полосы поглощений основных колебаний (их отнесение будет дано ниже) с моментами перехода, направленными преимущественно вдоль оси мезогенных групп, обладают перпендикулярной поляризацией¹, т. е. дихроичное отношение $R=D_{||}/D_{\perp}$ меньше единицы ($D_{||}$ и D_{\perp} – оптические плотности, когда электрический вектор соответственно параллелен и перпендикулярен направлению ориентации). Появление дихроизма $R < 1$ служит доказательством преимущественной ориентации боковых ответвлений в плоскости подложки в направлении, перпендикулярном оси механического воздействия. При переходе полимера в изотропный расплав в естественном свете наблюдается увеличение интенсивности этих полос. Следовательно, существует анизотропия также и в плоскости, перпендикулярной плоскости подложки, степень которой можно определить, зная значения $D_{||}$, D_{\perp} и $D_{\perp\perp}$. По этим данным, конечно, нельзя составить однозначное представление о функции распределения мезогенных групп по углам ориентации. Ограничимся в дальнейшем простейшей моделью, в которой принимали, что все эти группы составляют с плоскостью подложки угол β (рис. 2).

ИК-спектры полимерных пленок, осажденных из растворов на пластинах каменной соли, снимали в естественном свете (рис. 3). Вблизи температуры фазового перехода жидккий кристалл – изотропный расплав резко увеличивалась интенсивность колебательных полос с моментами перехода, направленными вдоль оси мезогенных групп, и уменьшалась интенсивность в случае, когда моменты перехода были направлены перпендикулярно к этой оси. Подобная картина характерна для всех изученных полимеров. Следовательно, при получении полимерной пленки из раствора происходит спонтанное упорядочение определенных элементов боковых ответвлений, возникает ориентация, близкая к гомеотропной.

¹ Здесь и далее состояние поляризации рассматривали относительно направления действия механического поля.

