

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ С ЦИАНСОДЕРЖАЩИМИ МЕЗОГЕННЫМИ
ГРУППАМИ**

***Костромин С. Г., Синицын В. В., Тальрозе Р. В.,
Шибаев В. И.***

В статье представлены результаты рентгенографического изучения структуры жидкокристаллических полиакрилатов и полиметакрилатов, содержащих цианзамещенные ароматические азометиновые и циандифенильные мезогенные группы в составе боковых ответвлений макромолекул. Установлено, что эти полимеры образуют жидкокристаллические фазы нематического, смектического А и смектического С типов. На основании анализа текстуррентгенограмм предложены молекулярные модели строения жидкокристаллических фаз.

В настоящее время, когда уже накоплен значительный материал по синтезу жидкокристаллических полимеров [1, 2], одним из наиболее актуальных направлений, связанных с изучением физико-химических свойств таких соединений, является детальное исследование их структуры. Возможность получения жидкокристаллических полимеров смектического, нематического и холестерического типов диктует необходимость выявления структурных особенностей этих полимеров, обусловленных наличием основной полимерной цепи, а также нахождения возможных аналогий со структурой низкомолекулярных жидких кристаллов.

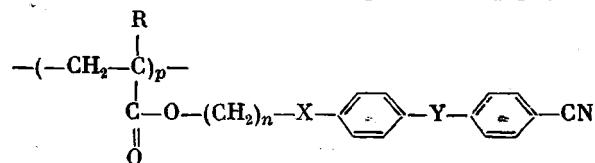
Структурная организация низкомолекулярных жидких кристаллов изучена уже достаточно подробно [3], более того, характер упорядочения молекул в жидкокристаллическом состоянии — один из признаков классификации мезофаз. Среди термотропных жидкокристаллических полимеров наиболее изучены в этом отношении полимеры гребнеобразного типа [4], содержащие мезогенные группы в составе боковых ответвлений макромолекул. Как было показано при исследовании некоторых полимергомологов, содержащих в качестве мезогенных групп, отделенных от основной цепи алифатическими связками, холестериновые радикалы [5, 6], алкил- и алкоxизамещенные фенилбензоатные группировки [7–9] и алкилзамещенные ароматические азометины [10, 11], структура таких соединений может быть описана в рамках классификации жидкокристаллических фаз низкомолекулярных веществ и в основном представляет собой слоевую смектическую упаковку боковых групп полимера.

В последнее время особое внимание уделяется синтезу и исследованию гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, содержащих мазогенные группы с сильнополарными нитрильными заместителями [12–17]. Это обусловлено тем, что для целого ряда таких систем обнаружено существование нематической мезофазы, довольно редко образующейся в случае гребнеобразных полимеров. Именно для таких нематических полимеров, обладающих большой положительной анизотропией диэлектрической проницаемости [10] (благодаря наличию CN-группы), авторы работ [13, 18] впервые наблюдали явления ориентации жидкокристаллических полимеров в электрическом поле. Исследования ориентационных явлений в электрических полях показали вполне определенную взаимосвязь между способностью к ориентации и строением мезофазы жидкокристаллических полимеров [19].

Исходя из этого, в настоящей работе предпринято рентгенографическое изучение структуры жидкокристаллических полиакрилатов и полиметакрилатов, содержащих в качестве мезогенных групп CN-замещенные ароматические основания Шиффа и циандифенильные группы (табл. 1), отделенные от основной цепи полимера последовательностью метиленовых звеньев различной длины ($n=2-11$). В двух случаях (полимеры 7, 8) изменена также группа крепления X.

Таблица 1

Химическое строение, температуры и теплоты переходов
жидкокристаллических полимеров общей формулы



Полимер №	R	n	Y	X	T_c°	$T_{\text{пр}}^\circ$	$\Delta H_{\text{пр}}$, кДж/моль
1	H	2	-	-O-	50	112	0,1
2	H	5	-	-O-	40	119	0,6
3	H	11	-	-O-	25	145 *	2,6
4	CH ₃	2	-	-O-	95	-	-
5	CH ₃	5	-	-O-	60	120	2,2
6	CH ₃	11	-	-O-	40	121	3,8
7	CH ₃	10	-	-CH ₂ -	30	81	3,5
8	CH ₃	10	-	-COO-	45	93	1,9
9	H	6	-CH=N-	-O-	20	154 *	0,7
10	H	11	-CH=N-	-O-	10	169 *	3,7
11	CH ₃	6	-CH=N-	-O-	35	125	1,6
12	CH ₃	11	-CH=N-	-O-	25	152	3,3

* Существует также обратимый переход между двумя смектическими фазами при 30° (полимер 3) и при 31° (полимер 10).

Примечание. $T_{\text{пр}}$, $\Delta H_{\text{пр}}$ — температура и теплота перехода из жидкокристаллического состояния в изотропный расплав соответственно.

