

# Дипольный момент и механизм молекулярного движения в цианобифенилсодержащем жидкокристаллическом мономере в блоке и растворе в отсутствие внешних ориентирующих полей

© Т.П. Степанова, Г.Н. Губанова, А.Н. Погребная\*, В.М. Капралова\*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tams@imc.macro.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2004 г.)

Проведено исследование дипольного момента и релаксации диэлектрической поляризации низкомолекулярного жидкого кристалла (ЖК) мономера 4-[ $\omega$ /2-пропеноилокси/-пентилокси]-4'-цианобифенила (ЦБО-5А) в мезоморфном состоянии, в изотропном расплаве и растворе в хлороформе в отсутствие внешних ориентирующих полей. Изучение дипольной поляризации в ЦБО-5А в растворе в хлороформе ( $x_2 \sim 0.0566$  mol/mol) показало, что температурный ход диэлектрической проницаемости и дипольного момента с понижением температуры фиксирует ассоциирование молекул с фактором Кирквуда  $g = 0.77$ . Обнаружено, что в изотропном расплаве величина  $g = 0.55$ . Значение  $g < 1$  свидетельствует о наличии ассоциатов с тенденцией к антипараллельной ориентации молекул ЦБО-5А как в растворе, так и в расплаве. В интервале температур от  $-50$  до  $-20^\circ\text{C}$  в растворе наблюдается область диэлектрического поглощения релаксационной природы. Два релаксационных процесса дипольной поляризации обнаружены в изотропной и ЖК-фазах мономера ЦБО-5А в массе. Анализ температурных зависимостей времен диэлектрической релаксации показал, что в ЖК-мономере ЦБО-5А в массе имеет место несколько видов молекулярной подвижности, реализующихся по локальному или кооперативному механизму.

PACS: 61.30.-v, 77.84.Nh

Исследование макроскопических свойств низкомолекулярных жидкокристаллических (ЖК) соединений представляет не только фундаментальный, но и большой практический интерес. Развитие представлений о природе молекулярных взаимодействий, приводящих, в частности, к реализации ЖК-состояний, связано с молекулярной динамикой веществ. Ценная информация в этом направлении может быть получена при изучении диэлектрической поляризации ЖК-соединений.

Целью настоящей работы является установление диэлектрическим методом корреляций между молекулярными свойствами и тенденцией к реализации ЖК-состояний в ЖК-мономере 4-[ $\omega$ /2-пропеноилокси/-пентилокси]-4'-цианобифенила (ЦБО-5А). Проведено исследование диэлектрической поляризации ЦБО-5А в конденсированном состоянии и в растворе в хлороформе.

Структурная формула ЦБО-5А приведена на рис. 1. Видно, что характерной особенностью этого соединения является наличие двух объемных полярных мо-

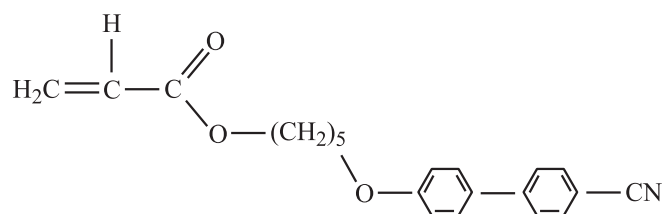


Рис. 1. Структурная формула ЖК-мономера ЦБО-5А.

лекулярных группировок — цианобифениловой группы CN-Ph-Ph- и сложноэфирной -COO-, разделенных метиленовой цепочкой из пяти углеродных атомов. Как видно из рис. 1, строение молекулы ЦБО-5А предопределяет внутримолекулярное вращение полярных фрагментов относительно друг друга. Известно [1–5], что цианобифенильный радикал, введенный как фрагмент в структуру молекулы низкомолекулярного соединения или полимера, оказывается ответственным за возникновение мезоморфных свойств.

## 1. Методика

Мономер ЦБО-5А был синтезирован в МГУ под руководством В.П. Шibaева [6,7].

Идентификация молекулярной структуры ЖК-мономера подтверждена данными спектра протонного магнитного резонанса. Спектр записан на спектрометре Bruker AC-200 (рабочая частота 200 MHz) для 5% раствора в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре. При отнесении сигналов учитывались инкременты заместителей ароматических структур и данные корреляционной таблицы постоянных экранирования. Вид спектра и отнесение сигналов приведены на рис. 2.