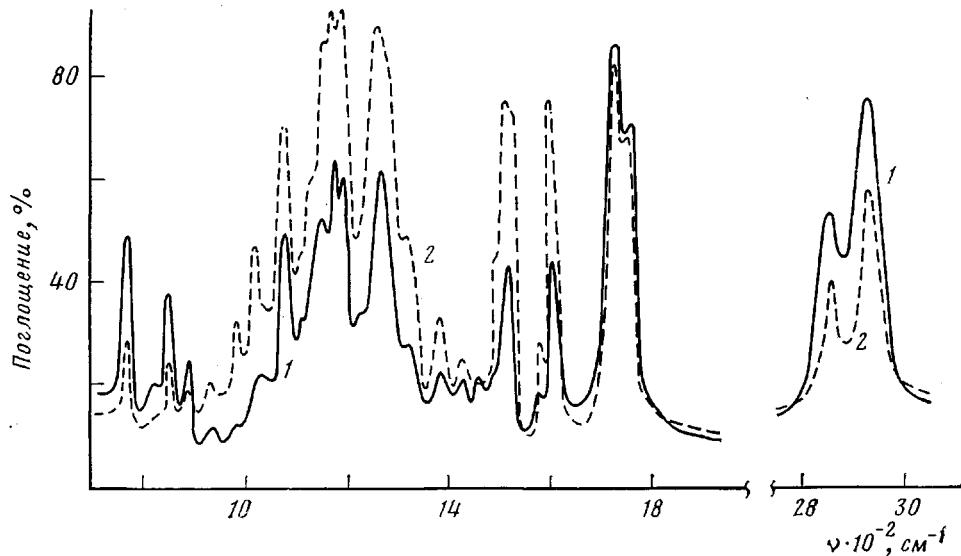


Рис. 1

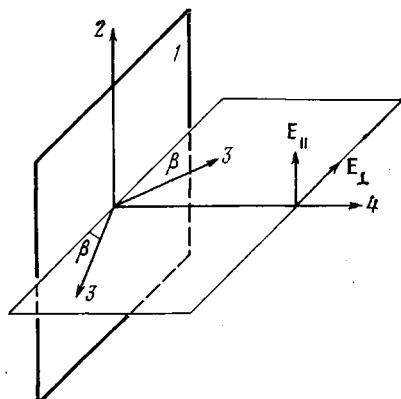


Рис. 2

С учетом приведенных выше предварительных данных о характере упорядочения боковых ответвлений было проведено систематическое изучение ИК-спектров полимеров в широкой области температур с целью определения степени ориентации S^* в различных фазовых состояниях полимеров. Величина S^* введена для характеристики неоднородных (поликристаллических) образцов: $S^*=0$ в случае отсутствия ориентационного воздействия и $S^*\rightarrow S$ при полной ориентации (моноцикристалл) [8]. Здесь S – параметр дальнего ориентационного порядка «жидкого» моноцикристалла, $S=0,5(3 \cos^2 \theta - 1)$, θ – угол между осью молекулы и направлением ее преимущественной ориентации (директором жидкого кристалла). Для нахождения S^* привлекали методы расчета, применяемые для низкомолекулярных жидких кристаллов [8–11]. В случае образцов с планарной или квазипланарной ориентацией молекул или боковых привесков степень ориентации S^* можно вычислить по дихроичному отношению R , определяемому из поляризационных спектров

$$S^* = \frac{R-1}{R+2} (1-1,5 \sin^2 \alpha)^{-1} \quad (1)$$

$$S^* = \frac{1-R}{1+2R} (1-1,5 \sin^2 \alpha)^{-1} \quad (2)$$

Здесь α – угол между направлением колебательного момента перехода исследуемой полосы поглощения и осью какого-либо элемента бокового ответвления. Формула (1) применима для случаев, когда электрический вектор поляризованного излучения параллелен директору, а формула (2) – в случае, если электрический вектор перпендикулярен ему.

Для расчета степени ориентации S^* образцов с гомеотропной ориентацией использовали ИК-спектры, регистрируемые в естественном свете [10]. Из спектров, снятых при различных температурах, определяли величину R' , эквивалентную дихроичному отношению и равную отношению интегральной интенсивности или оптической плотности полосы при данной температуре к ее интенсивности при

Рис. 1. Поляризационные спектры полимера III: 1 – электрический вектор параллелен направлению механического поля, 2 – перпендикулярен направлению механического поля

Рис. 2. Схематическое изображение ориентации осей мезогенных групп в механическом поле: 1 – плоскость подложки, 2 – направление механического поля, 3 – оси мезогенных групп, 4 – направление светового луча

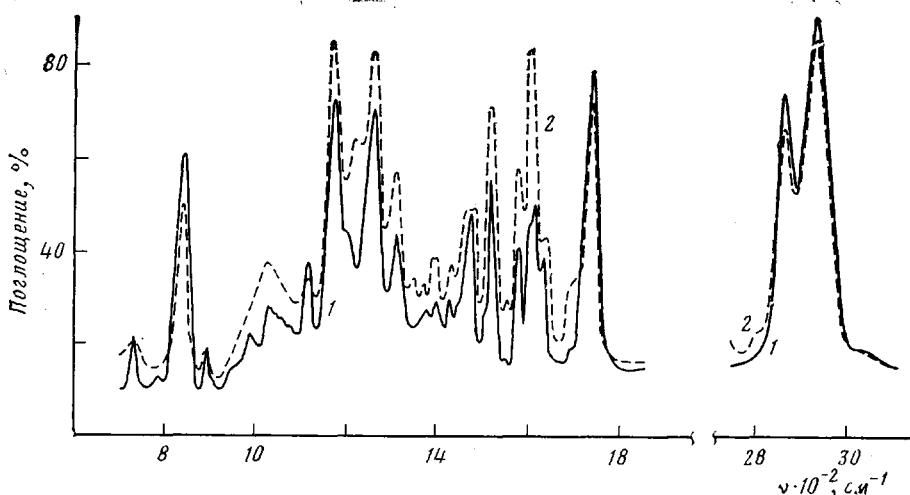


Рис. 3. Спектры гомеотропно ориентированного полимера II при 55 (1) и 165° (2)