Синтез полимеров описан в работах [10, 20]. Рентгенограммы неориентированных и ориентированных образцов полимеров получали на плоской пленке с помощью рентгеновского аппарата УРС-55 при использовании рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$, фильтрованного никелем. Неориентированные образцы предварительно отжигали при температурах на 20° выше температуры стеклования в течение 3 ч и медленно охлаждали до комнатной температуры. Ориентированные образцы полимеров получали путем сдвиговой деформации тонкой пленки полимера, помещенной между двумя стеклянными пластинами, а в отдельных случаях при ориентации полимера в тонкой плоскопараллельной ячейке со стеклянными токопроводящими электродами при действии электрического поля [15, 18]. В обоих случаях ориентация происходила в жидкокристаллическом состоянии полимера при температурах на несколько градусов ниже температуры плавления мезофазы (называемой температурой прояснения $T_{\text{пр}}$ (табл. 1)) и сохранялась при охлаждении образцов (за исключением некоторых отмеченных ниже полимеров) в электрическом поле ниже температур стеклования. В стеклообразном состоянии ориентация сохранялась и после снятия внешних воздействий. Оба способа ориентации в большинстве случаев приводили к получению одноосноориентированных пленок с осью ориентации, перпендикулярной поверхности пленки [15]. Ориентированные образцы отделяли от стеклянных пластинок (для лучшего отделения пленок стеклянные пластинки предварительно обрабатывали горячим раствором стеарата натрия) и крепили с помощью специального держателя к коллиматору рентгеновской камеры так, чтобы рентгеновский пучок был перпендикулярен оси ориентации (параллелен плоскости пленки). Расчет межплоскостных расстояний проводили по формуле Бульфа – Брегга: $k\lambda = 2d \sin \theta$ при $k=1$.

Прежде всего рассмотрим результаты, полученные при исследовании неориентированных образцов, рентгенограммы которых представлены на рис. 1. На всех рентгенограммах в области больших углов рассеяния присутствует интенсивный диффузный рефлекс, соответствующий среднему

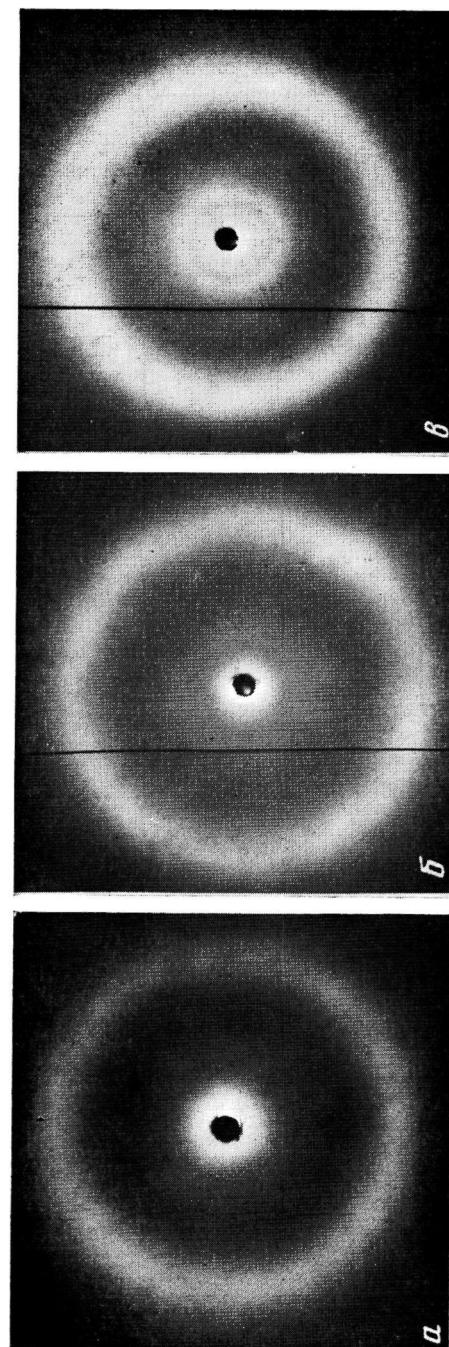


Рис. 1. Рентгенограммы неориентированных образцов полимеров 1 (а), 2 (б) и 7 (г)

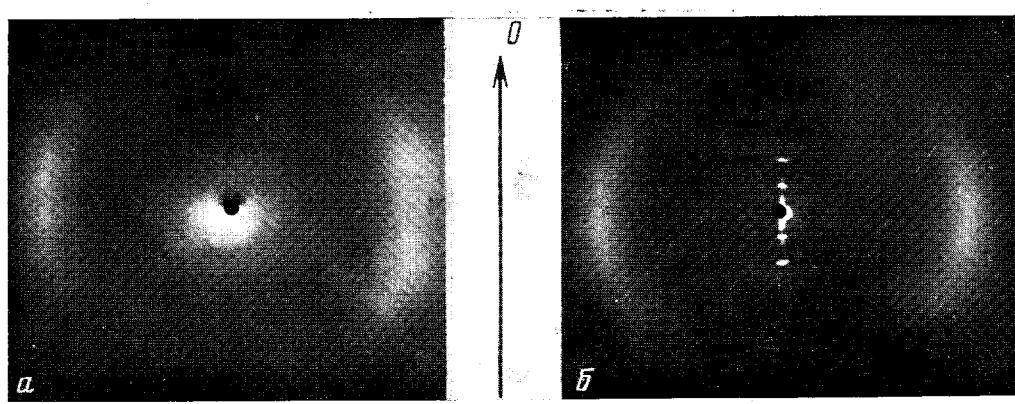


Рис. 3. Текстуррентгенограммы нематических полимеров 9 (а) и 2 (б) (θ - ось текстуры образца)

