

УДК 532.783

С. М. Пестов, В. А. Молочко

**ПРИМЕСИ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ И НАДЕЖНОСТЬ
ДИСПЛЕЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**IMPURITIES IN LIQUID CRYSTALS AND RELIABILITY
OF DISPLAY MATERIALS**

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии
119571 Москва, пр. Вернадского, 86. E-mail: pestovsm@yandex.ru

В статье обобщены результаты исследования влияния суммарного содержания и состава примесей на свойства жидких кристаллов и материалов на их основе. Рассмотрены методы определения содержания примесей мезогенов. Акцент сделан на работы, проведенные авторами.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, материалы для ЖК-дисплеев, примеси, очистка.

This article is devoted to the current state of impurities problem in liquid crystals. It reviews the influence of impurities content on properties of liquid crystals (LC) and materials containing LC. Methods of the impurities determination for mesogens are discussed. The main focus is made on the works, carried out by the authors.

Keywords: liquid crystals, materials for LCD, impurities, purification.

Набор свойств, определяющих область применения каждого жидкокристаллического материала (ЖКМ) для дисплейных технологий, обеспечивается постоянством его состава. Соблюдение постоянства состава в технологии жидких кристаллов (ЖК) и ЖКМ – непростая комплексная задача. В неё входят:

- соблюдение рецептуры при составлении материала;
- обеспечение постоянного и низкого содержания примесей в компонентах;
- обеспечение условий, исключающих изменение состава, образование или попадание примесей во время приготовления, хранения и использования индивидуального ЖК или материала.

Первая часть задачи имеет очевидное решение, однако это решение отнюдь не означает, что все партии данного жидкокристаллического материала будут иметь один и тот же состав, а дисплеи, содержащие этот материал, будут надёжно работать. Каждый компонент ЖКМ есть многокомпонентная система, которая состоит из основного вещества и $(n - 1)$ примесей. И число, и количественное содержание примесей на практике не являются постоянными. При широком ассортименте ЖК-реактивов объёмы производства отдельных наименований весьма невелики. Поскольку рабочим телом в устройствах отображения информации, является тонкий слой мезофазы толщиной 5 – 20 мкм, то несмотря на миллиардные объёмы выпуска ЖК-индикаторов и дисплеев,

производство ЖКМ относится к области малотоннажной химии. Мировое годовое производство всех мезоморфных соединений достигло лишь 60 т. в 2000 г., причем только 4 мезогена были синтезированы в количестве, превышающем 1 тонну [1]. До 90 % индивидуальных ЖК-реактивов (627 из 715 в 1997 г. [2]) выпускались промышленностью в объемах до 100 кг /год. Поэтому в производство с небольшими доработками внедрялись лабораторные методики, при этом масштабирование, естественно, снижало качество продукции. По-видимому, в технологии получения ЖК распространено явление, типичное для производства заказных органических реактивов: разработки ведутся без физико-химического обоснования параметров большинства стадий синтеза и очистки. В известных нам разработках по получению ЖК не видно научно обоснованных попыток продвижения по пути оптимизации одновременно выхода и качества продукта. В процессе синтеза содержание примесей почти не контролируется. На стадии выделения и очистки конечного продукта, как правило, используются методы массовой кристаллизации с эмпирическим подбором как растворителя, так и параметров процесса. При этом качество продукта «подгоняется» к заданным величинам температур фазовых переходов и удельного сопротивления путём многократного повторения операций очистки, что неизбежно ведет к резкому снижению выхода. Следствие этого – высокие цены на реактивы и материалы из-за больших потерь при многократной кристаллизации, а также возможные колебания качества от партии к партии.

