

01

Расслаивающиеся полимерные растворы в микроразмерных порах: фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала

© А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603137 Нижний Новгород, Россия
e-mail: Chichouline_Alex@live.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2019 г.
В окончательной редакции 31 июля 2019 г.
Принято к публикации 23 сентября 2019 г.

В рамках термодинамического подхода рассмотрено влияние морфологии пор на фазовые равновесия в расслаивающихся жидких растворах в пористой матрице. На примере раствора олигомерных фракций полибутадиена и полистирола показано, что деформация матрицы, задающая геометрические характеристики пор, позволяет управлять взаимными растворимостями компонентов, объемами и термодинамической устойчивостью сосуществующих при равновесии фаз. Изменение геометрических характеристик пор в общем случае смоделировано введением параметра, соответствующего степени отклонения формы границ раздела от сферической. При этом характер зависимостей растворимостей компонентов от объема поры в порах различной формы отличаются, что объясняется реализацией различных механизмов понижения свободной энергии системы. При значительных деформациях матрицы расслаивание в микроразмерных порах подавляется, и устойчивыми становятся любые составы растворов вплоть до эквимолярного.

Ключевые слова: пористые материалы, фазовые превращения, *core-shell*, деформация, расслаивание.

DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48917.292-19

Введение

Микро- и наноструктурные композиционные материалы на основе пористых матриц с включениями жидких [1–3] или твердых [4,5] растворов имеют широкий спектр технологических приложений [3,4,6–10] (от нанокомпозиционных бронепакетов с повышенной энергопоглощающей способностью [3] и сред с аномальным характером распространения фононов [6] до материалов-моделей биологических тканей [9] и материалов со специфическими свойствами, обусловленными квантово-размерными эффектами [4]) и являются актуальным предметом исследования на стыке физики конденсированного состояния, физической химии и технологии материалов. Ряд специфических свойств таких композитов в значительной степени обусловлены отклонением свойств материалов в микро- и наноструктурах (микро- и наноразмерных порах [1,2,7,11], тонких пленках и слоях [11,12], каплях малого объема [13,14]), наночастицах [15–22] и зернах поликристаллического материала [23]) от свойств макроскопических систем. В частности, термодинамические параметры (температуры, давления и т. д.) фазовых переходов [2,10,13–20,22], равновесный фазовый состав в структурах малого объема [1,10,14,17,20–23], а также их термодинамическая стабильность могут существенно отличаться от аналогичных характеристик для макросистем. Кроме того, особенностью систем малого объема является возможность образования нехарактерных для материалов в макроско-

пическом состоянии метастабильных фаз [2,14,20,21], а также сложная (в том числе и колебательная) динамика фазовых переходов [24].

В жидких расслаивающихся растворах в капиллярах или порах некоторые специфические особенности могут быть связаны, например, с капиллярным расслаиванием [25] (изменением равновесного состава раствора в результате преимущественной адсорбции одного из компонентов на стенке поры), а в нанокристаллах — например, с изменением концентрации и подвижности дефектов кристаллической структуры [26], энергии их образования и энергии активации диффузии [27]. Существенная же часть эффектов [1,2,10,12,14–23] (в том числе наблюдавшихся экспериментально [13,14,23,24]) связана с возрастанием роли границ раздела при уменьшении характерного размера системы и может быть, наряду с некоторыми иными особенностями [25–27], описана и интерпретирована в рамках термодинамического подхода. Увеличение относительного энергетического вклада границ раздела приводит к смещению положений термодинамического равновесия, что на фазовых диаграммах проявляется в сдвигах и деформациях характеристических линий, отображающих изменения взаимных растворимостей, объемных долей сосуществующих фаз и температур фазовых переходов, причем величины изменений зависят от размера системы [1,2,10,13–23,28], ее формы [1,2,10,18–22] и термодинамических характеристик ее межфазных границ [28]. При описании процессов и свойств систем малого объема справочные

данные о диаграммах состояния требуют существенного уточнения с учетом подобных эффектов.

В системах, представленных каплями жидких расслаивающихся растворов (например, смесями олигомерных фракций полибутадиена и полистирола, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре [29,30]) в микро- и наноразмерных порах, подобных описанным в [1–3,7,9], форма поры, оказывающая влияние на равновесный фазовый состав, может гибко задаваться плавными деформациями матрицы при различных вариантах приложения нагрузки. Расслаивание жидких растворов в порах зачастую приводит к образованию структуры „ядро–оболочка“ (*core-shell*) [1,2,31,32]. Форма поры, определяющаяся степенью деформации матрицы, может быть охарактеризована параметрически с использованием различных подходов [1,2,10,20–22,33–35], включая методы фрактальной геометрии [1,10,21,22,33].