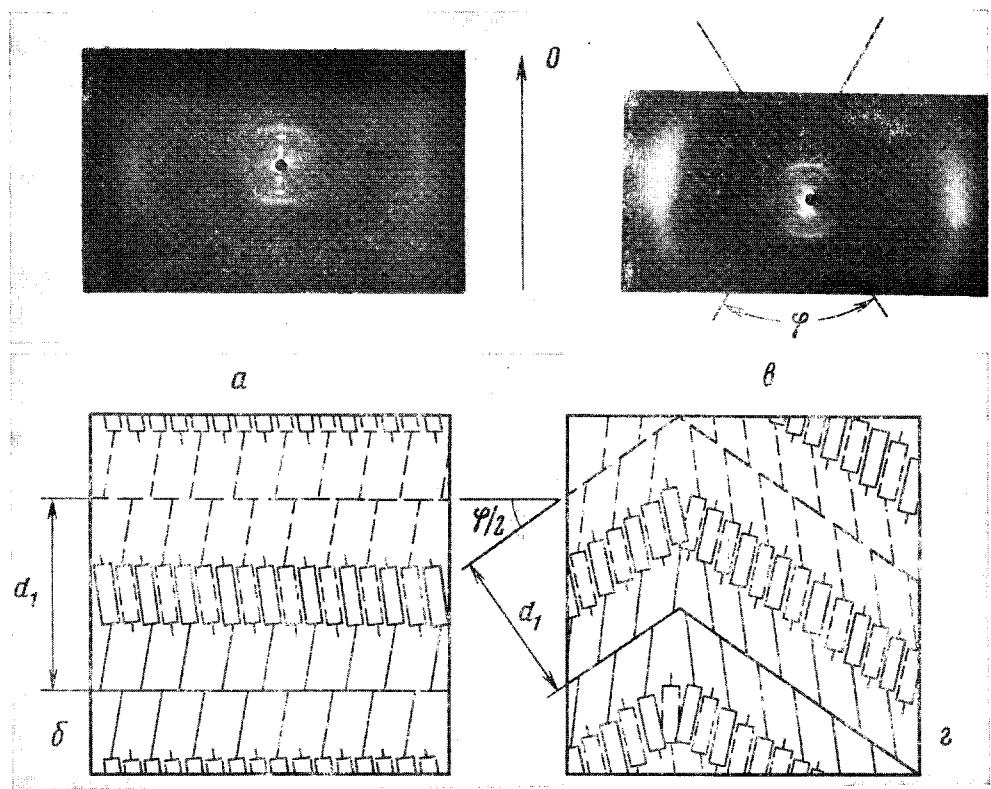


Рис. 4. Текстуррентгенограммы (а, в) схемы упаковок (б, г) полимера 3 в смектических фазах А (а, б) и С (в, г) (ϕ - ось текстуры)

Таблица 2

Рентгенографические данные для изученных полимеров

Полимер, №	Тип мезофазы	Межплоскостные расстояния, Å								Длина боковой группы полимера $l \pm 1$, Å
		$d_1 \pm 1$		$d_2 \pm 0,5$		$d_3 \pm 0,5$		$d_4 \pm 0,2$	d_d (гало)	
		I	II	I	II	I	II	II	I, II	
1	N	—	—	—	—	—	—	—	4,6	16
2	N	30 сл, д	30 с	—	15,0 сп	12,0 сл, д	12,0 сл, д	10,0 сл	4,4	20
3	S _A	44 с	44 с	21,9 сл	22,0 сп	15,8 с, д	16,1 с, д	—	4,4	27
	S _C	39 с	39 с	19,6 сп	19,7 сп	16,3 с, д	16,6 с, д	—	4,2	
4	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8	16
5	S _A	30 сп	30 с	15,2 сл	15,2 сл	11,7 сп, д	12,0 сп, д	10,3 сл	4,6	20
6	S _A	41 с	44 с	20,7 сп	22,0 сп	15,8 с	16,6 с	14,9 сл	4,4	27
7	S _A	45 с	44 с	22,5 сп	22,3 сп	15,0 с	15,2 сп	15,2 сп	4,5	26
8	S _A	41 с	44 с	21,0 сп	21,8 сп	16,1 с	16,3 с	14,6 сл	4,5	26
9	N	—	—	—	—	14,0 сл, д	14,0 сл, д	—	4,4	24
10	S _A	46 с	48 с	22,5 сл	24,0 сп	16,0 сл, д	—	—	4,4	
	S _C	41 с	—	—	—	16,5 сл, д	—	—	4,3	30
11	S _A	38 сл	38 с	19,5 сл	19,0 сп	13,6 сп, д	—	12,5 сл	4,6	24
12	S _A	44 с	48 с	22,0 сп	24,0 сп	16,0 сп, д	—	16,0 сл	4,5	30

Примечание. I — неориентированные образцы, II — ориентированные образцы. Относительная интенсивность рефлексов: с — сильный, сп — средний, сл — слабый, д — диффузный. N — нематический и S — смектический типы мезофазы.

