

Opredelitev mezofaz 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi-4'-nitroazobenzenov in ustreznih poliuretanov

Characterization of Mesophases of 4- ω -[bis(2-Hydroxyethyl)amino]-Alkoxy-4'-Nitroazobenzenes and Corresponding Polyurethanes

M. Brecl¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Sintetizirali smo serijo 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi-4'-nitroazobenzenov (C_nNO_2 -dioli) z različno dolžino oligometilenske verige in jih polimerizirali s heksametilen diizocianatom do ustreznih poliuretanov (C_nNO_2P). Z diferencialno dinamično kalorimetrijo smo izmerili temperaturo in entalpije faznih prehodov monomerov in ustreznih poliuretanov. Za opredelitev mezofaz monomerov in poliuretanov smo uporabili optično polarizacijsko mikroskopijo. Vsi monomeri so tekočerkristalni, višjetemperaturna mezofaza je enaka pri vseh sintetiziranih monomerih, uvrstili smo jo v S_B strukturni tip.

Ključne besede: tekoča kristalnost, fazni prehodi, optična polarizacijska mikroskopija, stranskoveržni tekočerkristalinični poliuretani

A series of 4- ω -[bis(2-hydroxyethyl)amino]-alkoxy-4'-nitroazobenzenes (C_nNO_2 -diols) with different length of oligomethylene chain was synthesized and polymerized with hexamethylene diisocyanate into corresponding polyurethanes (C_nNO_2P). Phase transition temperatures and associated enthalpies of the monomers and polyurethanes were measured by differential scanning calorimetry. Characterization of mesophases of monomers and polyurethanes was carried out by optical polarizing microscopy. All monomers exhibited a liquid crystalline behavior with the same higher temperature mesophase which was assigned as a S_B phase.

Key words: liquid crystallinity, phase transitions, optical polarizing microscopy, side chain liquid crystalline polyurethanes

1 Uvod

Uporaba tekočih kristalov v elektrooptiki (tekočerkristalni prikazovalniki) je povzročila veliko zanimanje za te materiale. Sintetiziranih in opredeljenih je bilo veliko število monomernih tekočih kristalov, pa tudi tekočerkristaliničnih polimerov¹.

Z razvojem sintezne kemije je bila dana možnost sistematičnega načrtovanja sintez tekočerkristaliničnih polimerov in s tem preučevanja vplivov posameznih strukturnih delov na tekočerkristalinično vedenje.

Tekočerkristalinični polimeri združujejo lastnosti polimerov in optične lastnosti nizkomolekularnih tekočih kristalov, kar jim daje uporabno vrednost na mnogih področjih².

Večina snovi se lahko nahaja v treh agregatnih stanjih. Prehodi med agregatnimi stanji so navadno ostri, kar pa ne velja za mezomorfne snovi, med katere sodijo tudi tekoči kristali, ki so prehodno stanje med kristali in izotropnimi tekočinami.

Kristali so tridimenzionalno urejeni, osnovni gradniki imajo natančno določeno mesto v kristalni mreži, ki ga ne morejo zapustiti, lahko le nihajo okrog ravnovesne lege. Pri prehodu iz kristalnega stanja v tekočerkristalno, se tridimenzionalna urejenost poruši, gradniki postanejo gibljivi, vendar ohranijo vsaj enodimenzionalno urejenost (orientacija v eni smeri). Po tem se razlikujejo od

izotropnih tekočin, kjer so molekule naključno orientirane. Zaradi orientiranosti molekul v tekočih kristalih so ti optično anizotropni in jih lahko opazujemo s polarizacijskim optičnim mikroskopom.

V naravi ne najdemo idealnih kristalov, isto velja za tekoče kristale, razlika je le v velikosti in koncentraciji napak. Pri kristalih so napake majhnih dimenzij, medtem ko so pri tekočih kristalih navadno vidne s polarizacijskim mikroskopom že pri majhnih povečavah. Napake vidimo v obliki optičnih diskontinuitet, ki so odvisne od strukture tekočega kristala, kar omogoča, da lahko iz mikroskopskih slik ugotovimo strukturo tekočega kristala.

Glede na osnovne strukturne značilnosti razlikujemo nematične, holesterične in smektične tekoče kristale. V nematičnih so molekule orientirane v določeni smeri. Holesterični tekoči kristali so posebna vrsta nematičnih. Molekule vsebujejo kiralni center, ki povzroči zvijanje nematične strukture v vijačnico.