Методом термического анализа DSC определены температуры фазовых переходов. Калориметрические исследования ЦБО-5А выполнялись на калориметре ДСМ-2. Нагрев образцов проводился со скоростью 10 K/min. Калибровка температурной шкалы производилась по

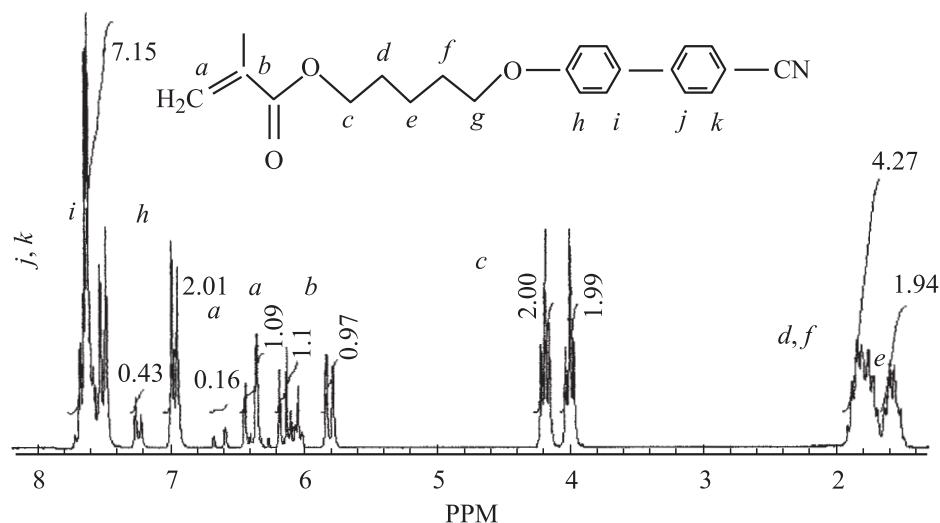


Рис. 2. Спектр PPM ЖК-мономера ЦБО-5А.

температурам плавления In, Sn, Pb. На рис. 3 представлен спектр эндотермических пиков, фиксирующий структурные переходы  $T_{cr} - 63.5^\circ\text{C}$  — ЖК-фаза —  $89^\circ\text{C}$  — изотроп. Исходя из характера спектральной кривой можно полагать, что в ЦБО-5А имеют место два типа мезофазы. Известно [8], что для некоторых гомологов ЖК-алкилоксицианобифенилов характерно наличие смектической и нематической фаз в процессе перехода кристалла в изотропный расплав. На рис. 4 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в ЦБО-5А в интервале температур  $30 - 95^\circ\text{C}$ . Из рис. 4,а видно, что на этой зависимости фиксируются структурные переходы в соответствии с DSC-спектром. В интервале  $63.5 - 77^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость ЦБО-5А возрастает. Это может означать, что в указанном интервале температур реализуется ЖК-фаза

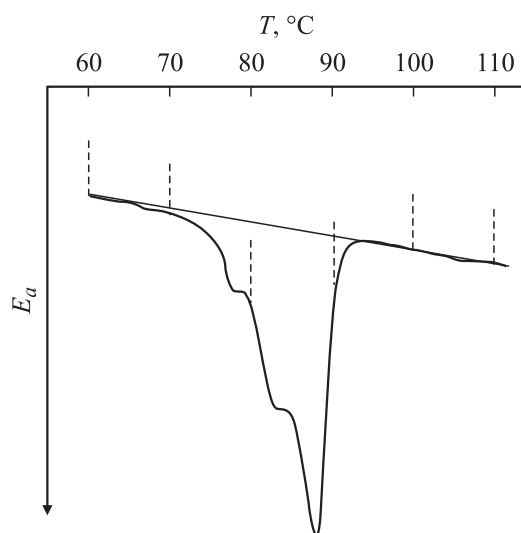


Рис. 3. DSC-спектр ЖК-мономера ЦБО-5А.  $E_a$  — энергия поглощения.

смектического типа, для которой характерна слоевая структура с антипараллельным упорядочением полярных молекул. С повышением температуры смектический порядок нарушается, и эффект компенсации дипольных моментов между слоями и в слоях ослабевает. На рис. 4,б представлена в увеличенном масштабе зависимость диэлектрической проницаемости ЦБО-5А в интервале температур  $77 - 93.5^\circ\text{C}$ . Из этого рисунка видно следующее.