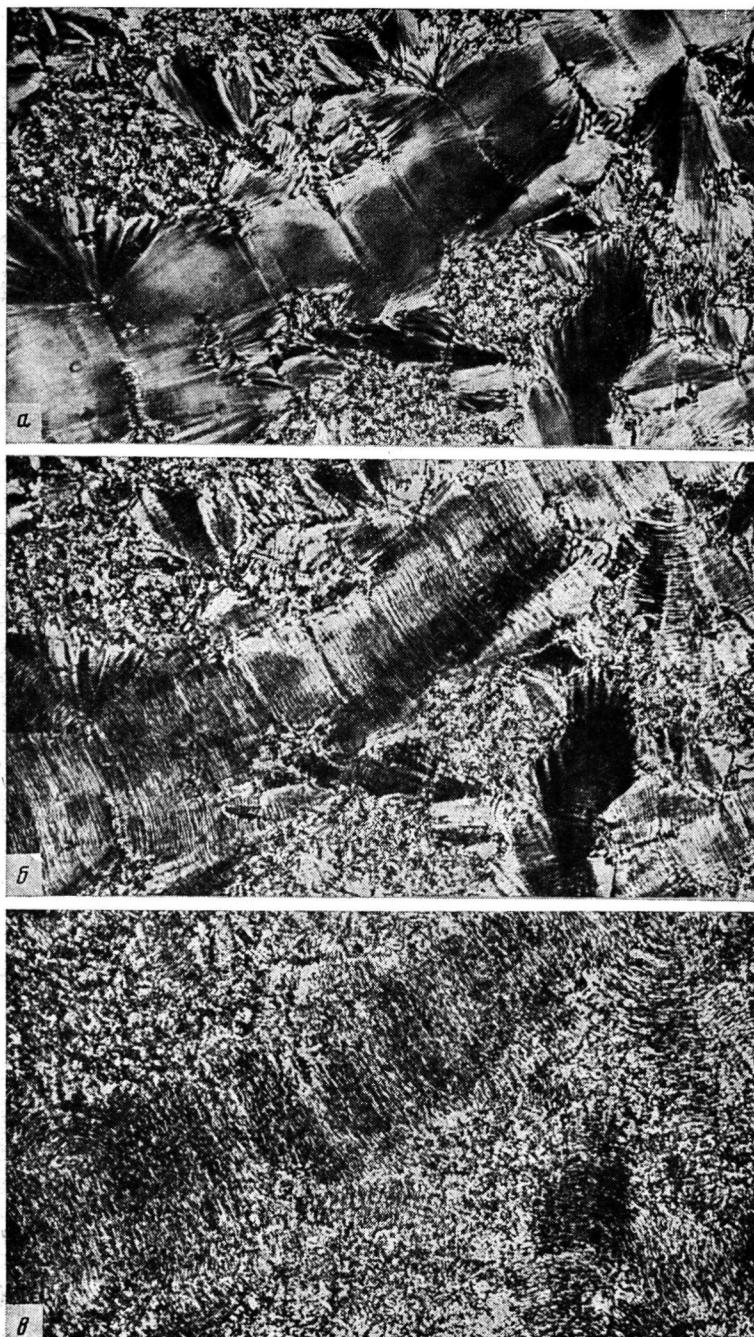


Рис. 2. Оптические микрофотографии текстур полимера 3 в S_A -фазе при 35° (a), в момент перехода $S_A \leftrightarrow S_C$ при 30° (b), в фазе S_C при 25° (c) ($\times 200$)

расстоянию между боковыми ответвлениями макромолекул d_d (табл. 2) [21]. При увеличении длины алифатической связи (увеличение n (табл. 1)) происходит небольшое уменьшение d_d от $4,6-4,8\text{ \AA}$ ($n=2$) до $4,4-4,5\text{ \AA}$ ($n=11$), связанное с усилением взаимодействия боковых групп.

В области малых углов на рентгенограммах поликарилатов с $n=2, 5, 6$ (полимеры 1, 2, 9) наблюдается лишь диффузное рассеяние или слабые диффузные рефлексы, что в сочетании с относительно небольшой теплотой перехода в изотропный расплав (табл. 1) позволяет предположить образование в этом случае жидкокристаллической фазы нематического типа.

Образование нематической мезофазы для ряда изученных полиакрилатов связано, по-видимому, с тем, что более гибкая по сравнению с полиметакрилатной полиакрилатной основная цепь полимера не препятствует стремлению CN-содержащих мезогенных групп к нематическому упорядочению, так как известно [22], что для низкомолекулярных аллоксициандифенилов $C_nH_{2n+1}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ с $n=2-7$, являющихся аналогами боковых групп изученных полимеров, характерна лишь нематическая мезофаза.