Najobsežnejša skupina so smektični tekoči kristali, za katere je značilna plastovita struktura, urejenost je vsaj dvodimenzionalna. Zaradi intermolekularnih sil in steričnih faktorjev so molekule znotraj plasti paralelno orientirane, podobno kot v nematični fazi. Molekule so lahko znotraj plasti tudi urejene, v mnogih primerih pa je določen red tudi med samimi plastmi (long range order).

Razlikujemo naravne in podedovane strukture tekočih kristalov. Naravne so tiste, ki nastanejo pri ohlajanju izotropne ali nematične faze, podedovane pa so

¹ Marko BRECL, dipl. inž. kem.
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

tiste, ki ostanejo podedovane iz predhodne smektične faze z manjšimi spremembami.

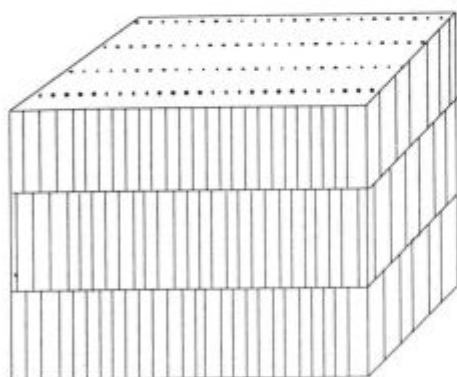
Vse teoretično možne smektične faze še niso znane, do sedaj je znanih dvanajst. Vse smektične faze, razen S_D (optično izotropna faza), so plastovite in jih je smiselno razvrstiti v tri podskupine^{1,3,4}:

- faze z neurejenimi molekulami znotraj plasti: S_A in S_C
- heksatične faze (hexatic smectics): S_B , S_F in S_I
- kristalinične faze (crystalline smectics): S_B , S_E , S_G , S_H , S_J in S_K .

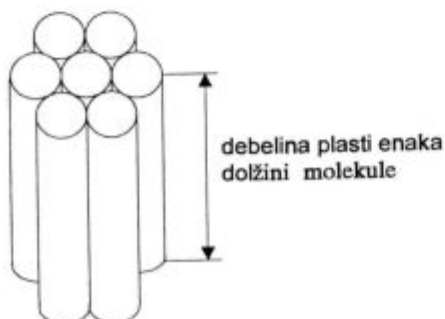
Smektična B faza (S_B)

Poenostavljeno strukturo S_B faze prikazuje **slika 1**. Molekule so orientirane pravokotno na ravnino plasti in so znotraj plasti heksagonalno razvrščene, kot je prikazano na **sliki 2**⁴. Z rentgensko difrakcijo so ugotovili, da debelina plasti ustreza dolžini molekule. To dejstvo potrjuje, da so molekule razvrščene pravokotno na ravnino plasti.

Poznamo dve vrsti S_B faz, heksatične in kristalne. Pri heksatični fazi plasti prosto drsijo ena po drugi, pri kristalni pa je prisotna urejenost tudi med plastmi, heksagonalna mreža je razširjena čez več plasti (long range order). Kristalna B faza je torej zelo podobna navadnim trdnim snovem, po mnogih fizikalnih lastnostih pa je bolj podobna pravim tekočim kristalom.



Slika 1: Smektična B faza
Figure 1: Smectic B phase

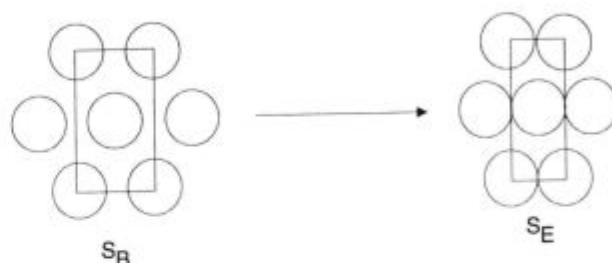


Slika 2: Heksagonal ureditev molekul v plasteh S_B faze
Figure 2: Hexagonal arrangement of molecules in smectic B layers

Smektična E faza (S_E)

Z rentgensko difrakcijo so ugotovili, da so molekule znotraj plasti ortorombsko razvrščene. Pri prehodu iz S_B faze, ki ima heksagonalno razvrstitev, v S_E fazo pride do skrčitve v eni smeri kar, vodi do ortorombske razvrstitve molekul znotraj plasti. Strukturna sprememba pri prehodu $S_B \rightarrow S_E$ je prikazana na **sliki 3**⁴.

Debelina plasti S_E faz je enaka dolžini molekul, molekule so usmerjene pravokotno na ravnino plasti. Med plastmi obstaja določen red, zato je S_E faza visoko urejena kristalna smektična faza.