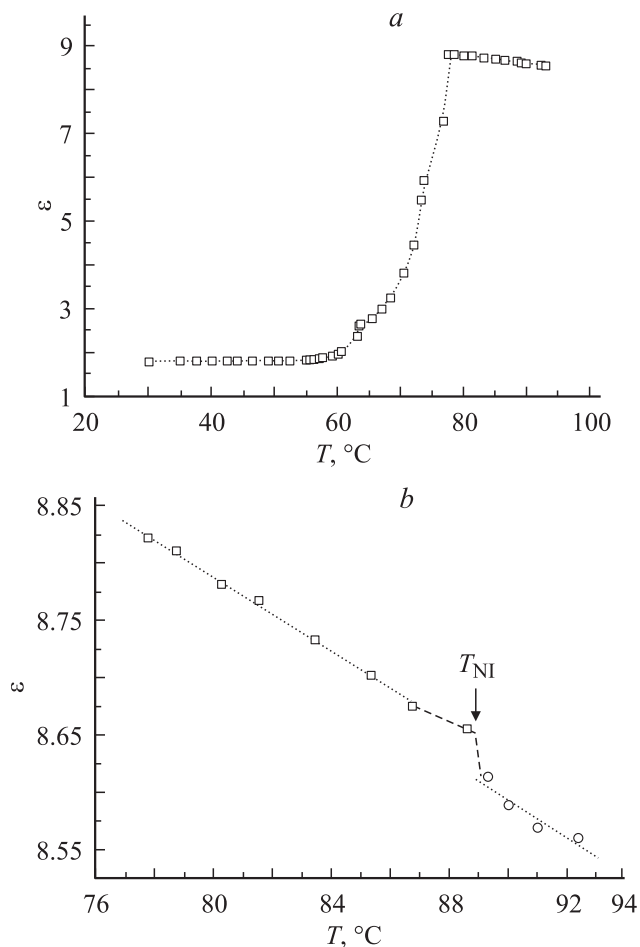
1) В ЖК-фазе (в интервале  $77 - 89^\circ\text{C}$ ), как и в изотропной ( $T > 89^\circ$ ), значения диэлектрической проницаемости ЦБО-5А велики:  $\epsilon \sim 9$ , что соответствует большим эффективным молекулярным дипольным моментам (см. раздел 2);  $\epsilon$  нормально убывает с повышением температуры (с уменьшением плотности вещества при повышении температуры уменьшается число полярных молекул в единице объема без существенного изменения их ориентационного взаиморасположения). Эти данные свидетельствуют о том, что в интервале температур  $77 - 89^\circ\text{C}$  в мономере ЦБО-5А имеет место ЖК-фаза нематического типа.

2) Переход из нематической фазы в изотропное состояние ( $T_{NI}$  на рис. 4,б) в ЦБО-5А происходит ступенчатым образом и с небольшим изменением температурного коэффициента диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon/\Delta T = -0.0158$  и  $-0.165 \text{ K}^{-1}$  в нематической и изотропной фазах соответственно).

Диэлектрическая ячейка и методика измерений описаны в [9,10]. Дипольный момент ЦБО-5А в блоке рассчитывался по формуле Онзагера

$$\begin{aligned} & [(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)] / [\epsilon(n^2 + 2)^2] \\ & = (4/3)(9\pi N_A/M)\rho(\mu^2/kT), \quad (1) \end{aligned}$$

где  $\epsilon$ ,  $n$ ,  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $M$  — диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, плотность, дипольный момент, молекулярная масса соответственно,  $T$  — температура [K],  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогад-



**Рис. 4.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  ЖК-мономера ЦБО-5А в массе в интервалах температур 30–95 (а) и 77.5–93.5 °С (b). Температура перехода  $T_{NI} = 89^\circ\text{C}$ .

ро. Показатель преломления вещества определялся из выражения для молярной рефракции  $R$

$$R = (M/\rho)(n^2 - 1)/(n^2 + 2). \quad (2)$$

Значение молярной рефракции рассчитывалось исходя из молярных рефракций связей в молекуле ЦБО-5А.