Промышленный выпуск жидкокристаллических реактивов и материалов осуществляется с 1904 г. [3] в обширном ассортименте, однако информация о примесном составе ЖК и ЖКМ практически отсутствует. Изучение литературы показывает, что исследования в этом направлении почти не ведутся, а информация, имеющаяся у фирм-производителей, не публикуется. Например, в рекламных сообщениях фирмы Merck [4], есть упоминание о применении метода ВЭЖХ, но результаты анализа не приводятся. Можно лишь уяснить, что чистота ЖК, выпускаемых фирмой, по данным ГЖХ, жидкостной хроматографии и ДСК, более 99,7 %, а содержание примеси воды (метод Фишера) менее 0,1 %. Такая ситуация отнюдь не способствует повышению качества реактивов и материалов и снижению их себестоимости, т. к. не выполняется один из основных этапов в разработке технологии реактивов и высокочистых веществ – выявление качественного и количественного содержания примесей и изучение их распределения при используемых методах выделения и очистки. Необходимо отметить, что отсутствие высокочистых ЖК ставит под сомнение многие результаты измерений свойств, чувствительных к примесям. Среди них такие, как температуры и энтальпии мезоморфных переходов и электрическая проводимость. В этом можно убедиться по существенному разбросу данных у различных авторов [5 – 8]. Ещё более яркие примеры влияния примесей на свойства жидких кристаллов – это зависимость энтальпии просветления от содержания основного вещества в N-(*n*-этоксипензилиден)-*n*'-бутил-анилине [9]: 98 мол. % – 372, 99 мол. % – 440, 99,7 мол. % – 585 Дж/моль, а также исчезновение эффекта динамического рассеяния у очищенных азометинов и азо-соединений [10].

В этих условиях целесообразно рассмотреть предположения о природе примесей в ЖК и их влияние на свойства реактивов и материалов, основываясь на общих подходах, применяемых в технологии химических реактивов [11].

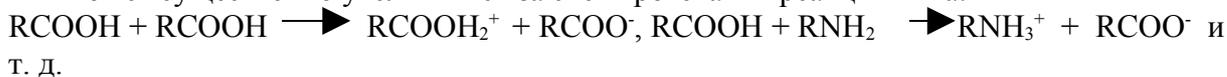
Выделим две группы примесей:

1. Генетические, т. е. попадающие в ЖК в процессе получения.
2. Вносимые и образующиеся при фасовке и хранении, а также в процессе приготовления, хранения и использования ЖКМ.

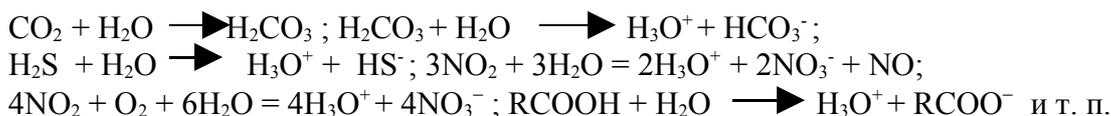
Анализ способов получения жидких кристаллов (см. напр., [12 – 14]) и соответствующих производственных методик позволяет заключить, что в ЖК реактивах может содержаться большой набор макро- и микропримесей. Среди них – изомеры по положению заместителей, не полностью удалённые остатки полупродуктов, микропримеси катализаторов, сорбентов, растворителей, воды, а также микропримеси из материала аппаратуры. Например, в сложных эфирах следует ожидать присутствия примесей кислот и микропримесей солей этих кислот и воды; в цианзамещённых производных кроме указанных примесей возможно присутствие амидов, аминов, микропримесей галогенидов, комплексных соединений с жидкокристаллическими лигандами.

К второй группе примесей можно отнести соединения элементов с высоким кларком, попадающие в ЖК и ЖКМ. В эту группу входят O_2 и CO_2 , а также содержащиеся в атмосфере с концентрацией порядка n мг/м³ NH_3 , NO_2 , H_2S , SO_2 и континентальные аэрозоли (оксиды, силикаты, нитраты, сульфаты, хлориды) [11].

Для жидких кристаллов, находящих применение в дисплейных материалах, важно в первую очередь иметь представление о примесях, увеличивающих электрическую проводимость ЖКМ. Применение материалов основано на полевых эффектах и вследствие высокой напряжённости электрического поля в устройствах – на уровне 10^3 – 10^4 В/см – возможна электрохимическая деградация материала вследствие взаимодействия с примесями. Проводящими примесями в жидких кристаллах могут быть ионные микропримеси, в т. ч. соли органических кислот, а также ониевые соли, которые могут образоваться в результате взаимодействия примесей аминов с примесями кислот. Более обширна группа примесей – нейтральных протолитов, которые могут подвергаться автопротолизу в жидкокристаллическом растворе. При совместном присутствии примесей с выраженной кислотной и основной функцией, а также при наличии микропримеси воды, проводимость ЖК может существенно увеличиться за счёт протекания реакций типа:



Жидкокристаллический раствор или расплавленный ЖК легко поглощает примеси из атмосферы. При этом носителями заряда могут быть продукты многочисленных протолитических реакций, проходящих как между внесёнными, так и с генетическими примесями, например



