

УДК 547.245

В. Г. Мазаева, Л. Б. Скворцова, С. Н. Нацюк, Т. И. Шулятьева, **М. Б. Лотарев**

**УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ ДИАЛКИЛДИХЛОРСИЛАНОВ И РАЗДЕЛЕНИЯ ИХ ГИДРОЛИЗАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОРИЕНТАНТОВ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Государственный научно-исследовательский институт химии  
и технологии элементоорганических соединений,  
шоссе Энтузиастов, д. 38, 105118 Москва, Россия. E-mail: vera0710@yandex.ru

*Методом газожидкостной хроматографии исследован состав продуктов гидролитической конденсации диалкилдихлорсиланов (метилэтилдихлорсилана и диэтилдихлорсилана), получаемых в различных реакционных средах. Найдены оптимальные условия для получения циклических и линейных олигомеров с концевыми гидроксигруппами заданной длины цепи. Выделенные кремнийорганические соединения испытаны в качестве ориентантов жидких кристаллов.*

**Ключевые слова:** гидролитическая конденсация, диалкилдихлорсиланы, состав гидролизатов, диалкилциклосилоксаны, линейные олигомеры с концевыми гидроксигруппами, ориентанты жидких кристаллов.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.38

V. G. Mazaeva, L. B. Skvortsova, S. N. Natsyuk, T. I. Shulyat'eva, **M. B. Lotarev**

**CONDITIONS OF THE HYDROLYTIC CONDENSATION REACTION  
OF DIALKYL DICHLOROSILANES AND SEPARATION OF DIALKYL HYDROLYSATES  
IN THE PREPARATION OF ORGANOSILICONE ORIENTANTS FOR LIQUID CRYSTALS**

State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
38 Highway Enthusiasts, Moscow, 105118, Russia. E-mail: vera0710@yandex.ru

*Composition of hydrolytic condensation products of dialkylchlorosilanes (methylethyldichlorosilane and diethyldichlorosilane) obtained in various reaction media was investigated by the method of gas liquid chromatography. The optimal conditions for the preparation of cyclic and linear oligomers with terminal hydroxy groups of the given chain length were found. The isolated organosilicon compounds were tested as orientant for liquid crystals.*

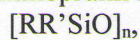
**Key words:** hydrolytic condensation, dialkyldichlorosilanes, composition of hydrolysates, dialkylcyclodioxanes, linear oligomers with terminal hydroxy groups, orientants for liquid crystals.



## Введение

Кремнийорганические соединения (КОС) и пленки на их основе являются перспективными материалами для ориентации жидких кристаллов (ЖК) благодаря своим механическим и эксплуатационным свойствам и сравнительно низкой температуре нанесения пленки [1, 2]. Влияние молекулярной структуры КОС, синтезированных разными методами, на их способность ориентировать ЖК описано в [3–7]. В [8] предложена концепция молекулярного микрорельефа с использованием линейных диалкилсилоксанов с концевыми гидроксигруппами для изучения управления ориентацией ЖК.

Задачей настоящего исследования было выявление оптимальных условий получения циклических и линейных диалкилсилоксанов с концевыми гидроксигруппами для изучения зависимости ориентации жидких кристаллов от строения длины силоксановой цепи и заместителей у атома кремния. Предполагалось получить с максимальным выходом и выделить с высокой степенью чистоты (более 97 %) следующие кремнийорганические соединения:



## Экспериментальная часть

Гидролитическую конденсацию диэтилдихлорсилана (ДЭДХС) и метилэтилдихлорсилана (МЭДХС) проводили в четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. Реакционную колбу в процессе реакции в случае необходимости (при гидролитической конденсации в присутствии диэтилового эфира, едкого калия, хлористого кальция) охлаждали на водяной бане с добавлением льда. Из капельной воронки прикапывали диалкилдихлорсилан (ДАДХС) в гидролизующую среду с такой скоростью, чтобы заданная температура проведения реакции поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Полученное гидролизное масло промывали водой до нейтральной реакции и сушили над прокаленным хлористым кальцием. Далее в органической фазе определяли содержание хроматографируемых продуктов, а в водной – содержание

хлористого водорода.