Молекулярный дипольный момент  $\mu_2$  ЦБО-5А в растворе в хлороформе находили по формуле Бакингейма-Фрелиха [11]

$$\begin{aligned} & [(\epsilon_{12} - 1)(2\epsilon_{12} + 1)/3\epsilon_{12}](x_1M_1 + x_2M_2)v_{12} \\ & - [(2\epsilon_{12} + 1)(n_2^2 - 1)/(2\epsilon_{12} + n_2^2)]x_2M_2v_2 \\ & - [(2\epsilon_{12} + 1)(n_1^2 - 1)/(2\epsilon_{12} + n_1^2)]x_1M_1v_1 \\ & = 4\pi N_A/(3kT)[(\mu_{\text{eff}})_2^2x_2 + (\mu_{\text{eff}})_1^2x_1], \\ \mu_2 & = (\mu_{\text{eff}})_2/[(n_2^2 + 2)(2\epsilon_{12} + 1)/3(2\epsilon_{12} + n_2^2)], \end{aligned} \quad (3)$$

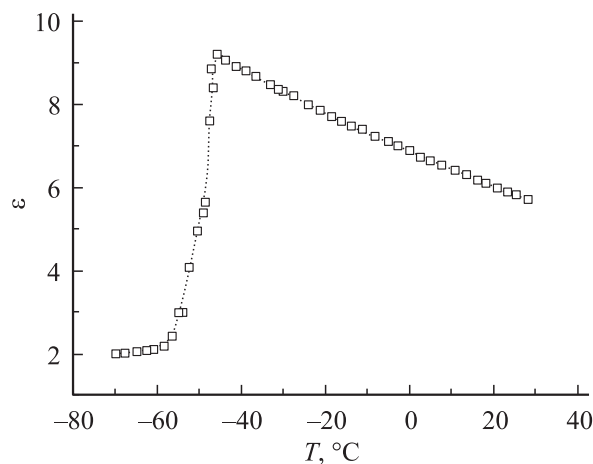
где индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к мономеру, индекс 12 — к раствору,  $\mu_{\text{eff}}$  — дипольный момент молекулы в полярной среде.

Времена релаксации дипольной поляризации определялись по температурно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  из соотношения  $\tau = 2\pi f_{\text{max}}$ , где  $f_{\text{max}}$  — частота, при которой  $\epsilon''$  проходит через максимум. Энергия активации  $\Delta U$  релаксации дипольной поляризации рассчитывалась на основании температурной зависимости времени релаксации  $\tau$  согласно формуле Аррениуса  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Диэлектрическая поляризация ЖК-мономера ЦБО-5А в растворе в хлороформе. Исследование диэлектрического поведения ЦБО-5А в растворе было предпринято с целью получения информации о механизме молекулярной подвижности в ЖК-мономере в условиях, когда взаимодействие между анизодиаметричными полярными молекулами является значительно ослабленным. Изучение диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь ЦБО-5А проведено в растворе в хлороформе ( $x_2 = 0.566 \text{ mol/mol}$ ). На рис. 5 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  раствора ЦБО-5А в хлороформе. Видно, что возрастание значений  $\epsilon$  с понижением температуры в интервале 40–10 °С носит линейный характер. С дальнейшим понижением температуры  $\epsilon$  нелинейно монотонно возрастает и при  $T = -50^\circ\text{C}$  резко уменьшается от  $\epsilon \sim 9$  до  $\sim 2.3$ .

В области температур 20–30 °С проведена оценка эффективного дипольного момента молекул ЦБО-5А по формуле (3). В таблице представлены значения диэлектрической проницаемости раствора  $\epsilon_{12}$ , растворителя  $\epsilon_1$ , показателя преломления  $n_1^2$  и дипольного момента  $\mu_2$ . Удельный объем раствора брали равным удельному объему растворителя  $v_{12} \sim v_1$ ; значения  $\rho_2 = 1.07 \text{ g/cm}^3$  и  $n_2^2 = 2.3$  полагали в указанном интервале темпе-



**Рис. 5.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  раствора ЖК-мономера ЦБО-5А в хлороформе ( $x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$ ).