В отличие от рассмотренной группы полимеров полиметакрилаты с $n=5, 6, 10, 11$, а также полиакрилаты с $n=11$ (полимеры 3 и 10) обладают смектической мезофазой, что проявляется в наличии ряда четких слоевых рефлексов в области малых углов рассеяния (рис. 1, в). На рентгенограммах неориентированных образцов этих полимеров, как правило, проявляются три малоугловых рефлекса. Значения соответствующих им межплоскостных расстояний представлены в табл. 2. Наиболее интенсивным является рефлекс d_1 со вторым порядком отражения d_2 . Кроме того, существует довольно интенсивный, но более размытый рефлекс d_3 , появление которого будет предметом дальнейшего рассмотрения.

Сопоставление величин основного рефлекса d_1 с рассчитанными по моделям Сьюарта — Бриглеба длинами боковых ответвлений (табл. 2) исследованных полимеров свидетельствует о том, что для CN-содержащих полимеров не реализуются характерные для гребнеобразных полимеров двухслойная ($d=2l$) или однослойная ($d=l$) модели упаковок [21]. Смектический слой образуется в этом случае за счет частичного ($d_1 \approx 1,5l$) перекрывания боковых групп соседних макромолекул. Подобная структура смектической фазы с молекулами, частично перекрывающимися в центре слоя, была обнаружена при исследовании низкомолекулярных смектических жидкких кристаллов ряда циандифенилов: 4-октил-4'-цианодифенила и 4-октилокси-4'-цианодифенила. Отношение толщины смектического слоя к длине молекулы составляло 1,4 [23—25]. Определенное сходство в строении смектических слоев жидкокристаллических полимеров и их низкомолекулярных аналогов, по-видимому, объясняется «стремлением» циандифенильных диполей к образованию наиболее энергетически выгодной антипараллельной упаковки. Такой тип структуры жидкокристаллических полимеров ближе всего соответствует так называемой смектической фазе А (S_A), когда мезогенные группы располагаются перпендикулярно смектическим слоям.

Для полиакрилатов 3 и 10, содержащих длинную алифатическую связку ($n=11$), характерно образование двух типов смектических мезофаз. Переход одной смектической фазы в другую проявляется в существенном изменении оптической текстуры и фиксируется наличием эндотермического пика на термограмме. Для обоих полимеров выше температуры этого перехода характерна обычная для смектической фазы А низкомолекулярных жидкких кристаллов [26] веерная текстура (рис. 2, а). При температуре, соответствующей началу перехода, на веерах появляются кольцевые полоски (рис. 2, б), при дальнейшем снижении температуры веера разрушаются (рис. 2, в). Рентгенограммы этих полимеров, полученные при температурах выше и ниже перехода, практически не различаются по характеру (диффузный рефлекс в больших углах и три малоугловых рефлекса), однако существенно различаются по значениям периодов повторяемости (табл. 2). Так, расстояние между боковыми группами полимера в низкомолекулярной смектической фазе уменьшается с 4,4 до 4,2 Å, в то время как толщина смектического слоя уменьшается от 44 до 39 Å для полимера 3 и с 45 до 40 Å для полимера 10. Подобные изменения можно объяснить, допустив, что этот переход соответствует переходу смектической фазы А (боковые группы перпендикулярны поверхности смектического слоя) в наклонную смектическую фазу С (S_C). По изменению величины d_1 может быть приблизительно определен угол наклона боковых групп относительно нормали к плоскости смектического слоя, который в данном случае составляет $\sim 30^\circ$.

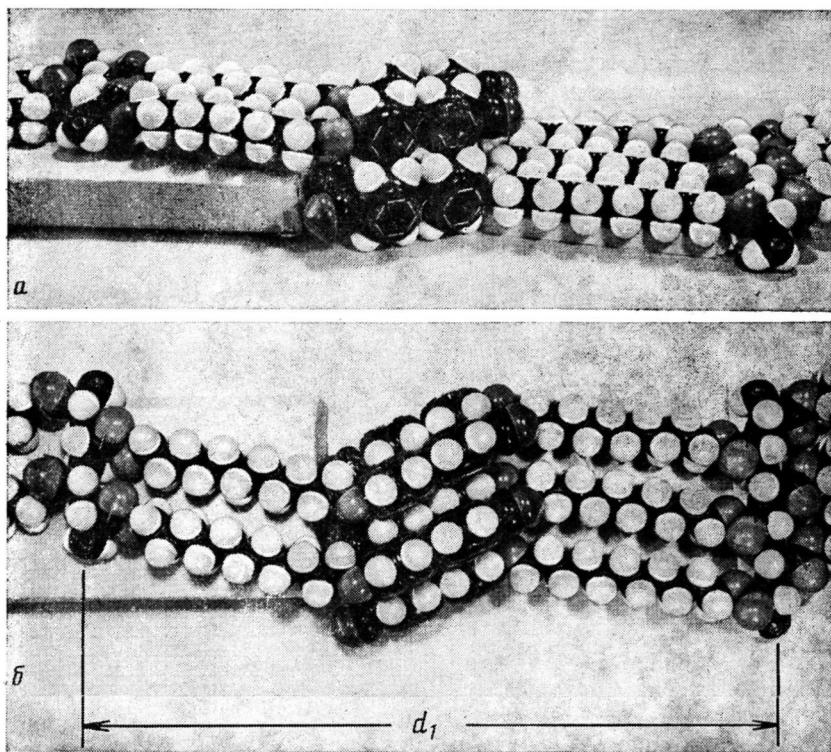


Рис. 5. Модель слоевой упаковки с периодом d_1 в SA-фазе полимера 3 (а и б – две проекции модели)

Более детальная информация о строении жидкокристаллических фаз исследованных полимеров была получена при анализе рентгенограмм ориентированных образцов.

