

**МЕЗОФАЗА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ  
MESOPHASE OF COAL-TAR PITCHES****© 2013 Шмалько В.М., к.т.н.,  
Карчакова В.В., Чешко Ф.Ф., к.т.н.  
(ГП «УХИИ»)****Shmal'ko V.M., PhD in Technical Sciences,  
Karchakova V.V., Cheshko F.F.,  
PhD in Technical Sciences, (SE "UKHIN")**

*Содержание мезофазы в каменноугольных пеках является одним из показателей их качества. С тех пор, как мезофаза была обнаружена, изменилось понимание ее роли в процессах карбонизации пеков и механизма ее образования. В данной статье мезофаза рассматривается как непрерывный ряд надмолекулярных структур от наноразмерных димеров до микрочастиц.*

*The mesophase content in coal tar pitch is one of indicators of its quality. Since the mesophase was discovered the understanding of its role in the process of pitches carbonization and the mechanism of its formation was changed. In this article the mesophase is considered as continuous series of supramolecular structures from the nanoscale particulates to the microparticles.*

Ключевые слова: мезофаза, пек, структура.  
Keywords: mesophase, pitch, structure.

\*\*\*\*\*

Согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (IUPAC) – углеродная мезофаза (carbonaceous mesophase) определяется как жидкокристаллическое состояние пека, которое обнаруживается методом оптической микроскопии за счет двойного лучепреломления дискообразными нематическими жидкими кристаллами. Углеродная мезофаза может образовываться при определенных условиях в качестве промежуточного этапа в ходе термолиза (пиролиза) изотропного расплавленного пека. Принято считать, что при непрерывной термической обработке дискообразные жидкие кристаллы упаковываются в сферические образования (сферолиты). Последние увеличиваются в размерах и коалесцируют в объемную мезофазу с последующим образованием анизотропного коксового остатка мозаичной, струйчатой, игольчатой или др. структуры. Процесс сопровождается потерей водорода и/или низкомолекулярных соединений [1].

Под термином «объемная мезофаза» (bulk mesophase) понимают анизотропную фазу, образованную коалесценцией мезофазных сфер – иными словами, переход преимущественно изотропной матрицы пека в преимущественно анизотропное состояние. Объемная мезофаза сохраняет текучесть и деформируемость в диапазоне температур до ~ 770 К. Известно, что в определенных условиях она может формироваться непосредственно из изотропной матрицы пека без промежуточного этапа образования сферолитов [1].

Пеки, содержащие значительные количества мезофазы (объемная доля от 20,0 до 99,9 %) производят из изотропного каменноугольного сырья, главным образом, путем термической обработки. Для интенсификации процесса упорядочения структуры пека и для повышения содержания мезофазы в конечном продукте могут применяться такие технологические приемы, как повышенное давление, катализаторы, экстракция многокомпонентными растворителями и т.п. Мезофазные пеки применяются в развитых странах в качестве сырья для высокомодульных углеродных волокон [2] и углеродных материалов с упорядоченной анизотропной структурой – искусственных графитов, игольчатого пекового кокса. Последний характеризуется низким удельным электросопротивлением и является практически незаменимым наполнителем для производства крупногабаритных электродов, применяемых в большегрузных электросталеплавильных печах, рассчитанных на высокие плотности тока. В Украине перечисленные материалы не производятся [2, 3, 13].

В настоящее время наиболее крупнотоннажными и ликвидными видами товарных пеков, производящихся в странах СНГ, являются связующие материалы для самообжигающейся анодной массы и катодных блоков (производство алюминия) и для графитированных электродов (в т.ч. использующихся в процессе электросталеплавания). При этом наибольшая доля пековой продукции предназначается для производства алюминия. Следует отметить, что в мире в среднем около 70 % вырабатываемого пека потребляется алюминиевой промышленностью. В отдельные годы и в определенных регионах этот показатель может достигать еще больших значений. Так, по данным [4], в докризисном 2007 г. баланс потребления товарного каменноугольного пека-связующего на Североамериканском континенте составил, тыс. т.: на производство алюминия – 560; на производство искусственных графитов (в т.ч. электродов) – 45. Для сравнения, в том же году в Европе объемы потребления пека для указанных целей составили соответственно 515 и 170 тыс. т.