Дипольный момент мономера ЦБО-5А в растворе в хлороформе

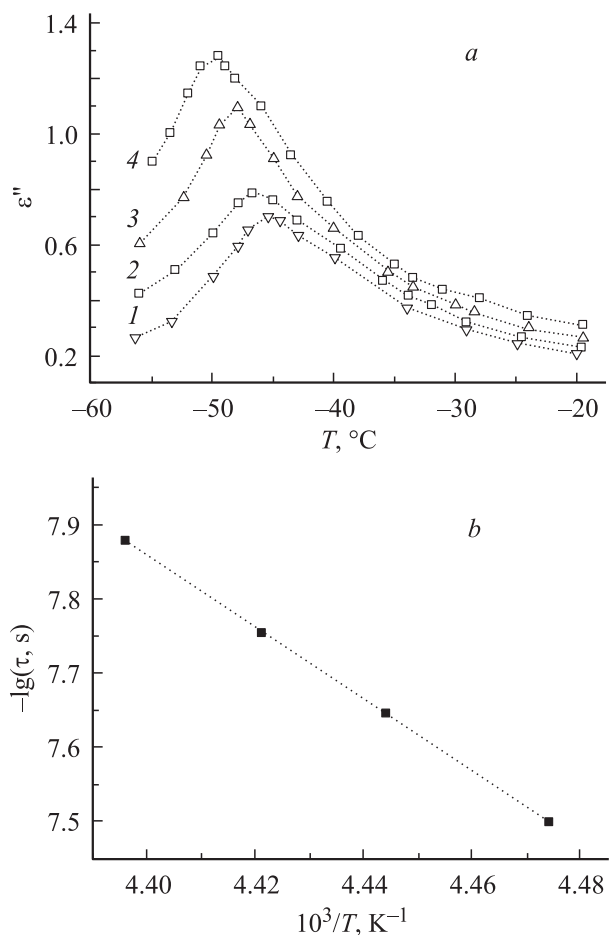
$T, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_1$	$v_1, \text{cm}^3/\text{g}$	$n_1^2$	$\varepsilon_{12}$	$\mu_2, \text{D}$
15	4.906	0.6679	2.085	6.235	4.6
20	4.823	0.6721	2.076	6.023	4.51
25	4.74	0.6765	2.067	5.811	4.42
30	4.656	0.6087	2.058	5.599	4.31

ратур неизменными,<sup>1</sup> При расчете дипольного момента использовались значения  $M_1 = 119.5$ ,  $M_2 = 335$ ,  $R_1 = 20.2$ ,  $R_2 = 95.188$ . Величина дипольного момента молекул ЦБО-5А в растворе в хлороформе составляет  $\mu_2 \sim 4.5 \text{ D}$ . Здесь  $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ CGSE}$  (1 дебай) — единица дипольного момента. Ранее [12] при исследовании в условиях бесконечного разбавления в неполярном растворителе в бензоле дипольного момента ЖК-мономера ЦБО-5М, структурная формула которого отличается от ЦБО-5А наличием метильной группы вместо радикала  $-\text{H}$  у атома  $b$  на рис. 2, нами было получено значение  $\mu = 5.13 \text{ D}$ . Расчет молекулярного дипольного момента ЦБО-5А с помощью векторного сложения парциальных дипольных моментов  $\mu_1 = 1.75 \text{ D}$  (мономер метилакрилата [13]) и  $\mu_2 = 5.01 \text{ D}$  (4, 4'-пентилоксицианобифенил [14]) при условии их свободного вращения в молекуле дает значение  $\mu \sim 5.4 \text{ D}$ . Ввиду заторможенности внутреннего вращения в молекуле эта величина  $\mu$  должна быть меньше, т.е. значение дипольного момента  $\mu = 5.13 \text{ D}$  для изолированных молекул ЦБО-5М можно принять за величину дипольного момента  $\mu_0$  изолированной молекулы ЦБО-5А. Используя это значение молекулярного дипольного момента, можно определить фактор Кирквуда  $g = \mu^2/\mu_0^2$ . Фактор корреляции в ориентациях эффективных дипольных моментов составляет  $g = 0.77$ , т.е.  $g < 1$ . Таким образом, в полуразбавленном растворе ЦБО-5А в хлороформе ( $x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$ ) молекулы мономера ассоциированы и имеют тенденцию к антипараллельному расположению их молекулярных дипольных моментов.

Как видно из рис. 5, с понижением температуры  $T < 10^\circ\text{C}$  температурный коэффициент диэлектрической проницаемости раствора увеличивается, что связано с развитием сложных процессов специфического ассоциирования молекул мономера за счет дисперсионного взаимодействия цианобифенильных фрагментов и сольватов из молекул мономера и молекул хлороформа, образованных вследствие наличия водородной связи между молекулярными группами  $-\text{C}=\text{O} \dots \text{HCCl}_3$  и  $-\text{CN} \dots \text{HCCl}_3$ . Образование в растворе пространственной сетки при возрастании времени жизни физических узлов различной природы приводит к переходу раствора ЦБО-5 в твердофазное состояние (гель) при  $T = -50^\circ\text{C}$ , что отражается резким падением значений диэлектриче-

ской проницаемости. Таким образом, в интервале температур от  $-10$  до  $-50^\circ\text{C}$  раствор ЦБО-5А в хлороформе представляет собой сильноассоциированную жидкость.