Slika 3: Strukturna sprememba pri faznem prehodu $S_B \rightarrow S_E$
Figure 3: Structural change at the $S_B \rightarrow S_E$ phase transition

2 Eksperimentalno delo

2.1 Eksperimentalne metode

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC). Temperatura faznih prehodov in njihove entalpije smo izmerili s kalorimetrom PERKIN ELMER DSC 7, umerjenim z naftalenom in indijem. Vse meritve smo opravili pri hitrosti segrevanja in ohlajanja 10 K/min.

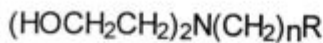
V tabelah in slikah navedene vrednosti temperatur faznih prehodov in njihovih entalpij so povprečne vrednosti vsaj dveh paralelk. Vsi vzorci so bili merjeni na enak način. Vzorec smo vstavili v segrevno celico pri 50°C, ga ohladili na -50°C, sledila sta dva cikla segrevanja do 150°C in ohlajanja do -50°C.

Polarizacijska optična mikroskopija (POM). Mikroskopske slike tankih plasti sintetiziranih termotropnih tekočih kristalov smo dobili z uporabo polarizacijskega mikroskopa CARL ZEISS STEMI SV6, opremljenega s fotoaparatom MC 80 in ogrevalno mizico METTLER TOLEDO FP82.

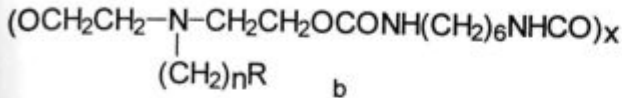
Vzorec smo stisnili med krovno in nosilno steklo ter ga opazovali v tekočokristalnem temperaturnem območju pri 125-kratni povečavi. Uporabljali smo površinsko neobdelana nosilna in krovna stekla.

Temperatura faznih prehodov, določene s polarizacijskim mikroskopom, so v okviru eksperimentalnih napak primerljive s temperaturami faznih prehodov, izmerjenih z DSC.

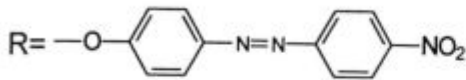
3 Rezultati in diskusija



a



b



Shema 1: (a) - struktura C_nNO_2 -diolov, (b) - struktura $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$ poliuretanov, n = število metilenskih skupin

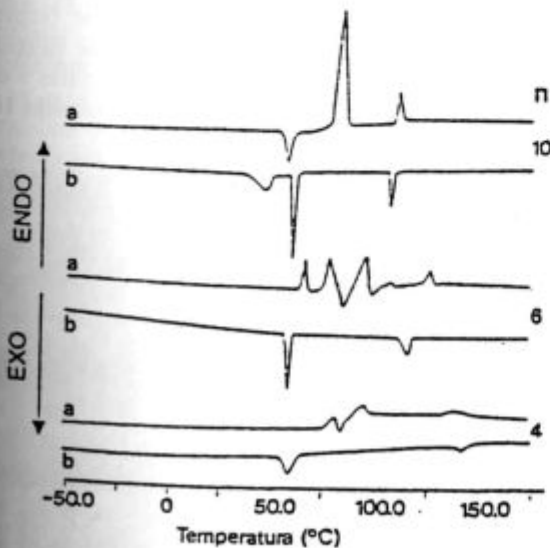
Scheme 1: (a) - the structure of the C_nNO_2 -diols, (b) - the structure of the $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$ polyurethanes, n = the number of methylene groups

3.1 Termične lastnosti C_nNO_2 -diolov

Krivulje DSC, dobljene pri ohlajanju izotropne faze C_nNO_2 -diolov z $n = 2, 3, 5, 7, 9$ in 10 , vsebujejo tri eksotermne vrhove, krivulje z $n = 4, 6, 8, 11$ in 12 pa dva.

Krivulje DSC, dobljene pri segrevanju kristalnih faz, se pri C_nNO_2 -diolih s $4, 6$ in 10 metilenskimi skupinami v giblivi stranski verigi razlikujejo od krivulj, dobljenih pri ohlajanju (slika 4).