Протолитическую природу проводящих примесей подтверждают исследования поведения носителей заряда в нескольких ЖК (см. напр., [15, 16]). Из данных последней работы легко вычислить равновесную концентрацию продуктов протолиза в *n*-гептилокси-*n'*-цианбифениле (измерения были проведены при температуре на 20° выше температуры просветления [16]). Она составляла около $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л и возросла почти в 300 раз после контакта этого ЖК с водой в течение 1 суток. Исследование влияния условий хранения на ЖКМ также косвенно подтверждает протолитическую природу проводящих примесей, попавших из атмосферы. Так, измерение электрической проводимости материала ЖК-1282 при 25° показало, что проводимость:

- увеличивается с $5 \cdot 10^{-11}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ См/см при хранении в течение 4 часов в открытой таре;

- увеличивается за 0,5 сут. до $8 \cdot 10^{-10}$ См/см при выдерживании в атмосфере влажного азота;
- почти не изменяется при хранении 1 суток в атмосфере сухого CO_2 ;
- увеличивается за 1 сутки до $9 \cdot 10^{-8}$ См/см при выдерживании над водой в атмосфере CO_2 (по-видимому, вследствие протолиза H_2CO_3).

Выявилось также, что это ЖКМ чувствителен к воздействию света. Хранение в запаянной на воздухе ампуле на свету в течение 15 суток привело к увеличению проводимости до $1 \cdot 10^{-8}$ См/см.

При хранении ЖКМ и заполнении ЖК-экранов больших размеров следует принимать во внимание присутствие в ЖКМ более летучих компонентов по сравнению с основными компонентами смеси (например, немезоморфных добавок для снижения вязкости). Так, в ряд смесей фирмы «Мерк» (например, ZLI-3225, ZLI-1957), состоящих из цианопроизводных фенилциклогексанов, входит *n*-пропилфенил-*n'*-этилциклогексан (РСН-32) [17]. Поскольку у РСН-32 давление насыщенных паров на 2 – 3 порядка выше, чем у остальных компонентов (см., [18]), то он будет испаряться в первую очередь. В результате после заполнения ЖК-экрана под вакуумом, быстрое действие срабатывания электрооптических эффектов может ухудшаться из-за увеличения вязкости.

Данные по идентификации примесей в ЖК имеются в незначительном числе публикаций (напр., [19 – 29]). По-видимому, первая из таковых – работа Соркина и Дэнни [22], где методом жидкостной хроматографии проводился анализ продуктов взаимодействия в смесях азометинов в присутствии следов воды. Там же было показано (метод Фишера) наличие воды на уровне 10^{-3} – 10^{-4} % в тщательно обезгаженных ЖК. Эта примесь, вероятно, может довольно прочно удерживаться молекулами жидких кристаллов, особенно содержащими концевые атомы с высокой электроотрицательностью. Так, установлено, что микропримесь воды в *n*-октил-*n'*-цианбифениле образует за счёт Н-связей с CN-заместителем комплексы $\text{R-CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{R-CN} \cdots \text{HOH} \cdots \text{NC-R}$ [24]. Сведения о качественном и количественном содержании примесей в жидкокристаллической смеси алкил- и алкилоксицианбифенилов имеются в работах В. П. Севостьянова с соавт. [25, 26]. В частности, методом ИК-спектроскопии было показано, что в таких смесях возможна идентификация окси- и аминзамещенных производных цианбифенила, а также их количественное определение на уровне 0,8 %. Исследование проведено на «хроматографически очищенной смеси»^{*)}, в которую вводили до 2 % добавок из предполагаемых примесей. К сожалению, авторы лишь констатировали наличие указанных и некоторых других примесей в реальном ЖКМ, но не привели результатов конкретного количественного определения.

Имеется, вероятно, единственная работа, содержащая информацию о неорганических примесях в жидком кристалле [28]. Спектральным анализом показано, что в *N*-(*n*-метоксибензилиден)-*n'*-бутиланилине квалификации «чда» содержится $5 \cdot 10^{-4}$ % бора и кремния, $5 \cdot 10^{-5}$ % свинца, $2 \cdot 10^{-5}$ % магния и железа. При этом автор полагает, что источником примесей в анализируемых образцах могли быть частицы стекла, попавшие в ЖК при вскрытии ампулы. На наш взгляд, это маловероятно, т. к. содержание натрия и калия в образцах было менее $1 \cdot 10^{-5}$ %, а не того же порядка, что для бора и кремния (в соответствии с составом боросиликатного стекла).