В этом состоянии ассоциированной жидкости в интервале температур от  $-50$  до  $-20^\circ\text{C}$  в ЦБО-5А в растворе в хлороформе обнаружена область диэлектрического поглощения релаксационной природы, представленная на рис. 6, а. Определенные из этих зависимостей времена релаксации приведены на рис. 6, б в аррениусовых координатах. Значение энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации  $\Delta U \sim 22.4 \text{ kcal/mol}$ , величина времени релаксации в середине дисперсионной области при температуре  $\sim -45^\circ\text{C}$  составляет  $\tau \sim 20 \text{ ns}$ . Значения параметров диэлектрической релаксации являются характерными для молекулярной подвижности в цианосодержащих низкомолекулярных ЖК в мезофазе, обусловленной ориентационным движением молекул ЖК вокруг их короткой оси [15]. Полученные значения параметров диэлектрической релаксации в ЦБО-5А в растворе в хлороформе указывают на то, что релаксационный процесс протекает по локальному



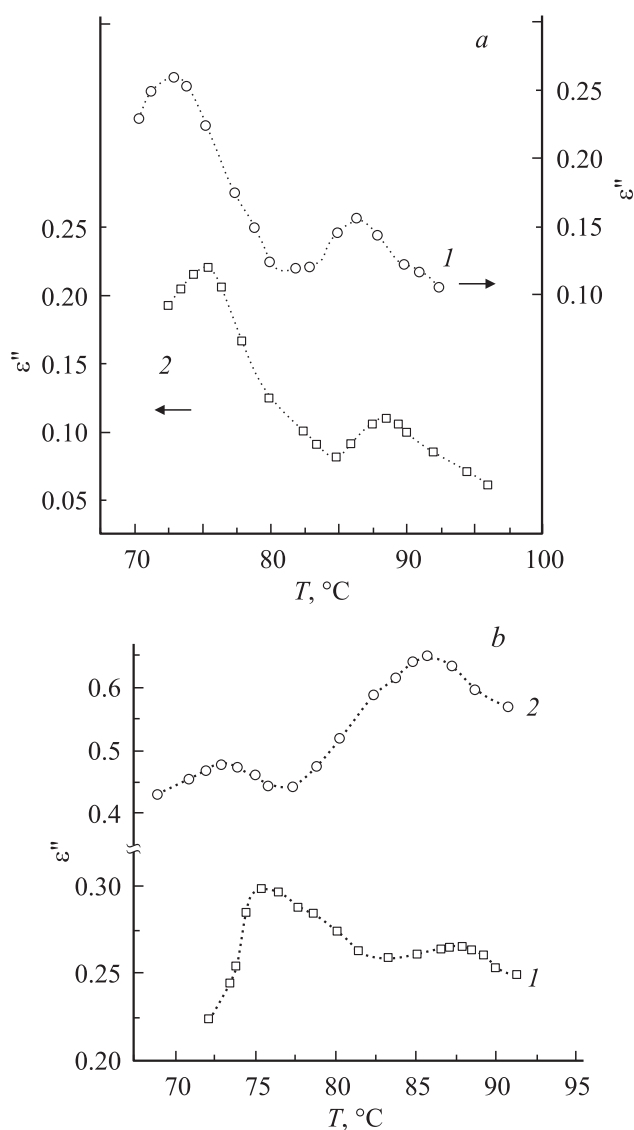
**Рис. 6.** Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь  $\varepsilon''$  раствора ЖК-мономера ЦБО-5А в хлороформе ( $x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$ ) на частотах 12 (1), 9 (2), 7 (3), 5 MHz (4) (а) и времени релаксации дипольной поляризации  $\tau$  в ЦБО-5А в растворе в хлороформе ( $x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$ ) (б).

<sup>1</sup> Изменения  $\rho_2$  и  $n_2$  в указанном интервале температур не выходят за пределы общей погрешности расчета  $\mu_2$ .