Количественный состав продуктов гидролитической конденсации ДЭДХС определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием калибровки по эталонным образцам гексаэтилциклотрисилоксана и октаэтилциклотетрасилоксана. Определение проводили на хроматографе ЛХМ-80 в режиме программирования. Хроматографическая колонка 2000x3 мм заполнена адсорбентом хроматон-N-AW-DMCS зернением 0,250–0,315 мм с нанесенной неподвижной фазой 5 % SE-30; детектор по теплопроводности. Газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 60 мл/мин. Интервал температур программирования на колонке от 100 °C до 300 °C, скорость программированного нагрева термостата колонок 16 °C/мин.

Количественный состав продуктов гидролиза МЭДХС определяли методом ГЖХ с использованием калибровки по эталонным образцам триметилтриэтилцикло- и тетраметилтетраэтилциклотетрасилоксана. Определение проводили на хроматографе ЛХМ-80 в режиме программирования. Хроматографическая колонка 2000x3 мм заполнена адсорбентом «хроматон-N-AW-DMCS» зернением 0,250–0,315 мм с нанесенной неподвижной фазой 5 % SE-30; детектор по теплопроводности. Газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 60 мл/мин. Интервал температур программирования на колонке от 60 °C до 300 °C, температура испарителя и детектора 300 °C, скорость программированного нагрева термостата колонок 8 °C/мин.

Спектры ЯМР<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} регистрировали в растворе в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> с добавлением релаксанта Cr(acac)<sub>3</sub> на приборе Bruker AVANCE – I 600 в режиме с широкополосной развязкой от протонов в течение регистрации сигнала.

Выделение индивидуальных диалкилцикло-силоксанов из продуктов гидролиза ДАДХС проводилось в насадочной ректификационной колонне. В качестве контактных элементов в колонне использовалась спирально-призматическая насадка. Разделение смесей диэтилциклосилоксанов проводилось при следующих условиях:

остаточное давление, мм рт.ст	0,1–0,03
температура теплоносителя, °C	150–265
температура в кубе колонны, °C	140–235
температура в верхней части колонны, °C	95–155
флегмовое число, R	1,5–2,5



Ректификация смесей диэтилциклосилоксанов позволила выделить индивидуальные соединения:

гексаэтилциклотрисилоксан, чистота по данным ГЖХ более 99 мас. %,

октаэтилциклотетрасилоксан, чистота по данным ГЖХ более 98 мас. %,

декаэтилциклопентасилоксан, чистота по данным ГЖХ более 98 мас. %.

Выделение индивидуальных метилэтилциклосилоксанов осуществлялось при следующих параметрах работы ректификационной колонны:

остаточное давление – 10 мм рт. ст.,

температура куба: 140–145 °С,

температура теплоносителя 195 °С,

температура кипения триметилтриэтилциклотрисилоксана: 95,5–97 °С,

температура кипения тетраметилтетраэтилциклотетрасилоксана: 120,5–121 °С,

температура кипения пентаметилпентаэтилциклопентасилоксана – 156 °С.

При указанных режимах выделения были получены метилэтилциклосилоксаны с чистотой по данным ГЖХ:

Триметилтриэтилциклотрисилоксан, чистота 97,5 %, Тетраметилтетраэтилциклотетрасилоксан, чистота 99,7 %,

Пентаметилпентаэтилциклопентасилоксан, чистота 99,2 %.

Основные физико-химические характеристики выделенных диалкилциклосилоксанов соответствуют литературным сведениям.