Исследование примесного состава ЖК – достаточно сложная задача. Затруднения имеются уже при выборе методов анализа. Содержание примесей, как показано

^{*)} Авторы не обратили внимания на то, что после хроматографической очистки смесь должна была существенно изменить состав!

выше, на уровне единиц и долей процента, т. е. вблизи предела количественной оценки методом ИК-спектроскопии. Вещества нелетучи, что позволяет использовать метод ГЖХ лишь в исключительных случаях. Так, сочетанием ДТА и ГЖХ установлено, что в различных партиях *n*-пентил-*n'*-цианбифенила квалификации «чда» (Харьковский завод химреактивов) находится до 8 примесей с суммарным содержанием от 1,8 до 2,8 мол. % [23]. По-видимому, единственным методом, который здесь перспективен, является ВЭЖХ. При использовании этого метода, как показывает практика, наибольшие затруднения имеют место при подборе элюента для хорошего разделения сигналов основного вещества и примесей [30 – 32]*. Так, при анализе ароматических сложных эфиров хорошего разделения сигналов удалось добиться, используя смесь полярного и неполярного растворителей (гексан + диоксан). В каждом из объектов было обнаружено от 1 до 2 примесей (в сумме 1 – 3 %) [32]. Результаты исследования различных партий ЖК квалификации «чда» приведены в табл. 1. Интересно, что параллельное исследование пробы из партии *n*-пентилокси-*n'*-цианбифенила позволило обнаружить в нём примеси пропилокси- и бутилокси-гомологов – на уровне соответственно 3 и 2 мол. % [31]. В отсутствие систематических исследований в области анализа жидких кристаллов, для оценки их чистоты применяют интегральные методы, где используются, как правило, результаты теплофизических измерений. Для определения суммарного содержания примесей широко применяют метод ДСК (см. напр., [4, 33 – 38]) или метод криометрии [12, 19, 39 – 44]. В отличие от [45] при исследовании ЖК целесообразно использование метода кривых нагревания. Воспроизводимость в диапазоне x_2 от 0,5 до 5 мол. % не хуже 20 – 30 % от определяемой величины (7 – 10 измерений, надежность 0,95) [12, 31]. Оценка достоверности результатов в сравнении с методом ГЖХ для образца *n*-пентил-*n'*-цианбифенила [23] дала результат: криометрия – $2,6 \pm 0,5$, ГЖХ – 2,4 мол. %.

Таблица 1

Содержание примесей в жидких кристаллах [30, 31]

Жидкий кристалл	№ партии	Элюент	Число примесей	Суммарное содержание, мол. %
$C_4H_9O-C_6H_4-C_6H_4-CN$	1	Изо-пропанол	3	0,3
	2		1	0,1
	1	1,4-диоксан	3	9,0
	2		4	3,6
$C_5H_{11}O-C_6H_4-C_6H_4-CN$	3	Изо-пропанол	3	5,9
	3	1,4-диоксан	4	9,2

Таблица 2 содержит результаты исследования некоторых промышленных образцов ЖК (по некоторым наименованиям – из разных партий).

Следует отметить, что при всей привлекательности ДСК и криометрии, оба метода отнюдь не всегда дают надёжную информацию о содержании примесей. Во-первых, при расчёте используется предположение, что система ЖК – примесь-эвтек-тическая и с полным отсутствием растворимости примесей в твёрдом ЖК и жидкокристал-

* Анализ проводили на хроматографе «Laboratori Pristroje» с УФ-детектором, цифровым мультиметром с интерфейсом и ПЭВМ, сорбент Separon SGX-CN или SGX-C18.

лический расплав – идеальный, в котором примеси понижают температуру плавления. Такое сочетание в системах с жидкими кристаллами не всегда осуществимо. Во-вторых, примеси промежуточных продуктов синтеза часто существенно более высокоплавки, чем исследуемое вещество. В такой ситуации примеси образуют с ЖК-системы с вырожденной эвтектикой e ($x_2 < 1$ мол. %), и результаты исследования образцов с $x_2 > x_e$, будут давать погрешность 100 – 300 %.