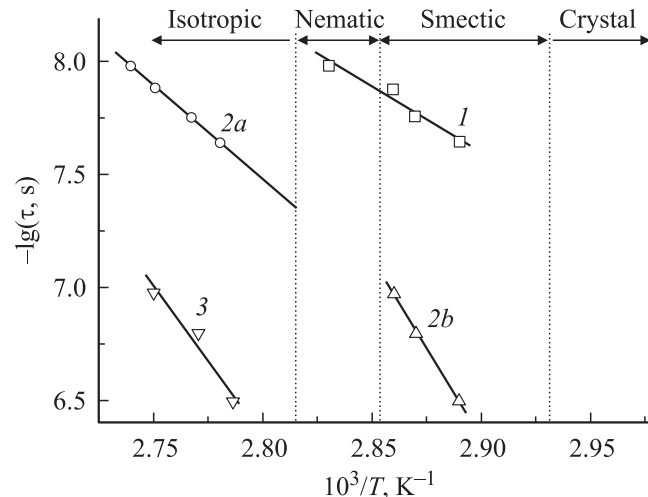
механизму и связан с реориентационным движением молекул ЦБО-5А в ассоциатах с упорядочением молекул мономера, имеющим место в низкомолекулярных ЖК в блоке.

Таким образом, приведенные данные по изучению диэлектрической поляризации в ЦБО-5А в растворе в хлороформе свидетельствуют о склонности молекул этого соединения к образованию ассоциатов уже в растворе, что и предопределяет тенденцию к мезоморфности этого соединения в блоке.

2.2. Дипольный момент и молекулярное движение в мономере ЦБО-5А в блоке. Из данных, представленных на рис. 4, *b*, был рассчитан с помощью формул (1), (2) дипольный момент ЦБО-5А в изотропном расплаве при  $T = 90^\circ\text{C}$ . При значениях  $\epsilon = 8.6$ ,  $n^2 = 2.14$ ,  $M = 335$  и  $\rho = 1.068 \text{ g/cm}^3$  величина дипольного момента составляет  $\mu = 3.81 \text{ D}$ . Эта величи-



**Рис. 7.** Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  в ЦБО-5А в массе на различных частотах. Частота, МГц: *a*) 1 — 7, 2 — 9; *b*) 1 — 1.5, 2 — 0.5.



**Рис. 8.** Температурные зависимости времен релаксации  $\tau$  в мономере ЦБО-5А в ЖК-фазе (1, 2*b*) и изотропном расплаве (2*a*, 3).

на дипольного момента меньше значения  $\mu_0 = 5.13 \text{ D}$ , принятого нами выше за дипольный момент изолированной молекулы ЦБО-5А. Расчет фактора корреляции Кирквуда в ЦБО-5А в блоке дает  $g = \mu^2/\mu_0^2 = 0.55$ . Значение  $g$  существенно меньше единицы, что свидетельствует о сильном ориентационном взаимодействии молекул в ЦБО-5А, приводящем к компенсации их диполей. Эти данные указывают на то, что в изотропном расплаве ЦБО-5А в окрестности температуры фазового перехода из ЖК-состояния в изотропный расплав фиксируются кластеры из ориентационно-упорядоченных молекул с антипараллельным расположением цианобифенильных фрагментов. Наличие кластеров в изотропном расплаве низкомолекулярного ЖК было показано нами ранее в работе [9]. Сильное дипольное взаимодействие молекул в ЦБО-5А в блоке должно найти отражение в их реориентационном движении.

На рис. 7 в качестве примера приведены температурные зависимости фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  на частотах 7, 9 (*a*) и 0.5, 1.5 МГц (*b*). Видно, что диэлектрическая дисперсия в области высоких и низких частот имеет релаксационную природу. По температурному положению  $\epsilon''_{\text{max}}$  определены времена релаксации  $\tau$  во всей области использованных частот. На рис. 8 они представлены в аррениусовых координатах. Пунктирные линии разделяют области изотропного расплава, ЖК- и кристаллического состояний в ЦБО-5А.

Видно, что времена релаксации  $\tau$  группируются около нескольких зависимостей. В ЖК-фазе и изотропном расплаве наблюдается по две зависимости  $-\lg \tau$  от  $1/T$  линейного характера, что позволяет найти по формуле Аррениуса энергию активации релаксационных процессов дипольной поляризации.

Процесс 2*a* (рис. 8), наблюдаемый в изотропной фазе и имеющий значения параметров  $\tau = 12 \text{ ns}$  (при



$T = 90^\circ\text{C}$ ) и  $\Delta U = 20 \text{ kcal/mol}$ , отражает локальный механизм движения; и на основании данных, имеющихся в литературе [5], его следует связать с реориентационным движением молекул ЦБО-5А вокруг их короткой оси. При переходе в ЖК-фазу реориентационное движение молекул мономера испытывает дополнительное торможение из-за необходимости преодолевать потенциал мезоморфного порядка при большей вязкости вещества. Данное обстоятельство приводит к переходу зависимости  $2a$  для изотропного расплава в зависимость  $2b$  для ЖК-фазы. Этот процесс характеризуется значениями времени релаксации  $\tau = 163 \text{ ns}$  (при  $T = 75^\circ\text{C}$ ) и энергии активации  $\Delta U = 150 \text{ kcal/mol}$ . Столь сильные различия в значениях  $\tau$  и  $\Delta U$  для процессов  $2a$  и  $2b$  могут быть связаны с тем, что в не ориентированном внешним полем ЖК в смектической мезофазе присутствуют хаотически распределенные кластеры с нематическим молекулярным упорядочением (и наоборот).