Выделение  $\omega$ ,  $\omega'$ -дигидроксиолигодиетилсилоксана проводили путем вакуумной отгонки при остаточном давлении 1–3 мм рт. ст. до достижения температуры в массе жидкости 180 °С и последующим «обезлетучиванием» при остаточном давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. Нами был наработан образец  $\omega$ ,  $\omega'$ -дигидроксиолигодиетилсилоксана со следующими характеристиками: содержание гидроксильных групп у атома кремния – 2,5 % мас.

кинематическая вязкость при 20 °С – 358 мм<sup>2</sup>/с

показатель преломления при 20 °С – 1,4457

плотность при 20 °С – 0,9777 г/см<sup>3</sup>

Средняя степень полимеризации, рассчитанная по данным спектроскопии ЯМР<sup>29</sup>Si и содержанию гидроксильных групп, составляет 15.

$\omega$ ,  $\omega'$ -дигидроксиолигометилэтилсилоксан получали путем отгонки метилэтилциклосилоксанов при двухступенчатой отгонке низкомолекулярных фракций до достижения темпе-

ратуры в массе жидкости 200 °С при остаточном давлении 1–2 мм рт. ст. на первой ступени отгонки и остаточном давлении 0,01 мм рт. ст. на второй ступени отгонки. Выделенный образец  $\omega$ ,  $\omega'$ -дигидроксиолигометилэтилсилоксана имеет следующие характеристики:

содержание гидроксильных групп у атома кремния – 1,3 мас. %,

кинематическая вязкость при 20 °С – 285,5 мм<sup>2</sup>/с,

показатель преломления при 23,5 °С – 1,4226,

плотность при 20 °С – 0,98 г/см<sup>3</sup>,

температура вспышки – 280 °С,

содержание остаточных метилэтилциклосилоксанов:

по данным анализа ГЖХ – 0,545 мас. %,

по данным анализа спектра ЯМР<sup>29</sup>Si – 0,541 мас. %.

Средняя степень полимеризации, рассчитанная по содержанию концевых гидроксильных групп и по данным ЯМР<sup>29</sup>Si, составляет 29.

### Результаты и обсуждение

Основной реакцией образования силоксановой связи в химии кремнийорганических полимеров является реакция гидролитической конденсации диалкилдихлорсиланов (ДАДХС). Эта реакция приводит к образованию смеси олигоорганосилоксанов циклического строения и олигомеров линейного строения с концевыми гидроксильными группами. Соотношение между олигомерами циклического и линейного строения в составе продуктов гидролитической конденсации ДАДХС определяется характером заместителей у атома кремния и условиями проведения реакции гидролитической конденсации. В литературе имеются достаточно обширные сведения о составе продуктов гидролитической конденсации различных диорганодихлорсиланов [9, 10], но о составе продуктов гидролитической конденсации диэтилдихлорсилана (ДЭДХС) и метилэтилдихлорсилана (МЭДХС) сведений представлено очень мало.

Нами проведена работа по исследованию состава продуктов гидролиза ДЭДХС и МЭДХС методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в различных гидролизующих средах: в кислой водной среде в отсутствии и в присутствии растворителей, в водных растворах хлорида кальция; щелочной среде – в водных растворах аммиака, гидроксидов натрия и калия; срытый гидролиз в присутствии третичного бутилового спирта. Результаты представлены в табл. 1–2.



Таблица 1. Влияние условий проведения гидролитической конденсации ДЭДХС на состав гидролизатов