температуре, соответствующей изотропному состоянию образца (интегральный коэффициент поглощения в меньшей степени подвержен влиянию температуры, чем коэффициент поглощения в максимуме полосы). Степень ориентации вычисляли по формуле

$$S^* = (1 - R') (1 - 1.5 \sin^2 \alpha) \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) являются приближенными, они не учитывают различий показателей преломления n_{\parallel} и n_{\perp} в области полосы поглощения и плотности жидкокристаллической и изотропной фаз, а также анизотропию локального поля. Однако, по данным работ [10–13], систематическая ошибка при расчете S (или S^*) по формулам (1)–(3) лежит в пределах 6–12%, что не превышает случайную ошибку эксперимента.

Угол наклона длинных осей мезогенных групп к плоскости подложки β определяли из уравнения

$$D_{\beta} = D_{\alpha} \cos^2 \beta = 1.5 D_{\alpha} \cos^2 \beta, \quad (4)$$

где D_{α} , D_{β} – оптические плотности полосы соответственно при плоскостной ориентации мезогенных групп и при ориентации под углом β к плоскости подложки; D_{α} – оптическая плотность той же полосы изотропного расплава. Это выражение справедливо для полос поглощения с моментами перехода, направленными вдоль оси мезогенной группы.

ИК-спектры и ориентационная упорядоченность полимеров I и II. Эти полимеры содержат одинаковые мезогенные группы, но отличаются строением основной цепи и длиной алифатического участка, соединяющего мезогенные группы с остовом макромолекулы. Оба полимера обладают сходными физическими свойствами, в определенном температурном интервале они находятся в жидкокристаллическом состоянии, образуя смектическую мезофазу двух модификаций *B* и *A*. Спектры полимеров I и II не имеют принципиальных отличий. Интенсивные полосы при 1605, 1573, 1512 и 837 cm^{-1} , чувствительные к ориентации и фазовому состоянию полимеров, которые мы использовали для расчета степени ориентации S_m^* мезогенных групп, относятся к ароматической части боковых ответвлений. Первые три полосы принадлежат колебаниям $\nu_{\text{C-C}}$ и ν_{CC} бензольного кольца, а полоса 837 cm^{-1} – внеплоскостным деформационным колебаниям групп СН ароматического ядра; в поляризационных спектрах эта полоса обладает параллельным дихроизмом. Кроме того, для расчета S_m^* полезна полоса 1253 cm^{-1} , относящаяся к $\nu_{\text{C-O}}$ мезогенной группы. Сравнительно слабую полосу $\nu_{\text{C=N}}=1625 \text{ cm}^{-1}$ [11] не привлекали для количественных оценок. Полосы $\nu_{\text{C=O}}$ сложноэфирной группы не обладают дихроизмом. Полосы валентных колебаний метиленовых групп механически ориентированных пленок, наблюдавшиеся при 2863 и 2933 cm^{-1} , проявляют параллельный дихроизм.

Точное направление моментов перехода указанных колебаний неизвестно. Однако, основываясь на общих соображениях и следуя данным работ [9, 10, 13], авторы которых по ИК-дихроизму определяли степень ориентационного порядка в жидкокристаллических N-(*n*-алкилоксибензилиден)-*n*-бутиланилинах, являющихся низкомолекулярными аналогами боковых ответвлений полимеров I и II, мы приняли для расчета S_m^* следующие значения углов α между направлением переходного момента колебательной полосы и длинной осью мезогенных групп: 0° для полос $1605, 1512, 1253 \text{ см}^{-1}$, $10,5^\circ$ для полосы 1573 см^{-1} и 90° для полосы 837 см^{-1} . Для расчета степени ориентации мезогенных групп S_m^* при заданной температуре измеряли дихроическое отношение R и R' пяти указанных полос поглощения и, используя приведенные выше значения углов α , находили S_m^* как среднее из пяти значений, вычисленных по формулам (2) и (3) для каждой полосы. Отклонение от среднего S_m^* не было систематическим и составляло 5–15 %, что может свидетельствовать о близости принятых значений углов α к истинным.