Текстуррентгенограммы нематических полимеров 2 и 9 представлены на рис. 3. Ориентированные образцы в этом случае были получены при действии электрического поля [15]. При температурах на несколько градусов ниже $T_{\text{пр}}$ эти полимеры ориентируются гомеотропно (одноосная текстура, характеризующаяся отсутствием двулучепреломления вдоль оси), однако для полимеров 1 и 9 гомеотропную ориентацию не удается зафиксировать в стеклообразном состоянии: при охлаждении образцов в определенном температурном интервале наблюдается появление двулучепреломления [19]. Эта особенность ориентационного поведения находит отражение и в характере текстуррентгенограмм полимеров 1 и 9 (рис. 3, а): рефлексы на экваторе в больших углах рассеяния, отвечающие ориентационному упорядочению боковых групп полимера вдоль направления действия электрического поля, проявляются в виде широких, размытых дуг.

Для нематического полимера 2 гомеотропную текстуру, полученную в электрическом поле, удается зафиксировать в стеклообразном состоянии [15]. Форма рефлексов в больших углах (рис. 3, б) свидетельствует о большей упорядоченности структуры этого полимера в стеклообразном состоянии по сравнению с полимерами 1 и 9. На меридиане рентгенограммы полимера 2 появляются четкие малоугловые рефлексы, свидетельствующие о возникновении элементов смектического упорядочения. Существование областей смектического порядка (сивотактических групп) в нематической фазе открыто довольно давно [27] и свойственно многим классическим низкомолекулярным нематическим жидким кристаллам [28]. Низкомолекулярные циандифенилы также склонны к образованию сивотактического порядка в нематической фазе [28], что проявляется в появлении малоуглового рефлекса на текстуррентгенограммах.

Мезофаза полимера 2 также может быть отнесена к этому типу нематических жидкокристаллических фаз. Большее совершенство структуры полимера 2 (наличие наряду с основным слоевым рефлексом d_1 порядка отражения d_2 (табл. 2)) по сравнению с его низкомолекулярными аналогами связано, вероятно, с наличием основной цепи, роль которой как дополнительного фактора упорядочения возрастает в ориентированном состоянии жидкокристаллического полимера.

Перейдем к рассмотрению текстуррентгенограмм смектических полимеров. Для полиметакрилатов с $n=5, 6, 10, 11$, а также для более высокотемпературной смектической фазы полиакрилатов с $n=11$ наблюдали близкие по характеру расположения рефлексов рентгенограммы. Диффузные рефлексы в больших углах, отвечающие ориентационному упорядочению боковых групп, расположены на экваторе относительно оси текстуры (рис. 4, а), в то время как малоугловые слоевые рефлексы находятся строго на меридиане. Подобная картина рассеяния в совокупности с данными оптической микроскопии однозначно доказывает существование у этих полимеров S_A -фазы (рис. 4, б).

При охлаждении ориентированных в S_A -фазе пленок полиакриловых полимеров 3 и 10 характер текстуррентгенограмм в области малых углов рассеяния существенно меняется (рис. 4, в) при сохранении неизменной картины рассеяния в больших углах. Разделение малоугловых рефлексов d_1 и d_2 на две пары точек указывает на появление наклона смектических слоев относительно их положения в S_A -фазе на угол 35–40°. При этом направление боковых групп полимера вдоль оси текстуры не изменяется (рис. 4, г). Таким образом, низкотемпературная смектическая фаза полиакрилатов 3 и 10 действительно может быть отнесена к S_C -типу.

Значения периодов повторяемости, рассчитанные из текстуррентгенограмм, представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что численные значения рефлекса d_1 у ряда полимеров увеличиваются по сравнению с неориентированным состоянием. Так, например, у полимеров 6 и 8 значения d_1 изменяются от 41 до 44 Å, а у полимеров 10, 12 — от 44–45 до 48 Å, что, по-видимому, является следствием некоторого совершенствования структуры в процессе ориентации. В результате этого значения d_1 (и d_2) становятся одинаковыми для полиакрилатов и полиметакрилатов с одинаковыми боковыми группами, т. е. параметры смектического слоя перестают зависеть от характера основной цепи и определяются лишь длиной боковых групп полимера.

На всех текстуррентгенограммах смектических полимеров помимо рефлексов d_1 и d_2 присутствует также рефлекс d_3 , который как по форме (рис. 4, а), так и по значениям соответствующих ему межплоскостных расстояний не может быть объяснен исходя из предположения о смектическом слое с периодом d_1 . Для объяснения рефлексов, присущих на рентгенограммах, мы предполагаем существование двух различных типов смектических слоев, как это недавно было обнаружено и для ряда низкомолекулярных CN-содержащих жидких кристаллов [29].