Основные требования к качеству пеков-связующих для цветной и черной металлургии (далее – электродные пеки) определяются технологическими принципами их переработки у потребителя. С одной стороны, пеки должны быть достаточно текучими, чтобы обеспечивать на стадии смешения максимальное взаимодействие с зернами углеродистого наполнителя (минимальная вязкость при температуре смешения и высокие адгезия и смачивающая способность по отношению к наполнителю). В то же время, при дальнейшем нагревании на стадии обжига пеки должны образовывать на поверхности упомянутых зерен максимально возможное количество прочного коксового остатка – так называемый «коксовый скелет». Выходом и прочностью последнего, по сути, и определяются механические характеристики конечного изделия, его расход на тонну выплавляемого металла и электротехнические характеристики.

Вышеизложенные основные требования являются общими для электродных и конструкционных связующих материалов. Однако специфика применения и технологические особенности производства, присущие различным фирмам-потребителям, вызывают необходимость выработки большого ассортимента электродных пеков, существенно различающихся по конкретным характеристикам.

Свойства электродных пеков регламентируются сортаментом продукции согласно действующей в Украине нормативной документации, а также контрактными требованиями конкретных потребителей. Следует особо отметить, что такие требования, как, например, максимальный выход коксового остатка и максимальная смачивающая способность, являются, по сути, взаимоисключающими. Поэтому качество электродных пеков и их пригодность к применению в качестве сырья для тех или иных продуктов определяется оптимальным соотношением конкретных значений достаточно широкого набора специфических качественных показателей. По мере развития перерабатывающих отраслей эти показатели изменяются.

В табл. 1 представлены обобщенные данные по изменению основных стандартных показателей качества электродных пеков, выдвигаемых различными потребителями данного вида продукции [5].

Таблица 1

**Изменение основных требований зарубежных потребителей к свойствам электродных пеков**

Наименование показателя	Стандарт определения	Европа		Россия		Америка
		1970 г.	2003 г.	1970 г.	2003 г.	2003 г.
Температура размягчения, °С	ISO 5940	105-110	110-115	65-73*	85-90*	107-113
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	ISO 6376	30-38	24-30	25-31	>31	27-34
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	ISO 6791	10-15	4-8	< 8	< 12	10-17
Коксовый остаток, %	ISO 6998	> 57	> 55	не норм.	не норм.	> 57
Отгон до 360 °С	ISO N647	5-12	4-8	не норм.	не норм.	3-6
Содержание мезофазных частиц (>1 мкм), %	ASTM 4616-95	< 4	< 0,3	не норм.	не норм.	не норм.

\* Температура размягчения определена по методу «Кольцо и стержень», в прочих случаях – по Меттлеру.

Как видно из приведенных данных, у Европейских потребителей просматривается тенденция к некоторому снижению уровня требований к электродным пекам по показателям «массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине» и «массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле» (соответственно,  $\alpha_1$ - и  $\alpha$ -фракции). Для российских потребителей прослеживается обратная тенденция. Однако в целом остается значительной доля заказов на электродные пеки с температурами размягчения на уровне 85-90 °С («кольцо и стержень») и с повышенным содержанием высокомолекулярных фракций группового состава.

В то же время обращает на себя внимание тот факт, что, например, европейские переработчики склонны ограничивать в электродных пеках объемную долю мезофазных включений, причем это ограничение имеет тенденцию к ужесточению: за период с 1970-2003 г. от  $< 4$  до  $< 0,3$ . С весьма жесткими ограничениями потребителей (и не только европейских) по содержанию мезофазы в электродных связующих всё чаще сталкиваются и украинские производители пека [6].

Причина подобных ограничений требует специального изучения. В настоящее время логичнее всего предположить, что формирование мезофазы на стадии производства электродного пека-связующего приводит к значительному возрастанию вязкости этого продукта, в результате чего ухудшается его смачивающая способность по отношению к зернам наполнителя. Это в конечном итоге ухудшает свойства электродного материала и параметры процесса его применения (выплавки алюминия, электросталеплавания и др.).