Оценку степени ориентации S_y^* углеводородной части боковых ответвлений проводили по дихроизму полосы 2933 см^{-1} в предположении, что боковой радикал имеет палочкообразную форму, т. е. CH_2 -последовательности и мезогенная группа лежат на одной оси. Согласно работе [14], момент перехода колебания ν_{CH_2} образует с осью углеводородной цепочки угол, равный 90° . Однако по ряду причин, обсуждаемых в работе [14], при расчете степени ориентации его следует считать равным $68–71^\circ$.

Мезогенные группы механически ориентированных пленок наклонены к плоскости подложки на угол β (рис. 2), который, согласно расчету по формуле (4), оказался равным $40–45^\circ$.

На рис. 4 представлены температурные зависимости величин S_m^* и S_y^* ориентированных пленок полимеров I и II. Согласно данным рентгенографического анализа, оба полимера образуют два типа смектической мезофазы *B* и *A*, фазовый переход между которыми обратим и сопровождается, по данным ДТА, тепловым эффектом, равным 1,7 (полимер I) и 3,1 кДж/моль (полимер II). Однако в ИК-спектрах ориентированных полимеров I и II фазовые переходы $S_B \rightarrow S_A \rightarrow$ изотропный расплав фактически не наблюдаются; исчезновение ориентационного порядка происходит при существенно более низких температурах, чем температура плавления жидкокристаллической мезофазы неориентированных образцов (температурные области существования мезофаз S_B и S_A указаны на рис. 4). Это означает, что величины S_m^* и S_y^* не столько отражают структуру мезофаз в жидкокристаллическом состоянии исследованных полимеров, сколько степень упорядоченности элементов боковых привесков в ориентированных образцах. Температурный интервал, охватывающий переход порядок – изотропный расплав, весьма велик и составляет $10–20^\circ$, что, вероятно, обусловлено неоднородной упорядоченностью спонтанно или вынужденно ориентированных образцов.

Из рис. 4 видно, что величина S_m^* полимеров, ориентированных в механическом поле, практически не зависит от температуры во всей области существования жидкокристаллической фазы. В случае же гомеотропной ориентации полимерных пленок степень их упорядоченности возрастает с увеличением температуры вплоть до перехода полимеров в изотропное состояние. Такой температурный ход степени ориентации S_m^* пленок, полученных из раствора, можно объяснить постепенным упорядочением мезогенных групп за счет свободного объема, который появляется при испарении растворителя в процессе формирования пленки. Вообще же степень упорядочения мезогенных групп в гомеотропно ориентированных пленках полимеров I и II зависит от предыстории образца. Это видно из схематического рис. 5, на котором показана зависимость S_m^* от температуры. При первом нагревании образца, находящегося в стеклообразном состоянии, до температуры, лежащей ниже температуры перехода $S_B \rightarrow S_A$, величина S_m^* необратимо возрастает (участок 1→2); при охлаждении образца и последующем нагревании S_m^* обратимо изменяется вдоль прямой 2↔3. Повышение температуры выше T_c приводит к необратимому уменьшению