Таблица 2

Суммарное содержание примесей (x_2 , мол. %) в ЖК-реактивах

Вещество	t^{KN} , °C (конец)	x_2	Вещество	t^{KN} , °C (конец)	x_2
C ₄ H ₉ -Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	30,2	1,6	C ₄ H ₉ OCOO-Ph-COO-Ph-OC ₂ H ₅	64,3	3,0
	29,0	2,0		64,0	3,8
	28,9	2,4		63,5	5,3
C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-C ₄ H ₉	49,5	2,0	C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-OC ₄ H ₉	62,0	1,0
	49,9	1,0		62,8	0,4
C ₄ H ₉ OCOO-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	43,0	3,5	CH ₃ O-Ph-COO-Ph-C ₅ H ₁₁	28,6	2,0
	42,5	4,2	C ₅ H ₁₁ COOPhCOOPhOC ₂ H ₅	64,8	3,3
	42,0	5,2	C ₅ H ₁₁ COOPhCOOPhOC ₆ H ₁₃	48,8	4,0
C ₅ H ₁₁ COO-PhN=NPh-C ₂ H ₅	40,2	1,5	C ₂ H ₅ COO-PhN=NPh-C ₄ H ₉	47,1	1,2
C ₆ H ₁₃ COO-PhN=NPh-C ₂ H ₅	46,2	2,0	C ₆ H ₁₃ COO-PhN=NPhOC ₂ H ₅	66,3	1,6
C ₃ H ₇ -Cy-Ph-CN	42,8	1,7	C ₅ H ₁₁ -Cy-Ph-CN	30,0	1,8
C ₅ H ₁₁ -Ph-Ph-CN	22,2	2,0	C ₅ H ₁₁ O-Ph-Ph-CN	47,5	1,5
	22,0	2,6		52,0	4,6

Ph = *n*-C₆H₄, Cy = *n*-C₆H₁₀

Выводы:

1. Отечественные жидкокристаллические реактивы содержат большое количество неконтролируемых примесей, причем состав может варьироваться в зависимости от выпускаемой партии. В связи с этим необходимо продолжить работы по оптимизации схем получения, а также в области аналитической химии жидкокристаллических реактивов.
2. При разработке жидкокристаллических материалов следует обращать внимание на чистоту индивидуальных компонентов и условия хранения и эксплуатации.

Список литературы

1. Becker W., Simon-Hettich B., Hoenicke P. // Vortrag beim Bayerischen Landesamt fuer Umweltschutz. 25.09.2001. Merck. 12 p.
2. Takatsu H., Ohnishi H., Kobayashi K. et.al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 364. P. 171 – 186.
3. 100 years of liquid crystals at Merck. The history of the future. Darmstadt: Merck, 2004. 86 p.
4. Liquid Crystals. Measurement of the physical properties. Licrystal. Darmstadt: Merck,

1986. 7 p.
5. *Beguín A., Dubois J. C., Le Barny P. et.al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. Vol. 115. P. 1 – 325.
 6. *Vill V.* LiqCryst. 4.7: Database of liquid crystalline compounds. Hamburg: LCI Publisher, 2008.
 7. *Pestov S., Vill V.* // Springer Handbook of condensed matter and materials data / Ed. W. Martienssen. Berlin: Springer, 2005. P. 941 – 977.
 8. *Pestov S.* Physical properties of liquid crystals / Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Berlin: Springer, 2003. Vol. VIII/5A. 492 p.
 9. *Sandrock K., Kamphausen M., Schneider G. M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1978. Vol. 45. P. 257 – 265.
 10. *Арутюнян Г. Г., Казарян С. Г., Авакян О. В., Почикян А. Х.* // ЖФХ. 1979. Т. 53. № 11. С. 2972 – 2974.
 11. *Степин Б. Д., Горшечин И. Г., Блюм Г. З. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. М.: Химия, 1969. 480 с.
 12. *Молочко В. А., Курдюмов Г. М.* // Жидкие кристаллы / Под ред. С. И. Жданова. М.: Химия, 1979. С. 113 – 159.
 13. *Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
 14. *Ковшов Е. И., Блинов Л. М., Титов В. В.* // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 5. С. 753 – 798.
 15. *Гриценко Н. И., Гуленко И. Н., Мошель Н. В.* // Изв. вузов. Сер. физ. 1989. Т. 32. Вып. 7. С. 9 – 12.
 16. *Гриценко Н. И., Рогоза А. В., Грубинко В. В.* // Укр. физ. ж. 1987. Т. 32. № 6. С. 880 – 885.
 17. Каталог фирмы «Мерк»: Liquid crystals. Licristal. Liquid crystal mixtures for electro-optic displays. Darmstadt: Merck, 1994. 26 p.
 18. *Пестов С. М., Климова Э. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 115 – 119.
 19. *Молочко В. А., Крынкина С. В., Черная З. А., Лидин Р. А.* // Высокочистые вещества. 1987. № 5. С. 141 – 144.
 20. *Молочко В. А., Черная З. А., Крынкина С. В., Лидин Р. А.* // Тез. докл. 8 Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький, 1988. Ч. 2. С. 41 – 42.
 21. *Пестов С. М., Молочко В. А., Черная З. А.* // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 119 – 121.
 22. *Sorkin H., Denny A.* // RCA Rev. 1973. Vol. 34. № 2. P. 308 – 328.
 23. *Молочко В. А., Черкашина Р. М.* // Тез. докл. 6 Всес. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. 1. С. 19.
 24. *Kitura N., Umetura J., Hayashi S., Takenaka T.* // J. Mol. Struct. 1984. Vol. 116. № 1/2. P. 153 – 164.
 25. *Кожевников В. Б., Рейтер А. В., Севостьянов В. П.* // ЖАХ. 1980. Т. 35. № 10. С. 2037 – 2039.
 26. *Татаринев С. И., Севостьянов В. П., Хачатрян В. Р.* // ЖАХ. 1983. Т. 38. № 6. С. 1092 – 1096.
 27. *Древко Б. И., Рейтер А. В., Севостьянов В. П.* // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. № 3. С. 19 – 20.
 28. *Рубцов А. Е.* // Тез. докл. 6 Всес. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое ис-