Krivulja segrevanja C_6NO_2 -diola vsebuje pet endotermnih vrhov, ki bi lahko bili posledica prehodov preko več mezomorfnihih faz, vendar pa pri segrevanju vzorca in opazovanju s polarizacijskim mikroskopom nismo opazili nobenih sprememb, zato so omenjene toplotne spremembe verjetno posledica preurejanja plasti znotraj mezofaze. 1-[bis(2-hidroksietil)amino]-6-(4-nitroazobenzen-4'-oksi)heksan (C_6NO_2 -diol) so že sintetizirali kot



Slika 4: Krivulje DSC C_4 , C_6 in C_{10}NO_2 -diolov. (a)-drugo segrevanje, (b)-drugo ohlajanje
Figure 4: DSC curves of the C_4 , C_6 and C_{10}NO_2 -diols. a-second heating, b-second cooling

izhodno spojino za pripravo polimernih tekočokristaliničnih ionomerov⁵. Objavljene temperature faznih prehodov in naše temperature, določene pri ohlajanju, se dobro ujemajo, vendar v literaturi ne navajajo, da bi opazili razlike pri segrevanju oziroma ohlajanju.

C_{10}NO_2 -diol ima tri fazne prehode in se vede različno od ostalih diolov homologne vrste. Pri ohlajanju izotropne faze opazimo tri eksotermne vrhove, pri ponovnem segrevanju je prvi vrh eksotermen in je torej lahko posledica urejanja in tvorbe sekundarnih vezi in ne taljenja, kot bi pričakovali, sledita mu dva endotermna vrhova.

V tabeli 1 so podane temperature in entalpije faznih prehodov serije C_nNO_2 -diolov. Entalpije faznega prehoda iz izotropne faze v tekočokristalno so istega velikostnega reda pri celotni homologni vrsti in so v območju med $-11,1$ in $-15,5$ J/g. Sklepamo lahko, da gre verjetno pri vseh diolih za prehod v podobno mezofazo.

Tabela 1: Temperature faznih prehodov in pripadajoče entalpije za serijo C_nNO_2 -diolov, izmerjene pri drugem ohlajanju

Table 1: Phase transition temperatures and associated enthalpies of the series of the C_nNO_2 -diols measured at the second cooling

n	T_{i-c} (°C)	ΔH_{i-c} (J/g)	T_1 (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_i (°C)	ΔH_i (J/g)
2	30	-19.6	58	-62.3	114	-14.1
3	11	-20.6	101	-50.7	130	-15.5
4	60	-20.0			141	-10.4
5	-9	-7.8	70	-49.5	120	-11.5
6	58	-21.9			115	-11.1
7	50	-76.4	59	-21.1	115	-12.2
8	67	-35.1			123	-14.0
9	49	-57.2	58	-22.7	108	-11.1
10	45	-24.6	59	-31.5	106	-12.3
11	77	-128.2			108	-13.3
12	60	-98.6			105	-14.0

3.2 Termične lastnosti $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$ poliuretanov

Za C_2 in $\text{C}_3\text{NO}_2\text{P}$ poliuretana je značilen en fazni prehod, ki ustreza steklastemu prehodu. Pri prvem segrevanju opazimo pri obeh poliuretanih poleg steklastega prehoda tudi tališče med 100 in 115°C . Iz opisanega termičnega vedenja poliuretanov C_2 in $\text{C}_3\text{NO}_2\text{P}$ lahko sklepamo, da nista tekočokristalinična, temveč gre za urejanje znotraj poliuretanske verige.

V krivuljah DSC, dobljenih pri drugem segrevanju preostalih poliuretanov serije $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$, vidimo steklasti prehod in dva ali tri endotermne vrhove, eden od njih ustreza izotropizaciji (posledica urejenih mezogenih enot), drugi pa pomenijo tališča glavne ali stranske polimerne verige.

Krivulje DSC, dobljene pri ohlajanju, izjema je $\text{C}_{10}\text{NO}_2\text{P}$, so sestavljene iz enega eksotermnega vrha, ki ustreza prehodu v tekočokristalinično stanje, in steklastega prehoda. Urejanje znotraj poliuretanske verige je počasen proces, ki na krivuljah DSC ni viden.

Krivulje DSC drugega segrevanja C_4 in $\text{C}_5\text{NO}_2\text{P}$ poliuretanov so sestavljene iz steklastega prehoda, ki mu

sledi endotermni vrh, ki ustreza izotropizaciji. Endotermnemu vrhu izotropizacije sledi eksotermni vrh, ki je posledica hladne kristalizacije, in nato še endotermni vrh, ki bi ga lahko pripisali tališču polimerne verige (prekinitvev nekaterih interakcij med segmenti polimerne verige)⁶. Pri obeh polimerih opazimo tališča med 90 in 125°C.