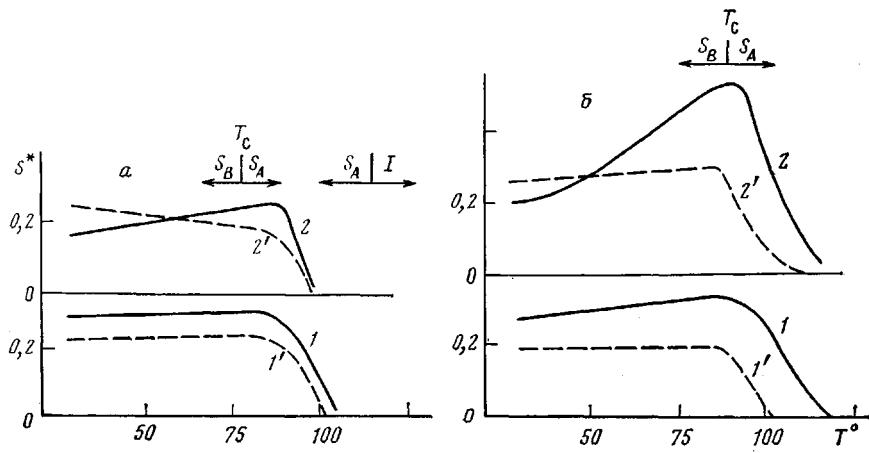


Рис. 4

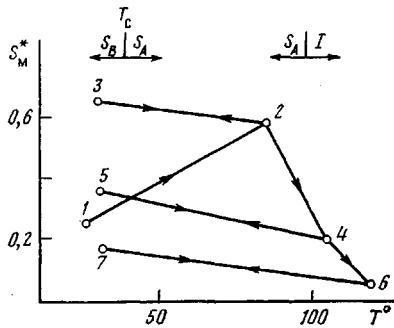


Рис. 5

степени упорядочения (участки $2 \rightarrow 4$ и $2 \rightarrow 4 \rightarrow 6$). Последующее проведение цикла охлаждение — нагревание (участки $4 \leftrightarrow 5$ и $6 \leftrightarrow 7$) мало сказывается на величине S_m^* . Приведенные данные свидетельствуют о специфичности и неравномерности структуры спонтанно ориентированных полимеров I и II.

Обращает на себя внимание различие в абсолютных значениях степени ориентации двух основных элементов боковых ответвлений — мезогенной группы и углеводородной части. Как видно из рис. 4, независимо от характера ориентации полимеров (квазипланарная, гомеотропная) степень ориентации мезогенных групп S_m^* больше, чем S_y^* алифатических цепочек боковых радикалов. При сравнении величин S_m^* и S_y^* следует иметь в виду, что для выбранных для расчета S^* направлениях момента перехода (углов α) S_m^* имеет минимально возможное значение, а S_y^* , наоборот, максимальное. Так, если угол между направлением момента перехода колебаний $v_s = v_{as \text{ сн}}$, проявляемых при 2863 и 2933 см^{-1} , и осью углеводородной цепочки принять равным не 70° , а 90° , величина S_y^* уменьшилась бы в $1,5$ раза, т. е. «вилка» между S_m^* и S_y^* , возможно, имеет еще большее значение, чем это следует из рис. 4. Различие между величинами S_m^* и S_y^* особенно велико для пленок полимера II, для которых абсолютные значения S_m^* больше, чем для пленок полимера I, ориентированных в идентичных условиях. Следовательно, увеличение длины углеводородной части боковых привесков способствует лучшему структурному упорядочению мезогенных групп.

ИК-спектры и ориентационная упорядоченность полимеров III и IV. В поляризованных спектрах полимеров III и IV, ориентированных в механическом поле, почти все полосы поглощения обладают дихроизмом (рис. 1). Перпендикулярно поляризованные полосы 1605 и 1512 см^{-1} принаследуют колебаниям v_{CC} и β_{CC} ароматических ядер, а дублет 1263 ,

Рис. 4. Температурная зависимость степени ориентации элементов боковых ответвлений полимеров I (a) и II (b): 1, 1' — квазипланарная ориентация; 2, 2' — гомеотропная ориентация; 1, 2 — степень ориентации мезогенных групп S_m^* ; 1', 2' — степень ориентации углеводородных элементов боковых ответвлений

Рис. 5. Зависимость степени ориентации мезогенных групп полимера II от температуры при проведении циклов нагревание — охлаждение