До серьезного выхода на мировой рынок (приблизительно с 2005 г.) отечественные производители пека не сталкивались с ограничениями содержания в нем мезофазы. В связи с появлением подобных требований в контрактах ряд ведущих украинских предприятий при участии УХИНа выполнили комплексные исследования мезогенности (т.е. способности образовывать мезофазные сферолиты) сырья и мезофазности производимых электродных пеков [7, 8]. Полученные результаты показали, что рядовые промышленные образцы электродных пеков содержат мезофазные сферолиты лишь в отдельных случаях и в незначительных количествах. Это, вероятнее всего, связано с тем, что в настоящее время в Украине практически единственной технологией производства товарного пека является термическая обработка исходного пека, интенсифицированная барботажем через пековый расплав больших количеств воздуха – термоокислительная технология.

Существует мнение, что окисление кислородом препятствует протеканию процессов структурного упорядочения при термообработке пека, т.к. при окислении образуются прочные поперечные связи между конденсированными слоями в виде кислородных мостиков. В связи с этим считается, что наличие в сырье более 7 % кислорода приводит к полному подавлению мезофазных процессов [9-12].

Однако в последнее время ряд производителей Украины начинает проявлять повышенный интерес к альтернативным технологиям производства электродных пеков. Так, на ПАО «Запорожжкокс» создается опытно-промышленная установка по неокислительной термообработке исходного пека [13], ПАО «АКХЗ» при участии УХИНа разработана технология термообработки исходного пека под давлением собственных паров [14].

С внедрением подобных технологий более чем вероятно возрастание мезофазности товарных электродных связующих, т.к. термическая обработка без интенсифицирующих факторов и, тем более, при повышенном давлении, относятся, как уже говорилось выше, к технологиям производства мезофазных пеков.

Все изложенное доказывает, по нашему мнению, необходимость по новому взглянуть на проблему образования мезофазы при обработке пека. Еще одним из актуальных направлений исследования представляется разработка аналитической методики, позволяющей достаточно оперативно определять не только содержание мезофазы в товарных пеках, но и способность сырья к образованию мезофазы в определенных условиях.

Мезофаза изначально формируется как сфероиды, которые могут коалесцировать (ассоциировать и срастаться), образуя различные ассиметричные формы. Наименьшими частицами мезофазы, которые могут быть идентифицированы по, практически, единственному стандарту ASTM D4616-95(2008) при увеличении 400× или 500× являются частицы 4 мкм в диаметре (для наблюдения более мелких частиц необходимо использовать увеличения от 1000× до 1800×) [15].

В тоже время существует мнение, что целесообразно классифицировать мезофазные пеки по содержанию анизотропной фазы от количеств, соответствующих ее зарождению и появлению частиц с размерами, видимыми в оптический микроскоп (0,1 мкм) = 100 нм» [16].

Следует оговориться, что на период опубликования работы [16] минимальные размеры объектов, различимые в окуляры оптических микроскопов, были ограничены пределом в 200 нм из-за дифракции света. Только после 2006 года был разработан оптический микроскоп, позволяющий наблюдать объекты размером около 10 нм и получать высококачественные трехмерные изображения [17].

В работе [18] представлена схема строения мезофазы в пеках, объясняющая ее многообразие и такие свойства, как деформируемость, плавкость и частичная растворимость. В рамках разработанной схемы предполагается, что формирование предмезофазных и мезофазных структур происходит как последовательные стадии единого процесса. В начальной стадии происходит формирование надмолекулярных образований – кристаллических зародышей микрофазы – и переход изотропного пека в двухфазное (предмезофазное) состояние. Затем кристаллиты микрофазы объединяются в ассоциаты и могут дорасти до видимых в микроскоп мезофазных структур [18].