- пользование». Чернигов, 1988. Т. 4. С. 519.
29. *Molochko V. A., Puchkov O. N.* // Abstr. 15 Int. Liq. Cryst. Conf. Budapest, 1994. P. 237.
 30. *Puchkov O. N., Molochko V. A., Pestov S. M.* // Abstr. Int. Congress Anal. Chem. Moscow, 1997. Vol. 2. O-32.
 31. *Молочко В. А., Пестов С. М., Попонова Р. В. и др.* // Высокочистые вещества. 1992. № 5/6. С. 181 – 186.
 32. *Молочко В. А., Пучков О. Н., Нестеров В. А., Нестерова Ю. Л.* // Abstr. 4 Int. Meeting on Lyotropic Liq. Cryst. Ivanovo: ISU, 2000. С. 90.
 33. *Margerum J. D., Lackner A. M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 76. № 3/4. P. 211 – 230.
 34. *Hsu E. C.-H., Johnson J. F.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. Vol. 20. № 2. P. 177 – 190.
 35. *Smith G. W.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1975. Vol. 30. № 1/2. P. 101 – 107.
 36. *Steinstraesser R., Pohl L.* // Z. Naturforsch. 1971. Bd. 26. № 2. S. 87 – 91.
 37. *Cox R. J., Barrall E. M., Doelman A.* // Anal. Calorimetry. 1977. Vol. 4. P. 37 – 50.
 38. *Haase W., Pendzialek R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 97. P. 209 – 211.
 39. *Siklos L., Szabon J.* // Adv. Liq. Cryst. Res. Appl. / Ed. L. Bata. Budapest, 1980. Vol. 1. P. 237 – 248.
 40. *Haberfeld J. L., Hsu E. S., Johnson J. F.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. Vol. 24. P. 1 – 5.
 41. *Neumann A. W., Klementowski J. J.* // J. Therm. Anal. 1974. Vol. 6. P. 67 – 77.
 42. *Черная З. А., Молочко В. А., Орлова Т. Н., Лидин Р. А.* О чистоте жидких кристаллов. М.: МИТХТ, 1985. 7 с. Деп. ОНИИТЭХим. № 224-хп-86.
 43. *Аникин А. Г., Дугачева Г. М.* Определение чистоты органических веществ. М.: МГУ, 1973. 136 с.
 44. *Зайцева М. Г., Молочко В. А., Орлова Т. Н.* // Тез. докл. 5 конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983. Т. 2. Ч. 1. С. 57 – 58.
 45. *Александров Ю. И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. 315 с.

Поступила в редакцию 21.04.2009 г.

S.M. Pestov, V.A. Molochko

Department of Inorganic Chemistry. Moscow State Academy of Fine Chemical Technology.
Russia, Moscow, 119571, Vernadsky pr., 86. МИТХТ