№ п/п	Количество ДЭДХС, г	Гидролизующая среда, г							Состав хроматографируемой части гидролизата, мас. %						Содержание нехроматографируемых продуктов мас. %	Характеристика гидролизата	
		H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25 % раств. NH <sub>3</sub>	KOH	NaOH	CaCl <sub>2</sub>	T, °C	(Э <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(Э <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(Э <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	(Э <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	X	Σ(Э <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>		Кинематическая вязкость при 20°С, мм <sup>2</sup> /с	Содержание OH- групп, % мас.
1	157	1400	—	—	—	—	—	30	34,94	22,01	2,86	—	3,35	59,81	36,84	—	1,52
2	157	310	—	—	—	—	—	30	32,2	21,5	2,56	—	0,44	56,26	43,3	—	1,05
3	157	150	150	—	—	—	—	30	71,2	27,6	0,3	—	0,9	99,1	—	—	—
4	235	50	150	—	—	—	—	75	19,4	74,5	4,9	—	1,2	98,2	—	—	—
5	157	190	—	—	—	—	10	30	28,8	20,6	1,7	0,3	7,96	51,4	48,6	—	2,04
6	157	190	—	—	—	—	110	30	12,5	21,8	4,3	0,6	0,4	39,2	60,4	—	1,39
7	157	190	—	—	—	—	128	30	23,89	22,41	1,54	0,27	5,06	48,11	51,89	—	2,37
8	235	184	—	61,3	—	—	—	80	1,9	36,0	24,4	—	0,8	63,1	36,9	—	—
9	82	135	—	30,8	—	—	—	60	33,5	17,0	0,95	—	0,35	51,45	48,2	—	—
10	157	415	—	—	134,4	—	—	75	25,4	19,9	1,63	—	0,17	46,93	52,9	34,0	2,4
11	157	430	—	—	118	—	—	70	30,0	22,14	1,76	—	0,2	53,9	45,9	28,5	2,1
12	157	318	—	—	—	100	—	85	30,1	15,1	1,2	—	1,0	46,4	52,6	36,4	2,7



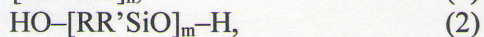
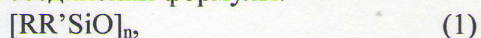
Таблица 2. Влияние условий проведения гидролитической конденсации МЭДХС на состав гидролизатов

№ п/п	Кол-во МЭДХС, г	Гидролизующая среда, г						Состав хроматографируемой части гидролизата, мас. %						Содержание нехромото- графируемых продуктов мас. %	Характеристика гидролизата	
		H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Диэти- ловый эфир	КОН	CaCl <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O H	T, °C	(МЭ) <sub>3</sub>	(МЭ) <sub>4</sub>	(МЭ) <sub>5</sub>	(МЭ) <sub>6</sub>	X		Σ(МЭ) <sub>n</sub>	Кинематичес- кая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с
1	143	350	—	—	—	—	—	55	15,3	40,0	8,45	1,7	0,5	65,45	34,05	
2	214	50	150	—	—	—	—	60	41,7	30,7	9,5	1,2	2,7	83	14,3	
3	214	150	50	—	—	—	—	60	0,42	84,8	12,7	1,83	0,25	99,75	—	
4	309	600	—	400	—	—	—	20	57,05	32,16	7,97	—	2,72	97,18	0,1	
5	286	560	—	—	—	346	—	24	3,0	19,1	7,9	0,4	1,0	30,4	68,6	0,7
6	429	560	—	—	—	345	—	30	0,1	17,9	6,6	1,4	1,0	26,0	73,0	1,7
7	286	—	—	—	—	—	296,4	50	25,3	15,6	5,3	0,5	0,7	46,7	52,6	
8	143	490	—	—	118	—	—	70	13,5	21,7	1,4	0,6	7,2	37,2	55,6	1,4
9	286	600	—	—	230	—	—	32	8,1	21,3	5,6	0,4	1,4	35,4	63,2	1,1

X – неидентифицированные продукты.



Как следует из данных, представленных в таблицах 1 и 2, на количественный и качественный состав гидролизатов ДАДХС сильное влияние оказывает гидролизующая среда. Для получения максимального выхода кремний-органических соединений формулы:



где  $n = 3, 4, 5$ ,  $m = 10-30$ ,  $R = R' = C_2H_5$  или  $R = CH_3$  и  $R' = C_2H_5$  необходимо вести реакцию гидролитической конденсации в условиях, подавляющих образование линейных силоксанов в случае выделения соединений (1), и, наоборот, подавление циклообразования для соединений формулы (2).