Мезофаза начинает проявляться в пеках, когда в оптически изотропной матрице сформировалось не менее 25 % ее кристаллических зародышей. Между количеством мезофазных структур и кристаллитов микрофазы для разных пеков наблюдается единая линейная зависимость. Согласно [18] молекулярная масса зародышей кристаллитов составляет 4000 а.е.м., причем их размеры среднестатистическая высота кристаллита  $L_c$  составляет около 1,2 нм, а среднестатистический размер углеродных слоев  $L_a \sim 1,3$  нм.

К моменту проявления мезофазных структур с размерами  $L_c \sim 2,0$  нм и  $L_a \sim 1,5$  нм, в самой мезофазе эти величины составляют:  $L_c - 3,2$  нм,  $L_a - 1,7$  нм. [19].

В работе [19] методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (HR-SEM), сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии при изучении мезофазного пека были обнаружены сферические и эллиптические зерна размерами 10-50 нм. Такие структуры были определены как микродомены в нерастворимой фракции мезофазного пека.

Авторы работы [20] исследовали методами малоуглового рассеяния нейтронов и электронной микроскопии каменноугольный пек, карбонизованный при 440 °С. В результате исследований авторы выдвинули модель строения пека, предусматривающую два уровня структурной иерархии. Первый уровень – основные структурные единицы (ОСЕ), которые представляют собой ассоциат из двух полиароматических молекул, уложенных одна на другую и расположенных случайным образом. Второй уровень структурной иерархии представлен кластерами\* с фрактальными свойствами.

Кластеры, которые организованы в большие коллективные единицы молекулярного упорядочения определяются как микродомены (1-10 нм) [21], а основными структурными единицами являются ароматические единицы 0,6-1,5 нм в диаметре, связанные арил-арил или метиленовыми мостиками так, что дают молекулярно-массовое распределение от 400 до 4000 а.е.м. Причем более мелкие молекулы удерживаются посредством  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между большими плоскими молекулами. Более мелкие молекулы придают плавкость пеку как общей физической системе.

В других пеках были выявлены плоские конденсированные кольца соединений относительно небольшого размера (6-15 Å) с преимущественной ориентацией на формирование анизотропных сфер. Сферы содержат молекулы с молекулярной массой, распределенной от 400 до 3000 а.е.м. и более, а средняя молекулярная масса оставалась неизменной в процессе их возникновения, роста и начального слияния, несмотря на расширение анизотропной области. Эти результаты показали, что мелкие молекулы ассоциируются с более крупным за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса, образуя нерастворимые сферы [22].

Пеки содержат смесь различных мезогенов, которые склонны к т.наз. ассемблированию – «самосборке». Кластеры мезогенных молекул образуют микродомены [23, 24].

Образующаяся мезофаза имеет различную микроструктуру, размеры и морфологию, в зависимости от многих факторов, в. т.ч. от температуры и продолжительности термообработки исходного пека. распределение микросфер по размерам может определять сферу применения готового продукта. более узкое распределение микросфер гарантирует гомогенность материала [25].

В работе [26] приведены данные по величине основного диаметра микросфер, полученных при термообработке пека при 723 к с выдержкой при данной температуре от одного до четырех часов. при этом основной диаметр Распределения микросфер по размерам увеличивался от 3,2 до 13,8 мкм. по нашим расчетам с использованием данных [26] увеличение основного диаметра происходит линейно и хорошо ( $R^2 = 0,97$ ) описывается уравнением

$$y = 3,42x - 0,4 \quad (1).$$

Полидисперсность синтетических коллоидов описывается параметром полидисперсности  $\delta_\sigma$  [27] как

$$\delta_\sigma = \sqrt{\frac{\langle \sigma^2 \rangle - \sigma_0^2}{\sigma_0^2}} \quad (2),$$

где  $\sigma$  – диаметр сферы.

Величина диаметра сфер мезофазы по данным СЭМ [27] составляла от 1 ~ 22 мкм. В работе [25] дан интервал варьирования диаметров сфер мезофазы по СЭМ, начиная от 0,01 мкм, т.е. от 10 нм.