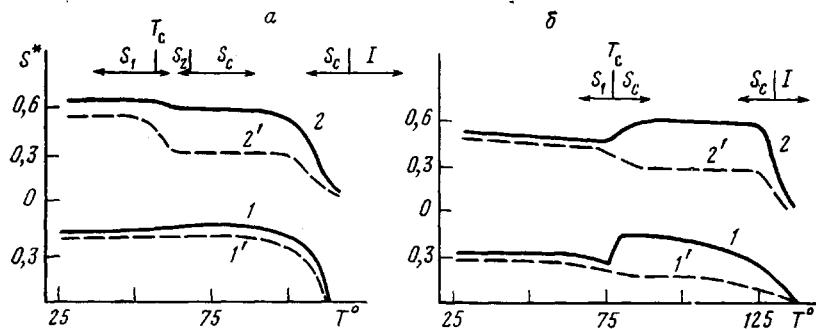


Рис. 6. Температурная зависимость степени ориентации элементов боковых ответвлений полимеров III (а) и IV (б): 1, 1' – квазипланарная ориентация; 2, 2' – гомеотропная ориентация; 1, 2 – степень ориентации мезогенных групп S_m^* ; 1', 2' – степень ориентации углеводородных элементов боковых ответвлений S_y^* .

1278 cm^{-1} и тройплет 1152, 1175 и 1190 cm^{-1} – колебаниям с участием атома кислорода эфирных групп. Направления колебательных моментов перехода этих полос и осей мезогенных групп совпадают или близки, следовательно, мезогенные группы в пленках, полученных при наложении механического поля, ориентированы перпендикулярно направлению вытяжки полимеров, а средняя проекция их больших осей на плоскость подложки отлична от нуля. При измерениях в естественном свете наблюдается скачкообразный рост интенсивности этих полос при переходе полимеров в изотропное состояние, что свидетельствует о выходе мезогенных групп из плоскости подложки. Согласно расчету по формуле (4), угол β (рис. 2) составляет 45–50°. Ко второй группе относятся параллельно поляризованные полосы 763 и 845 cm^{-1} (внешплоскостные колебания связей СН бензольных колец), 1737, 1762 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), а также 2863 и 2833 cm^{-1} (ν_s и ν_{as} си₄-групп метиленовых цепочек). Моменты перехода этих колебаний примерно перпендикулярны длиной оси боковых ответвлений. В спектрах гомеотропно ориентированных полимеров III и IV интенсивность первой группы полос возрастает, а второй уменьшается при переходе полимеров из жидкокристаллического состояния в изотропный расплав.

Расчет степени ориентации S_m^* мезогенных групп полимеров III–IV проводили с привлечением данных, полученных при измерении интенсивности полос 1605 и 1512 cm^{-1} (углы $\alpha=0^\circ$), а в некоторых опытах и полос 845 и 763 cm^{-1} (углы $\alpha=90^\circ$). При определении величины S_y^* , характеризующей ориентационную упорядоченность метиленовых цепочек, использовали дихроизм полос 2869 и 2933 cm^{-1} (угол $\alpha=70^\circ$). При выбранных для расчета S_m^* и S_y^* направлениях моментов перехода (углах α) величина S_m^* имеет минимально возможное значение, а S_y^* – максимальное.

Результаты изучения температурной зависимости степени ориентации мезогенных групп S_m^* и гибких алифатических участков боковых ответвлений S_y^* полимеров III и IV представлены на рис. 6. Видно, что при температурах ниже T_c (66 и 80° для полимеров III и IV соответственно), когда жидкокристаллическая структура смектического типа жестко фиксирована в стеклообразной матрице, степень упорядочения боковых ответвлений практически не зависит от температуры. При переходе полимеров в вязкотекущее состояние наблюдается частичное или полное «плавление» ориентационного порядка, созданного гибкими алифатическими элементами боковых привесков, и величина S_y^* уменьшается. Характер изменения структурной упорядоченности мезогенных групп при $T > T_c$ различен для полимеров III и IV, несмотря на почти полную тождественность их химического строения. В случае ориентированных образцов полимера IV изменение типа смектической мезофазы $S_i \rightarrow S_c$ при переходе в вязкотекущее состояние сопровождается значительным увеличением величины S_m^* , несмотря на то, что мезофаза S_i более упорядочена, чем S_c . Это, по-видимому, является отражением неравновесности структуры до точки

перехода, которая становится более упорядоченной при прогревании ориентированных образцов выше T_c , т. е. при их отжиге. В то же время в гомеотропно ориентированном полимере III образование смектического типа S_c структуры при $T > T_c$ ведет к некоторому разупорядочению, что проявляется в уменьшении величины S_m^* (рис. 6, а, кривая 2). В образце полимера III, ориентированном в механическом поле, полное разупорядочение наступает при температурах, близких к точке фазового перехода неориентированных образцов.