При гидролизе ДАДХС в кислой среде в отсутствии растворителей даже при изменении концентрации соляной кислоты, образующейся в ходе реакции, не происходит существенного изменения как соотношения соединений (1) и (2), так и состава циклосилоксанов. Однако преимущественно образуется циклотрисилоксан при гидролизе ДЭДХС и циклотетрасилоксан при гидролизе МЭДХС. Также в случае гидролиза МЭДХС образуются высшие циклы с количеством атомов кремния 5 и 6.

Введение в реакционную среду полярного растворителя этанола способствует образованию диэтилциклосилоксанов. Соотношение вода-этанол влияет на состав циклосилоксанов. Так, при соотношении вода:спирт = 1:1 резко увеличивается количество гексаэтилциклотрисилоксана (до 71,2 %), а при соотношении 1:3 количество гексаметилциклотрисилоксана уменьшается до 19,4 % и увеличивается количество октаметилциклотетрасилоксана до 74,5 % и декаэтилциклопентасилоксана (4,9 %). Изменяя соотношение вода-этанол, можно получить до 84,8 % тетраметилтетраэтилциклотетрасилоксана в гидролизате МЭДХС с увеличением содержания гексаметилгексаэтилциклогексасилоксана и практически отсутствием триметилтриэтилциклотрисилоксана (0,42 %). Проведение реакции гидролиза МЭДХС в эфире дает возможность увеличить в гидролизате содержание триметилтриэтилциклотрисилоксана.

Взаимодействие метилэтилдихлорсилана с третичным бутиловым спиртом (реакция «скрытого» гидролиза), возможно, осложняется промежуточным образованием продуктов, содержащих пространственные *трет*-бутокси-

группы, что в результате также сопровождается получением в составе гидролизата метилэтилциклосилоксанов, содержащих от 3 до 6 метилэтилсилокси-звеньев в составе циклов, в суммарном количестве, не превышающем 46 мас. %.

Нами исследовался процесс гидролитической конденсации ДАДХС в водных растворах хлористого кальция. Известно, что хлористый кальций образует с хлористым водородом и водой азеотропную смесь при температуре до 30 °С, содержащую 30,4 мас. % хлористого кальция. Из этой смеси методом солевой ректификации можно выделять чистый хлористый водород [11]. При этом в литературе отмечается пониженный выход циклосилоксанов при солевом гидролизе диметилдихлорсилана по сравнению с их выходом при гидролизе водой [12,13]. Сведения об исследованиях продуктов солевого гидролиза других ДАДХС в литературе отсутствуют.

При проведении процесса при температуре 30 °С при разных концентрациях хлористого кальция в реакционной смеси обнаружено, что суммарное содержание диэтилциклосилоксанов в гидролизате минимальное (39 %) при 30 % концентрации хлористого кальция. В этих условиях минимальное содержание метилэтилциклосилоксанов не превышает 33 %.

При проведении гидролитической конденсации ДЭДХС в среде оснований было обнаружено, что вид основания заметно влияет на количество образующихся диэтилциклосилоксанов, как это показано в табл. 1 и 2. При гидролизе ДЭДХС в присутствии КОН суммарное содержание диэтилциклосилоксанов в гидролизате при незначительном изменении исходной концентрации основания от 21,5 до 24,5 % и температуры процесса (от 70 до 75 °С, соответственно) изменяется от 54 до 47 мас. %. При этом наиболее заметно уменьшение содержания в гидролизате гексаэтилциклотрисилоксана.

При проведении гидролитической конденсации ДЭДХС в водных растворах NaOH с исходной концентрацией 20 мас. % и температуре 30 °С (за счет внешнего охлаждения) привело к довольно резкому повышению содержания диэтилциклосилоксанов (64 мас. %). Изменение исходной концентрации до 24,5 мас. % и повышении температуры до 85 °С содержание в гидролизате диэтилциклосилоксанов осталось



таким же (47 мас. %), как и в присутствии водного раствора КОН с такой же исходной концентрацией.