Для мезофазы в качестве параметра полидисперсности используется распределение сфер по диаметру  $\delta_D$ :

$$\delta_D = \sqrt{\frac{\langle D^2 \rangle - D_0^2}{D_0^2}} \quad (3).$$

Параметр полидисперсности определяют, например, по динамическому рассеянию света и с помощью просвечивающей электронной микроскопии [27]. считается, что полидисперсность дестабилизирует кристаллическую фазу.

**Таким образом**, обобщая приведенную выше информацию, можно утверждать, что существует непрерывный ряд мезофазных структур от наноразмерных зародышей кристаллизации до микрочастиц. Оптическая микроскопия при этом охватывает только диапазон микрочастиц и поэтому дает не полную

---

\* Кластер (от англ. cluster – скопление) – объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами.

информацию о количестве мезофазы и ее распределении по размерам. В то же время микроразродыши мезофазы определяют мезогенность исходного пека при дальнейшей переработке.

Наблюдается полидисперсность мезофазы, что может оказывать влияние на качество пеков. Поэтому представляется, что в некоторых случаях необходимо учитывать этот параметр по данным СЭМ.

Предмезофазные (субмезофазные) структуры образуют сложную двух- трехуровневую иерархию. Необходимо отметить, что супрамолекулярная структура пеков и влияние наноразмерных частиц субмезофазы на технологические свойства пеков никоим образом не изучается и не учитывается, хотя инструментальные методы для этого существуют.

#### Библиографический список

1. **Baron M.** Definitions of basic terms relating to polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001) / **M. Baron, R.F.T. Stepto** // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – Vol. 74. – № 3. – P. 493-509.
2. **Чешко Ф.Ф.** Современные способы производства каменноугольных волокнообразующих пеков (обзор). Сообщение 1. Требования к волокнообразующим пекам / **Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин, В.И. Шустиков** // *Углекимический журнал*. – 1999. – № 1-2. – С. 43-47.
3. **Чешко Ф.Ф.** Современные способы производства каменноугольных волокнообразующих пеков. Сообщение 2. Основные технологические приёмы, используемые при производстве волокнообразующих пеков / **Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин, В.И. Шустиков, Э.Б. Цыгичко, В.И. Пилипенко** // *Углекимический журнал*. – 2003. – № 1-2. – С. 33-38.
4. **Sutton M.** Coal Tar Pitch Markets in Europe & North America / **Michael Sutton** (VFT Canada Inc.) // Presented at 12th Annual Met Coke World Summit, Chicago, Illinois. – 2008. – October 22-24.
5. **Сидоров О.Ф.** Проблемы сертификации качества электродного пека / **О.Ф. Сидоров** // *Кокс и Химия*. – 2005. – № 1. – С. 25-28.
6. **Клешня Г.Г.** Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека / **Г.Г. Клешня, Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин** // *Углекимический журнал*. – 2006. – № 5-6. – С. 63-67.
7. **Клешня Г.Г.** Исследования мезофазности и мезогенности различных образцов каменноугольных пеков / **Г.Г. Клешня, Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин, В.В. Карчакова** // *Углекимический журнал*. – 2008. – № 1-2. – С. 75-80.
8. **Овчинникова С.А.** Исследование микроструктуры электродных пеков ОАО «Запорожжкокс» / **С.А. Овчинникова, Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин, В.В. Карчакова** // *Кокс и химия*. – 2010. – № 1. – С. 34-38.
9. **Смирнов Б.Н.** Современные представления о механизме формирования структуры графити-рующегося кокса / **Б.Н. Смирнов, Л.С. Тяп, А.С. Фялков [и др.]** // *Успехи химии*. – 1976. – № 10. – С. 1731-1752.
10. **Steyens W.C.** Carbon Conf / **W.C. Steyens, R.J. Diefendorf** // *Carbon '86. 4-th Int. Baden-Baden*. – 1986. – P. 34-36.
11. **Рубчевский В.Н.** Разработка технологических приемов производства электродного пека без участия кислорода воздуха для увеличения его товарной ценности / **В.Н. Рубчевский, Ю.А. Чернышов, В.М. Волох [и др.]** // *Кокс и химия*. – 2009. – № 4. – С. 36-43.
12. **Питюлин И.Н.** Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов / **Игорь Наркиссович Питюлин**. – Харьков: ИПЦ Контраст, 2004. – 480 с.
13. **Ковалев Е.Т.** Новые технологические процессы в области переработки каменноугольной смолы / **Е.Т. Ковалев, Ф.Ф. Чешко** // *Углекимический журнал*. – 2010. – № 3-4. – С. 95-104.
14. Пат. 41980 Украина, МПК C10C 3/00. Способ получения электродного пека / **Власов Г.А., Кауфман С.И., Скрипченко Н.П., Еремеев Ю.В., Клешня Г.Г., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Дариенко Е.В., Заболотников А.А.**; заявитель и патентообладатель ОАО «Авдеевский КХЗ». – 200811639; заявл. 29.09.08; опубл. 25.06.09, Бюл. № 12.
15. ASTM D4616 - 95(2008). Standard Test Method for Microscopical Analysis by Reflected Light and Determination of Mesophase in a Pitch.
16. **Хайбулин А.А.** Исследование и применение продукта переработки тяжелых нефтяных остатков / **А.А. Хайбулин** // Сб. Исследование и применение продукта переработки тяжелых нефтяных остатков. – 1990. – Вып. 29. – С. 214.
17. **Hell S.W.** Far-Field Optical Nanoscopy / **Stefan W. Hell** // *Science*. – V. 316. – P. 1153-1158.
18. **Скрипченко Г.Б.** Формирование мезоморфных структур в нефтяных пеках / **Г.Б. Скрипченко, Д.В. Никифоров** // В сб. Материалы М.К. Углерод – фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. – 2002. – С. 221.
19. **Korai Y.** Meso-scale texture of mesophase pitch and its spun fiber / **Y. Korai, S-H. Hong, I. Mochida** // *Carbon*. – 1998. – № 1-2. – P. 79-85.
20. **Ion I.** Modification of the structural parameters of coal tar pitch induced by addition of nanocarbon-coated iron at primary carbonization / **I. Ion, A.M. Bondar, Y. Kovalev, C. Banciu, I. Pasuk** // *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 8. – № 2. 624-630.
21. **Mochida I.** Nanoscopic Structure and Properties of Mesophase Pitch / **Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, Seong-Hwa Hong, Yozo Korai** // *Proceedings of American Carbon Society Conference. July 11-16, 2004*.
22. **Mochida I.** Structure of anisotropic spheres obtained in the course of needle coke formation / **Isao Mochida, Keiko Maeda, Kenjiro Takeshita** // *Carbon*. – 1977. – Vol. 15. – T. 1. – P. 17-23.