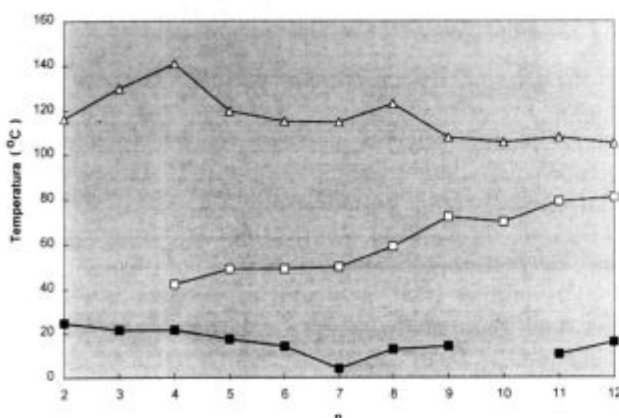
Tabela 2: Temperature tališč (T_m) serije poliuretanov C_nNO_2P , izmerjene pri drugem segrevanju

Table 2: Melting (T_m) of the series of the C_nNO_2P polyurethanes measured at the second heating

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T_m (°C)			124	94 108	34	31	40	44	48	44	50

Pri C6 do C12NO₂P se pojavijo endotermni prehodi pod temperaturo izotropizacije v temperaturnem območju med 30 in 50°C (tabela 2). Ti kažejo tendenco naraščanja z daljšanjem dolžine gibljive stranske verige. Zato sklepamo, da so omenjeni prehodi posledica kristalizacije oziroma urejanja znotraj stranskih verig. Hitrost kristalizacije stranskih verig je največja pri poliuretanu C10NO₂P. Na krivulji ohlajanja tega polimera opazimo eksotermni kristalizacijski vrh, pri segrevanju pa ni vidna hladna kristalizacija, ki je najbolj izražena pri C11 in C12NO₂P, kjer stranske verige kristalizirajo počasneje.

Opisane krivulje poliuretanov C6-C12NO₂P niso v celoti ponovljive. Pri nekaterih paralelkah se namreč pri ohlajanju namesto steklastega prehoda nakaže eksotermni vrh, podobno kot pri C10NO₂P, vendar ti eksotermni vrhovi navadno niso tako izraziti kot v primeru poliuretana C10NO₂P. V teh primerih je hladna kristalizacija na krivuljah, dobljenih pri drugem segrevanju, manj izrazita. Omenjene razlike med nekaterimi paralelkami so



Slika 5: Odvisnost temperatur steklastih prehodov (—■—) in izotropizacij (—□—) serije poliuretanov C_nNO_2P ter temperatur izotropizacije (—△—) serije C_nNO_2 -diolov od dolžine gibljive stranske verige n. Temperature so dobljene iz krivulj DSC pri drugem ohlajanju

Figure 5: Dependence of the glass transition temperatures (—■—) and the isotropization temperatures (—□—) of the series of the C_nNO_2P polyurethanes and the dependence of the isotropization temperatures (—△—) of the series of the C_nNO_2 -diols on the number n of the methylene groups in the flexible spacer. The temperatures were obtained at the second cooling

lahko posledica različnih pogojev za kristalizacijo stranskih verig (prisotnost oziroma odsotnost kristalizacijskih jeder).

Temperature izotropizacije serije poliuretanov C_nNO_2P rahlo naraščajo z rastočo dolžino gibljive stranske verige in so v primerjavi s temperaturami izotropizacij serije C_nNO_2 -diolov precej nižje (slika 5). To lahko pripišemo dejstvu, da pri polimerizaciji diolov postane dietanolamino skupina diola del glavne verige poliuretana. Dipolne interakcije hidroksilnih skupin in amino skupine prispevajo k stabilizaciji mezofaz diolov, kar se izraža v višjih temperaturah izotropizacije monomerov v primerjavi s poliuretani, kjer teh interakcij ni.

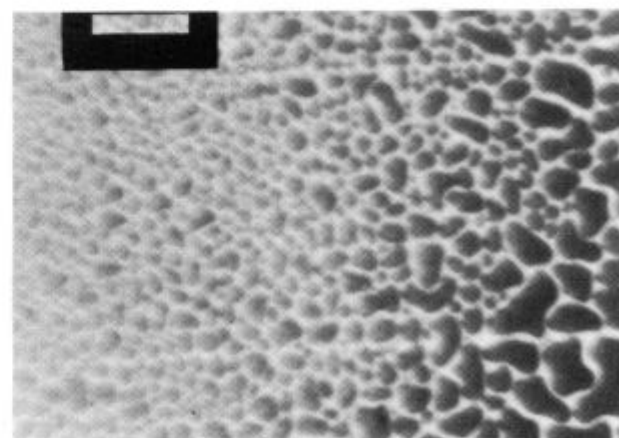
3.3 Mikroskopske slike monomerov

Pri ohlajanju izotropne faze serije C_nNO_2 -diolov se pri prehodu iz izotropne faze v tekočokristalno pojavijo domene naravne faze, ki v ozkem temperaturnem območju (0,5°C) preidejo v homogeno naravno fazo.