Состав гидролизатов метилэтилдихлорсилана, получаемых в водных растворах основания (КОН), в значительной степени определяется температурой проведения процесса. При использовании внешнего охлаждения реакционной среды (температура поддерживалась 32–33 °С) суммарное содержание метилэтилциклосилоксанов в гидролизате составило менее 37 мас. %.

В [14–16] исследована способность получения ориентации жидких кристаллов с различным молекулярным строением и знаком диэлектрической анизотропии при использовании синтезированных веществ и других кремнийорганических соединений. Показана возможность управления углом ориентации в широком диапазоне от 0 до 90° и увеличения полярной энергии сцепления до  $10^{-4}$  Дж м<sup>-2</sup> и выше, что сравнимо с данными для полиимидных пленок, применяемых для ориентации ЖК в дисплеях.

### Выводы

- Исследован процесс гидролитической конденсации ДЭДХС и МЭДХС в зависимости от гидролизующей среды.
- Найдены оптимальные условия получения кремнийорганических соединений формулы:  $[RR'SiO]_n$ ,  $HO-[RR'SiO]_m-H$ , где  $n = 3, 4, 5$ ,  $m = 10-30$ ,  $R = R' = C_2H_5$  или  $R = CH_3$  и  $R' = C_2H_5$ .
- Выделенные соединения исследованы в качестве ориентантов жидких кристаллов. Показана возможность управления параметрами ориентации в широком диапазоне.

Работа частично поддержана грантом РФФИ и Правительства Московской области (грант № 14-47-03608). Авторы благодарят В. В. Беляева и А. С. Соломатина за измерение параметров взаимодействия ЖК с ориентирующей поверхностью.

### Список литературы / References

1. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей: пер. с англ. В. И. Науменко, А. З. Абдулина. Минск, 1986. 104 с. [Cognard J. Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures. London; New-York; Paris, Gordon bridge science publishers, 1982, 101 p.]
2. Sobolevsky M.V., Mazaeva V.G., Kovalenko V.I., Kalashnikov A.Y. Fabrication of silicon-organic films for LC alignment and their physical properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Philadelphia, USA, 1999, **329**, 293–304.
3. Muravsky A.I., Murauski A., Mazaeva V., Belyaev V. Parameters of LC Alignment on Films of Organosilicon Compounds. *Journal of the SID*. 2005, **13**, 349.
4. Mazaeva V.G., Belyaev V.V., Sobolevskii M.V. Properties of thin films of organosilicone compounds for LC alignment. *J. Soc. Inf. Display*. 2005, **13**, 373.
5. Mazaeva V.G., Belyaev V.V., Sobolevskii M.V. LC Alignment by Strengthened Cyclosiloxanes. *Digest of Technical Papers of 35th SID Symposiums*. Seattle, USA, May 2004, 566–569.
6. Патент РФ № 2283338. Способ изготовления жидкокристаллической ячейки для жидкокристаллических приборов / Стороженко П. А., Мазеева В. Г., Лотарев М. Б., Назарова Д. В., Поливанов А. Н., опубл. 10.09.2006, Бюл. РФ № 25, приор. 07.07.2005 [Russian patent RF № 2283338. A method of manufacturing a liquid crystal cell for liquid crystal devices / Storozhenko P. A., Mazaeva V. G., Lotarev M. B., Nazarova D. V., Polivanov A. N.; publ. 10.09.2006, Bull. RF № 25, prior. 07.07.2005 (in Russ.)].
7. Belyaev V.V., Mazaeva V.G., Sobolevskii M.V., Kokaulina I.G. Alignment of liquid crystal with different polarity on Langmuir-Blodgett organosilicon films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011, **546**, 159/[1383]–167/[1391].
8. Belyaev V.V., Mazaeva V.G. Green Technologies of LC Alignment on the Base of Organosilicon Compounds. *SID'11 Digest of Technical papers. Symposium of the SID*. Los Angeles, USA, 14–17 May 2011, P-220.
9. Андрианов К. А., Соколов Н. Н. О гидролизе дифункциональных кремнийорганических мономеров // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101, № 1. С. 81–84 [Andrianov K.A., Sokolov N.N. About hydrolysis of dysfunctional silicone monomers. *Dokl. USSR Academy of Sciences*. 1955, **101** (1), 81–84 (in Russ.)].
10. Андрианов К. А., Синягина М. А., Угарова Т. А. Синтез циклических и линейных органосилоксанов со смешанными алифатическими радикалами у атома кремния // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 4059–4063. [Andrianov K.A., Sinyagina M.A., Ugarova T.A. Synthesis of cyclic and linear organosiloxanes with mixed aliphatic radicals at the silicon atom. *Journal of General Chemistry*. 1959, **29**, 4059–4063 (in Russ.)].
11. Ципарис И. Н., Добросердов Л. А., Коган В. Б.