Таким образом, если удаление мезогенных групп от основной цепи с помощью гибких мостиков — необходимое условие реализации жидкокристаллической структуры в полимерах гребенообразного строения, то увеличение длины алкильного заместителя на концах мезогенных групп способствует улучшению их структурной организации. С другой стороны, обращает на себя внимание тот факт, что температурный ход параметров S_m^* и S_y^* полностью обратим только в случае гомеотропно ориентированной пленки полимера III, т. е. самопроизвольная ориентация боковых ответвлений возникает не только при осаждении полимера из раствора на пластине NaCl, но и образуется из расплава. При охлаждении расплава полимера IV наблюдается лишь незначительное упорядочение мезогенных групп. Таким образом, удлинение концевого алкильного радикала препятствует спонтанной гомеотропной ориентации мезогенных групп при охлаждении расплава полимера.

Из представленной на рис. 6 температурной зависимости параметра S_y^* следует, что, как и в случае рассмотренных выше полимеров I и II, степень упорядочения углеводородных элементов боковых ответвлений в полимерах III и IV ниже, чем мезогенных групп. Особенно велико различие величин S_m^* и S_y^* в температурной области реализации смектического типа S_c жидкокристаллической мезофазы, когда эти полимеры находятся в вязкотекучем состоянии. Это не удивительно, поскольку силы взаимодействия анизодиаметрических групп существенно выше, чем метиленовых цепочек, так что дальний порядок, созданный углеводородной частью боковых привесков, в большей степени подвержен разрушающему действию теплового движения.

Авторы искренне благодарны Б. З. Волчку за обсуждение результатов работы и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

- Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1412.
- Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 933.
- Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 303.
- Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Лукин Н. Ю., Кузнецов Н. А., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2122.
- Shibaev V. P., Platé N. A., Smolyansky A. L., Voloskov A. Ya. Macromol. Chem., 1980, v. 181, № 6, p. 1393.
- Talrose R. A., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. In: Advances In Liquid Crystal Research and Applications / Ed. by Bata L. Oxford – Budapest: Pergamon Press – Akademiai Kiado, 1980, v. 2, p. 915.
- Козловский М. В., Шибаев В. П. Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Сузdal', 1982, с. 47.
- Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978, с. 384.
- Kirov N., Fontana M. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1980, v. 56, № 7, p. 195.
- Kirov N., Simova P., Ratajczak H. Molec. Cryst. Liquid. Cryst., 1980, v. 58, № 14, p. 285.
- Bulkin B. J., Kennelly T., Lok W. B. Liquid Crystals and Ordered Fluids, 1974, v. 2, p. 85.
- Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф., Адоменас П. В. Кристаллография, 1982, т. 27, № 2, с. 333.
- Kimura N., Hayashi S., Takenaka T. Bull. Inst. Res. Kioto Univ., 1980, v. 58, № 3, p. 559.
- Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, с. 355.

Вологодский молочный институт
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27.VI.1983

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE STRUCTURE OF ORIENTED
COMB-LIKE LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERS**

*Roganova Z. A., Smolyanskii A. L., Kozlovskii M. V.,
Tal'roze R. V., Shibaev V. P.*

S u m m a r y

The temperature dependence of IR-dichroism of oriented comb-like liquid-crystalline polymers of the schiff bases type and polyesters in the region of the existence of *A*, *B* and *C* smectic phases has been studied. The values of degrees of orientation separately for aliphatic and aromatic parts of side groups of macromolecules were calculated. The change of the form of the curve of temperature dependence of dichroism of some bands in the vicinity of the temperatures of smectic – smectic and smectic – isotropic liquid phase transitions was observed.