Pri ponovnem segrevanju se pri prehodu homogene naravne faze → izotropna faza pojavijo majhne kapljice izotropne faze (slika 6), ki se združujejo v večje, dokler homogene naravne faze v celoti ne izgine. Prehod se zgodi v temperaturnem območju 1,5°C. Opisano vedenje pri izotropizaciji je značilno za celotno serijo C_nNO_2 -diolov.

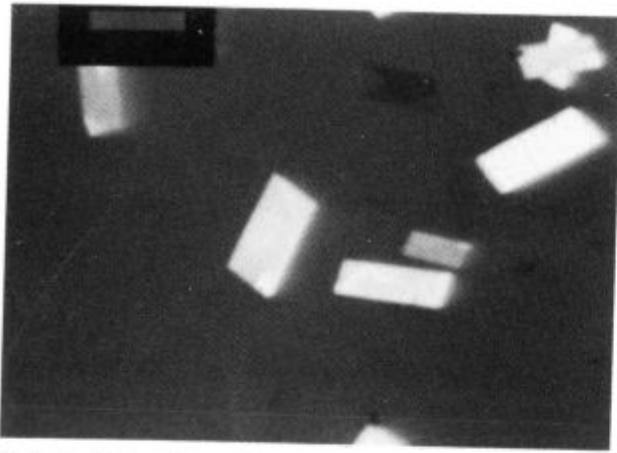
Pri ohlajanju homogene naravne faze C12NO₂-diola se pri 72°C pojavijo paralelogrami (slika 7), ki počasi rastejo do dobro razvite mozaične slike, ki so značilne za nekatere višje urejene smektične faze. Mozaična struktura je naravna struktura smektične B faze, njena struktura je prikazana na sliki 8⁴.

Mozaično strukturo smo opazili še pri C7, C8 in C10-diolu. Pri ohlajanju homogene naravne faze C7NO₂-diola se razvije oblika zelo viskozne (krovno steklo se ne da premakniti) središčno stožčaste strukture (slika 9). Na sliki 9 je vidna optična diskontinuiteta v obliki hiperbole. Nastanek hiperbole je prikazan na sliki 10⁴.

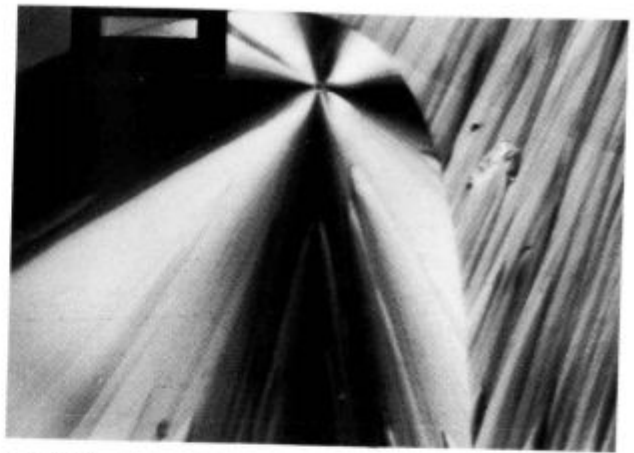


Slika 6: Izotropizacija, C5NO₂-diol (123,5°C, pov.: 125)

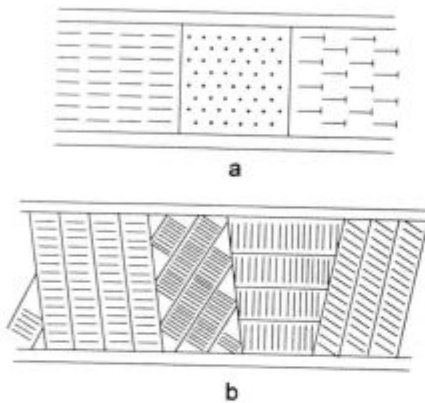
Figure 6: Isotropization, C5NO₂-diol (123,5°C, mag.: 125)