Процесс 3, имеющий место в области низких частот и в интервале температур изотропного состояния ЖК-мономера, характеризуется также большими временами релаксации и энергии активации:  $\tau = 110 \text{ ns}$  (при  $90^\circ\text{C}$ ) и  $\Delta U = 60 \text{ kcal/mol}$ . Параметры этого процесса отражают кооперативный характер реориентационной подвижности молекул ЦБО-5А в кластерах с упорядочением молекул мономера, типичных для ЖК-фазы, которые фиксировались нами при изучении дипольных моментов, приведенных выше. Наличие релаксации дипольной поляризации с кооперативным реориентационным движением анизодиаметричных молекул низкомолекулярного ЖК мы наблюдали ранее в [9].

Процесс 1, наблюдаемый в ЖК-состоянии в области высоких частот, характеризуется значениями времени релаксации  $\tau = 18 \text{ ns}$  (при  $T = 75^\circ\text{C}$ ) и энергии активации  $\Delta U = 26 \text{ kcal/mol}$ . Параметры этого процесса свидетельствуют о том, что он протекает по локальному механизму и, вообще говоря, должен иметь место и в изотропной фазе (как это наблюдалось нами в [9]). Ограниченность частотного диапазона со стороны высоких частот не позволила зафиксировать этот процесс в ЦБО-5А в изотропной фазе. Природу процесса 1 следует связать с вращательным движением вокруг длинной молекулярной оси перпендикулярной составляющей дипольного момента молекул ЦБО-5А.

Таким образом, исследование диэлектрической поляризации в ЖК-мономере ЦБО-5А в отсутствие внешних ориентирующих полей позволило установить наличие кластеров с антипараллельным упорядочением результирующих молекулярных дипольных моментов как в растворе, так и в блоке, а также несколько видов молекулярного движения, реализующихся по локальному или кооперативному механизму.

Авторы благодарят В.М. Денисова и А.В. Грибанова за регистрацию и интерпретацию спектра РРМ в ЖК-мономере ЦБО-5А.

## Список литературы

- [1] M.M. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffy, P. Grigolini. *Molecular Dynamics and Theory Broad Band Spectroscopy*. N.Y. (1982).
- [2] H. Kresse, V.P. Shibaev. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **264**, 1, 161 (1983).
- [3] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Т.П. Степанова, С.Г. Костромин, В.П. Шibaев. *Высокомолекуляр. содинения Б* **28**, 9, 673 (1986).
- [4] Н.А. Никонорова, Т.И. Борисова. *Высокомолекуляр. содинения А* **35**, 1, 39 (1993).
- [5] Е.И. Рюмцев, Н.П. Евлампиева, А.П. Ковшик, *ЖФХ* **69**, 5, 934 (1995).
- [6] С.Г. Костромин, В.П. Шibaев, Н.А. Платэ. *А.с. 887574 (СССР)*. *Б.И.* **45**, 137 (1981).
- [7] С.Г. Костромин. Автореф. канд. дис. МГУ им. М.В. Ломоносова, М. (1982).
- [8] V.R. Ratna, R. Shashidhar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 185 (1977).
- [9] Т.П. Степанова, А.Э. Бурсиан, В.М. Денисов. *ФТТ* **44**, 10, 1900 (2002).
- [10] Т.П. Степанова, Т.И. Борисова, А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов. *Высокомолекуляр. содинения А* **41**, 10, 1613 (1999).
- [11] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics*. Oxford (1958). [Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М. (1960)].
- [12] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Т.П. Степанова, В.П. Малиновская, С.Г. Костромин, В.П. Шibaев. *ЖФХ* **58**, 11, 2899 (1984).
- [13] Г.П. Михайлов, Л.Л. Бурштейн. *Высокомолекуляр. содинения* **4**, 2, 270 (1962).
- [14] H.J. Coles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41**, May, 231 (1978).
- [15] A. Buka, Ph.G. Owen, Al.H. Price. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51**, 273 (1979).