На рис. 5 представлены модели основного типа смектического слоя с толщиной d_1 , образованного за счет перекрывания мезогенных групп соседних макромолекул. В этом случае достигается максимальное взаимодействие сильных диполей, индуцированных в мезогенных группах CN-заместителями. Предлагаемая модель хорошо согласуется с рассчитанными из рентгенограмм значениями d_1 и d_2 (табл. 2) для полимеров как с циандифенильными фрагментами, так и с более длинными азометиновыми мезогенными группами. Следует заметить, что, несмотря на наклонное положение каждого фрагмента бокового отвертвления (алифатической связи и мезогенной группы) по отношению к поверхности смектического слоя, боковая группа в целом сохраняет перпендикулярное положение к плоскости слоя, что не противоречит наблюдаемой для всех смектических полимеров S_A -фазе. Некоторый наклон мезогенных групп благоприятен с точки зрения энергии их взаимодействия, так как обеспечивает большее удаление друг от друга одноименных концов диполей соседних мезогенных групп одной макромолекулы.

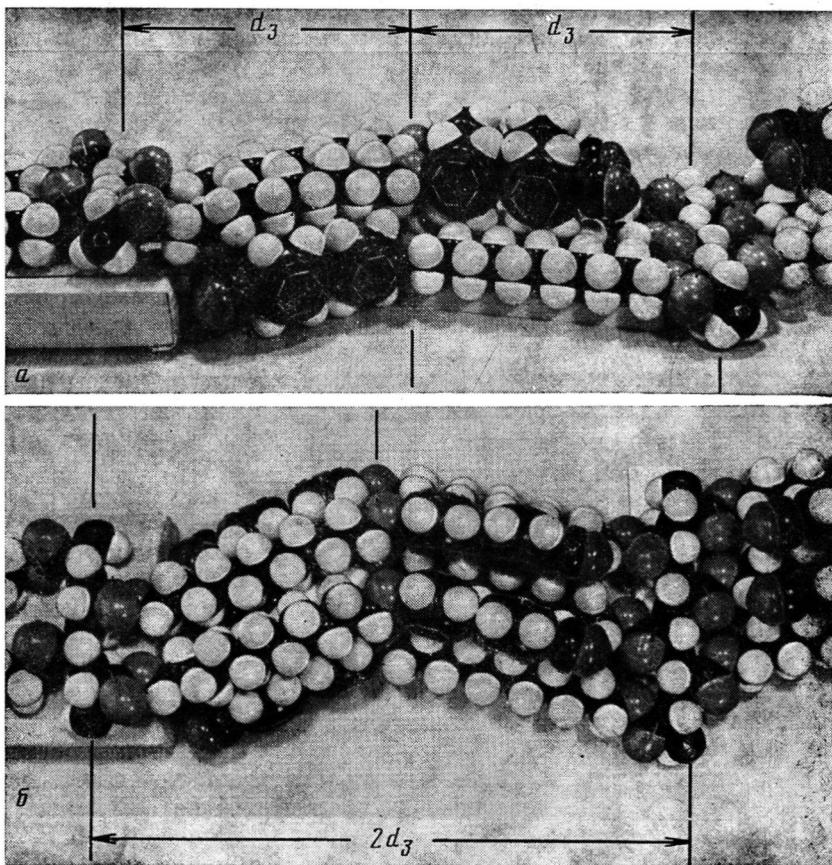


Рис. 6. Модель слоевой упаковки с периодом d_3 в фазе S_A полимера 3 (а, б – две проекции модели)

Вместе с тем в жидкокристаллической фазе, характеризующейся свободой вращения анизодиаметричных молекул вокруг длинной оси, алифатическая связующая группа может существовать не только в форме *транс*-зигзага, но и принимать другие конформации. Это, однако, не приводит к сколько-нибудь значительному изменению толщины смектического слоя, о чем свидетельствуют относительно узкие малоугловые рефлексы.

Как можно видеть на рис. 5, в предложенной выше структуре смектического слоя сильные диполь-дипольные взаимодействия определяют плотную упаковку мезогенных групп и довольно рыхлую упаковку алифатических участков. Стремлением к наиболее плотной упаковке молекул можно объяснить существование второй смектической структуры, модель которой представлена на рис. 6. Период повторяемости в такой структуре равен половине расстояния между основными цепями полимера из-за явно выраженного минимума электронной плотности в центре слоя между мезогенными группами соседних макромолекул, что соответствует проявляющемуся на рентгенограммах рефлексу d_3 . Значения d_3 , как следует из представленной на рис. 6 модели, не зависят от длины мезогенной группы и практически одинаковы (табл. 2) как для полимеров 3, 6, 8, 10 и 12 с $n=10-11$ ($15,7-16,5 \text{ \AA}$), так и для полимеров 2, 5 с $n=5$ ($12,0 \text{ \AA}$). Для полимера 11, обладающего более длинной по сравнению с полимерами 2 и 5 мезогенной группой, образование такой структуры стерически затруднено, что приводит к значительному ослаблению интенсивности рефлекса d_3 .

Как видно на рис. 6, в данной структуре расстояние между соседними макромолекулами, не связанными столь сильно, как в предыдущей структуре, взаимодействиями дипольных мезогенных групп, может изменяться

в некоторых пределах, что находит свое отражение в диффузном характере рефлекса d_3 .