23. **Pasuk I.** *Influence of some carbon nanostructures on the mesophase pitch development – a structural study / I.Pasuk, C.Banciu, A.M.Bondar, G.A.Rimbu, I.Ion, I.Stamatin, I.Morjan, I.Voicu, I.Sandu // Romanian Reports in Physics. – 2004. – Vol. 56. – № 3. – P. 320-327.*
24. **Segula I.M.** *Study of early stages of carbonisation of some pith materials of different composition. / I.M.Segula // Dissertation master of science. University of Pretoria. – 2009. – 104 p.*
25. **Liu X.-J.** *Volum and member distribution of mesophase microbeads prepared in presence os sulfur / X.-J.Liu, C.-Y. Wang, T.-Q. Li, B. Pan. // 2007 PROCEEDINGS of American Carbon Society. Conference held at Sheraton Hotel and Towers, Seattle, Washington July 15-20, 2007*
26. **Li B.** *Electrochemical properties MCMBs as anode for lithium battery./ B. Li, R. Guo, K. Li, C. Liu, L. Ling. // Fuel Chemistry Division Preprints, 2002. – № 47(1). – P. 187-188.*
27. **Velasko E.** *Liquid crystalline phases in colloidal suspensions / E.Velasko, Y.Martinez, D.Sun, H.-J.Sue, Z.Cheng / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.docstoc.com/docs/113378531/LIQUID-CRYSTALLINE-PHASES-IN-COLLODIAL-SUSPENSIONS>.*

Рукопись поступила в редакцию 25.10.2012.