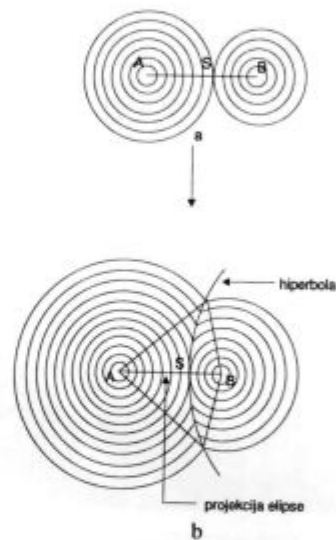
Slika 7: Nastanek paralelogramov iz homogene naravne faze C12NO₂-diola (72°C, pov.: 125)
Figure 7: Formation of parallelograms from the homogeneous natural texture of the C12NO₂-diol (72°C, mag.: 125)



Slika 9: Središčno stožčasta struktura C7NO₂-diola (58°C, pov.: 125)
Figure 9: Focal conic texture of the C7NO₂-diol (58°C, mag.: 125)



Slika 8: Dve možni strukturi mozaične faze
Figure 8: Two possible structures of a mosaic texture



Slika 10: Prikaz nastanka hiperbole (pravokoten presek glede na ravnino elipse)
Figure 10: Formation of a hyperbola (section parallel to the hyperbola plane)

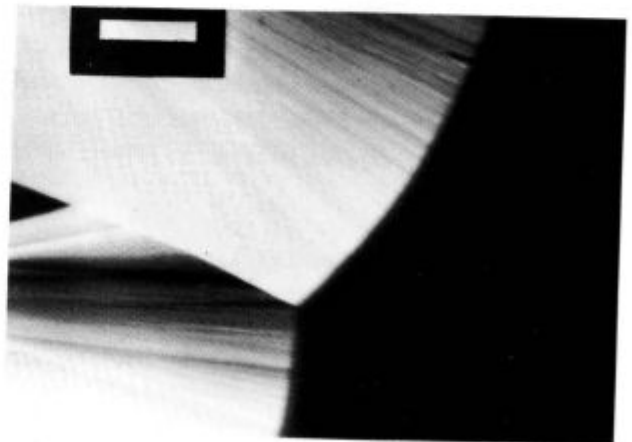
Slika 11 prikazuje rast cilindričnih plasti središčno stožčaste strukture.

Na nekaterih območjih središčno stožčaste strukture so se pojavile optične diskontinuitete v obliki prečnih paralelnih lokov (**slika 12**). Le-te so verjetno posledica skrčenja heksagonalno razvrščenih molekul S_B faze pri prehodu iz S_B v S_E. Skrčitev v eni smeri pri prehodu S_B → S_E je prikazana na **sliki 3**, posledica te skrčitve je nastanek prečnih črt, značilnih za S_E fazo.

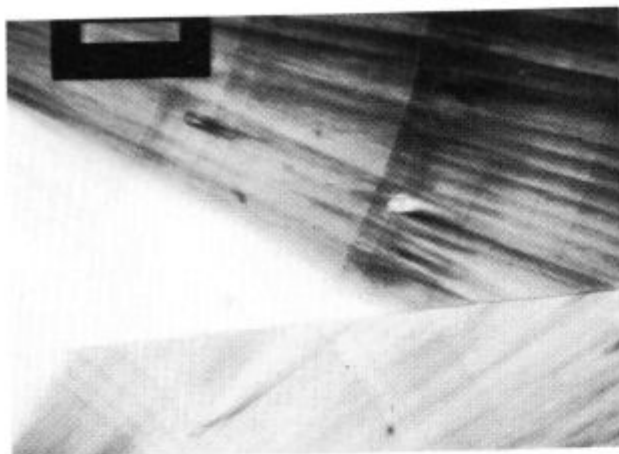
Pri hitrem ohlajanju (20°C/min) homogene naravne strukture C7NO₂-diola nastane pri 65°C druga značilna struktura S_E faze (**slika 13**), ki je metastabilna, zato kristalizira.

Pri ponovnem počasnem segrevanju (5°C/min) nižjetemperaturne faze C7NO₂-diola nastane pri 97°C homogena naravna faza, takoj po njenem nastanku se pojavijo dolge tanke iglice (double refracting lancets), kot prikazuje **slika 14**, ki počasi rastejo in končno tvorijo mozaično strukturo.