Переход полиакрилатов 3 и 10 из фазы S_A в фазу S_C не затрагивает эту плотную упаковку (значение d_3 при переходе практически не меняется), однако существенно изменяет структуру с периодом d_1 . Согласованный сдвиг боковых групп полимера друг относительно друга, приводящий к наклону смектических слоев (рис. 4, г), вызван, по-видимому, тенденцией к уплотнению при низких температурах этой сравнительно рыхлой упаковки.

Таким образом, проведенное изучение ряда полиакрилатов и полиметакрилатов с циансодержащими мезогенными группами позволило на одном классе соединений проследить переход от нематической к смектическим формам мезофазы, выявить роль молекулярного строения и прежде всего природы основной цепи и длины алифатической связующей группы на тип образуемой мезофазы. На основании рентгенографических данных проведена идентификация смектических фаз и предложены молекулярные модели каждой фазы, что, несомненно, окажется полезным при дальнейшем изучении этих перспективных жидкокристаллических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимеров. М.: Наука, 1981.
3. De Vries A. A. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 63, № 2, p. 215.
4. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
5. Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Kharitonov A. V., Platé N. A. In: Advances in Liquid Crystal Research and Application / Ed. Bata L. Oxford – Budapest: Pergamon Press – Akad. Kiadó, 1980, v. 2, p. 899.
6. Blumstein A., Osada Y., Clough S. B., Hsu E. C., Blumstein R. B. In: Mesomorphic Order in Polymers / Ed. Blumstein A. Washington: Amer. Chem. Soc., 1978, p. 56.
7. Shibaev V. P., Moiseenko V. M., Freidzon Ya. S., Platé N. A. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 2, p. 277.
8. Grebeleva V. S., Khodzhaeva V. L., Shishkina M. V., Sitnov A. A., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I. In: Advances in Liquid Crystal Research and Application / Ed. Bata L. Oxford – Budapest: Pergamon Press – Akad. Kiadó, 1980, v. 2, p. 959.
9. Wendorff J. H., Finkelmann H., Ringsdorf H. In: Mesomorphic Order in Polymers / Ed. Blumstein A. Washington: Amer. Chem. Soc., 1978, p. 12.
10. Tal'roze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. In: Advances in Liquid Crystal Research and Application / Ed. Bata L. Oxford – Budapest: Pergamon Press – Akad. Kiadó, 1980, v. 2, p. 915.
11. Tal'roze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1982, v. 80, № 1–4, p. 211.
12. Dubois J. C., Laveno J. C., Zann A. In: Mesomorphic Order in Polymers / Ed. Blumstein A. Washington: Amer. Chem. Soc., 1978, p. 86.
13. Finkelmann H., Naegele D., Ringsdorf H. Macromolec. Chem., 1979, v. 180, p. 803.
14. Hsu E., Blumstein A. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 3, p. 129.
15. Шибаев В. П., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1147.
16. Костромин С. Г., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 185.
17. Синицын В. В., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 213.
18. Tal'roze R. V., Kostromin S. G., Shibaev V. P., Platé N. A., Kresse H., Sauer K., Demus D. Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1981, v. 2, p. 305.
19. Тальрозе Р. В., Костромин С. Г., Синицын В. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 215.
20. Shibaev V. P., Kostromin S. G., Platé N. A. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 5, p. 651.
21. Platé N. A., Shibaev V. P. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1974, v. 8, p. 117.
22. Gray G. W. In: The Molecular Physics of Liquid Crystals / Ed. Luckhurst G. R., Gray G. W. L.: Acad. Press, 1979, p. 23.
23. Lydon J. E., Coakley A. J. phys., 1975, v. 36, № C1, p. 45.
24. Leadbetter A. J., Frost J. C., Gaughan S. P., Gray G. W., Mosley A. J. phys., 1979, v. 40, № 4, p. 375.
25. Kostromin S. G., Sinitzyn V. V., Tal'roze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 10, p. 812.

26. Demus D., Richter L. *Textures of Liquid Crystals*. Leipzig: VEB Deutcher Verlag, 1980, p. 73.
27. De Vries A. A. *Molec. Cryst. Liquid Cryst.*, 1970, v. 10, № 1-4, p. 219.
28. Leadbetter A. J., Richardson R. M., Colling C. N. *J. phys.*, 1975, v. 36, № C1, p. 37.
29. Hardouin F., Levelut A. M., Sigaud G. *J. phys.*, 1981, v. 42, N 1, p. 71.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.VII.1982

THE STRUCTURE OF THERMOTROPIC LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERS WITH CYAN-CONTAINING MESOGENIC GROUPS

**Kostromin S. G., Sinitzyn V. V., Tal'rose R. V.,
Shibaev V. P.**

S u m m a r y

The results of X-ray studies of the structure of liquid-crystalline polyacrylates and polymethacrylates containing cyan-substituted aromatic azomethine and cyandiphenyl mesogenic groups within the side branches are presented. It has been established that these polymers form liquid-crystalline phases of nematic, smectic A and smectic C types. Relying on the analysis of texture X-ray patterns, the molecular models for liquid-crystalline phase structures are suggested.