- Солевая ректификация / под ред. В. Б. Коган. Л. : Химия, 1969. 162 с. [Tsiparis I.N., Dobroserdov L.A., Kogan V.B. Salt rectification. Ed. by V.B. Kogan. L. : Chem, 1969, 162 p. (in Russ.)].
12. Копылов В. М., Агашков С. П., Сункович Г. В., Приходько П. Л. Особенности взаимного влияния растворов солей и HCl на со-гидролиз метилхлорсиланов // *Журн. общ. химии*. 1991. Т. 61, № 3. С. 762–769. [Kopylov V.M., Agashkov S.P., Sunkovich G.V., Prikhod'ko P.L. Features of the mutual influence of salt solutions and HCl on the co-hydrolysis of methylchlorosilanes. *Zhurn. obshch. Khimii = Journal of General Chemistry*. 1991, **61** (3), 762–769 (in Russ.)].
13. Лотарев М. Б., Зверев В. В., Лукьянова Л. А. Гидролитическая соконденсация смесей органохлорсиланов в водных растворах хлористого кальция // VII Всесоюзная конференция по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений : тезисы докладов. М., 1990. С. 214. [Lotarev M.B., Zverev V.V., Luk'yanova L.A. Hydrolytic co-condensation of mixtures organochlorosilanes in aqueous solutions of calcium chloride. *VII Vsesoyuznaya konferentsiya po khimii, tekhnologii proizvodstva i prakticheskomu primeneniyu kremniyorganicheskikh soedineniy = VII All-Union conference on chemistry, production technology and practical applications of silicone compounds*. Moscow, 1990, 214. (in Russ.)].
14. Патент РФ № 2491316. Способ изготовления жидкокристаллической ячейки / Мазаева В. Г., Беляев В. В., Нацюк С. Н., Скворцова Л. В., Соломатин А. С.; опубл. 27.08.2013, Бюл. № 24 [Russian patent № 2491316. A method of manufacturing liquid crystal cell / Mazaeva V.G., Belyaev V.V., Natsyuk S.N., Skvortsova L.V., Solomatin A.S.; publ. 08.27.2013, Bull. № 24 (in Russ.)].
15. Belyaev V.V., Solomatin A.S., Chausov D.N. Measurement of the liquid crystal pretilt angle in cells with homogeneous and inhomogeneous LC director configuration. *Applied Optics*. 2013, **52**, 3012–3019.
16. Belyaev V.V., Solomatin A.S., Kurilov A.D., Chausov D.N., Mazaeva V.G., Shoshin V.M., Bobylev Y.P. Optical Properties of Hybrid Aligned Nematic (HAN) Cells with Different Pretilt Angles. *Applied Optics*. 2013, **53** (29), H51–H57.

Поступила в редакцию 16.11.2016 г.  
Received 16 November, 2015