Pri višjetemperaturni fazi C2-C6NO₂-diolov smo opazili le homogeno naravno strukturo. Pri ohlajanju homogene naravne strukture teh diolov v območje nižje-

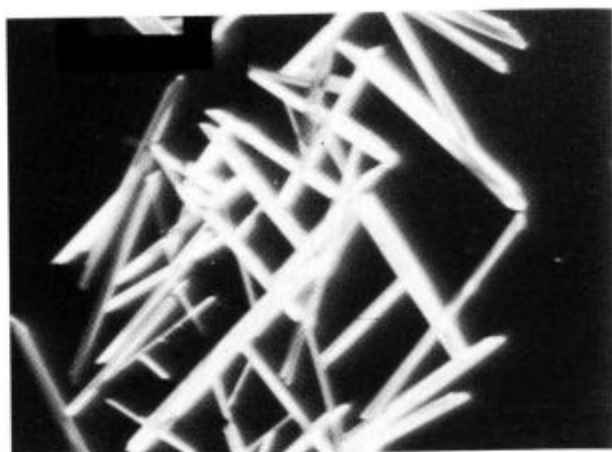


Slika 11: Rast središčno stožčaste strukture, C7NO₂-diol (68°C, pov.: 125)
Figure 11: Growth of the focal conic texture, C7NO₂-diol (68°C, mag.: 125)



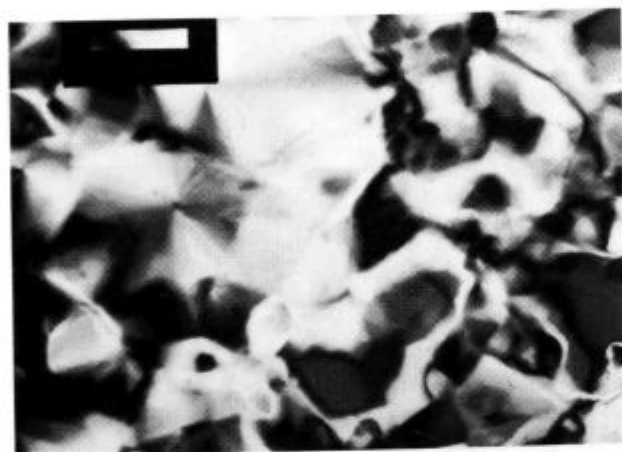
Slika 12: Središčno stožčasta struktura C7NO₂-diola s prečnimi optičnimi diskontinuitetami (68°C, pov.: 125)

Figure 12: Focal conic texture of the C7NO₂-diol with concentric arcs (68°C, mag.: 125)



Slika 14: Pričetek nastajanja (double refracting lancets) mozaične strukture pri C7NO₂-diolu (97,5°C, pov.: 125)

Figure 14: Formation of a mosaic texture of the C7NO₂-diol (97,5°C, mag.: 125)



Slika 13: Ploščasta struktura C7NO₂-diola (65°C, pov.: 125)

Figure 13: Platelet texture of the C7NO₂-diol (65°C, mag.: 125)

temperaturnih faz nismo dobili značilnih slik, iz katerih bi lahko sklepali na strukturo mezofaze.

Na podlagi opazovanja C_nNO₂-diolov z optičnim polarizacijskim mikroskopom lahko sklepamo, da je njihova višjetemperaturna faza verjetno smektična B faza, kar potrjujejo tudi meritve DSC. Določene entalpije izotropizacije (tabela 1) so reda velikosti, ki je značilen za omenjeni prehod⁴.

Za nižjetemperaturno fazo v večini primerov nismo dobili značilnih slik. Izjemi sta C7 in C9NO₂-diola, pri katerih je nižjetemperaturna faza verjetno S_E faza.

Pri poliuretanah v večini primerov nismo dobili značilnih slik zaradi nizke temperature izotropizacije (velika viskoznost) in zaradi večfazne narave poliuretanov.

4 Zaključek

Sintetizirani C_nNO₂-dioli so termotropni tekoči kristali. Višjetemperaturno fazo C_nNO₂-diolov smo na osnovi meritev DSC in opazovanja mezofaz z optično polarizacijsko mikroskopijo opredelili kot S_B fazo. Temperature izotropizacij monomerov so višje od temperatur izotropizacij ustreznih poliuretanov.

V seriji poliuretanov C_nNO₂P so tekočokristalinični tisti z dolžino gibljive stranske verige $n \geq 4$. Temperature izotropizacij serije poliuretanov C_nNO₂P naraščajo z rastočo dolžino gibljive stranske verige.

5 Literatura

- ¹ A. A. Collyer, *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science New York and London, 1992
- ² C. T. Imrie, F. E. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules*, 27, 1994, 1578
- ³ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie Weinheim and New York, 1978
- ⁴ G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow and London, 1984
- ⁵ S. Ujiie, K. Limura, *Macromolecules*, 25, 1992, 3174
- ⁶ N. S. Schneider, C. S. P. Sung, R. W. Matton, J. L. Hlinger, *Macromolecules*, 8, 1975, 62