Термодинамическая модель фазовых равновесий в бинарных расслаивающихся жидких растворах в порах деформируемой матрицы

Объектами моделирования являются капли эквимольного состава жидкого расслаивающегося раствора олигомеров полибутадиена (PBD) и полистирола (PS) в порах деформируемой матрицы при температуре $T = 300$ К. Согласно [29,36], в макроскопической системе компоненты данной смеси не образуют непрерывного ряда жидких растворов, расслаиваясь с верхней критической температурой растворения (ВКТР) ~ 420 К. Предполагается, что при расслаивании в поре образуется единичное сферическое включение жидкого раствора, окруженное слоем жидкого раствора другого состава (*core-shell*-структура). Пory в недеформированной матрице имеют сферическую форму; и без потери общности дальнейших выводов положим, что при деформации они приобретают форму эллипсоидов (рис. 1), при этом

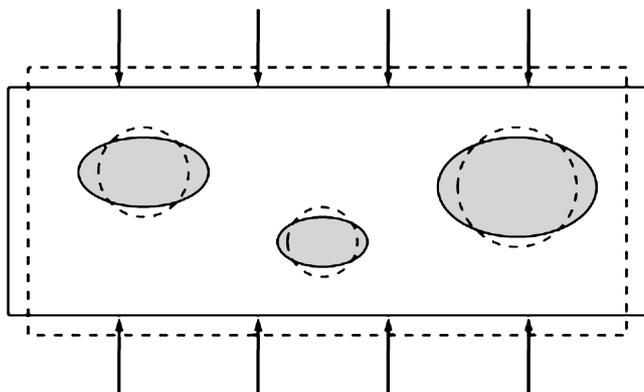


Рис. 1. К постановке задачи: раствор полимеров в порах деформируемой матрицы; штрихом показана недеформированная матрица со сферическими порами, сплошной линией — продеформированная матрица с порами в форме эллипсоидов.

сжимаемость жидкости, согласно [3], не учитывается. Для описания формы поры подобно [1,2,10,20–22] используем коэффициент формы поры k , численно равный отношению площади поверхности эллиптической поры в продеформированной матрице A к площади поверхности поры до деформации A_0 , $k = A/A_0$. Если смесь находится в двухфазном состоянии с конфигурацией *core-shell*, то геометрические характеристики системы описываются выражениями

$$V_j = \sum n_{ij}V_i, \quad A_c = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{2/3}, \quad A_s = \pi d^2, \quad (1)$$

где d — диаметр поры до деформации матрицы (эффективный диаметр поры); V_j — объем фазы j ; $j = c, s$; индексам c и s соответствуют *core*- и *shell*-фазы; n_{ij} и V_i — число молей компонента i в фазе j и мольный объем компонента i , $i = 1, 2$; индексам 1 и 2 отвечают полибутадиен и полистирол соответственно; A_c и A_s — площади поверхностей *core*- и *shell*-фаз. Мольные объемы компонентов оценивались аналогично [29,37], согласно аддитивной схеме А. Бонди [38], путем суммирования вкладов в объем молекулы от каждого структурного элемента [29] и равны $V_1 = 1910$ см³/mol, $V_2 = 1450$ см³/mol. Молекулярные массы рассматриваемых олигомеров PBD и PS составляют $M_1 = 2655$ и $M_2 = 2400$ u.a.m.u. соответственно [29].

Условия сохранения вещества при фазовом превращении в закрытой двухкомпонентной системе связывают объем частицы, суммарное количество вещества в системе n , число молей каждого из компонентов n_i и концентрации x_{ij} компонентов i в фазах j :

$$\frac{1}{6} \pi d^3 = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad n_1 = n_2 = 0.5n, \quad n_i = n_{ic} + n_{is},$$

$$x_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{1j} + n_{2j}}. \quad (2)$$

Критерием равновесного состояния системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела

$$g = (n_{1c} + n_{2c})G(x_{1c}, T) + (n_{1s} + n_{2s})G(a_{1s}, T) + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_c, \quad (3)$$

где σ_s, σ_{cs} — поверхностные натяжения на внешней (*-shell*) и на внутренней (*core-shell*) границах раздела.

Функция Гиббса рассматриваемой системы в области жидких растворов получена в рамках модели Флори–Хаггинса [29,37], традиционно записываемой через объемные доли компонентов [39]:

$$G_j(\varphi_{1f}, T) = RT \left(\frac{\rho_1}{M_1} \varphi_{1f} \ln \varphi_{2f} + \chi_{12}^f \varphi_{2f} \right),$$

$$\varphi_{1f} = \frac{n_{1f} V_1}{V_f}, \quad \varphi_{2f} = 1 - \varphi_{1f}, \quad (4)$$

где φ_{if} — объемная доля компонента i в фазе f ; ρ_i — „плотность“ мономерного сегмента каждого из

компонентов, оцениваемая как отношение молекулярной массы мономера к объему его молекулы [29] (последний рассчитывался также в соответствии со схемой А. Бонди [38]); χ_{12}^f — коэффициент Флори–Хаггинса для фазы f , вычисляемый согласно [29]:

$$\chi_{12}^f = 0.0043 - 7.1 \cdot 10^{-6}T + (0.0003 - 6.9 \cdot 10^{-7}T) \times (\varphi_{1f} - \varphi_{2f}) + (0.000324 - 6.4 \cdot 10^{-7}T)(\varphi_{1f} - \varphi_{2f})^2. \quad (5)$$

Температурные зависимости поверхностных натяжений чистых полибутадиена и полистирола получены в [40]; при $T = 300$ К они составляют $\sigma_1 \approx 45.63$ мДж/м², $\sigma_2 \approx 41.86$ мДж/м². В соответствии с [1,2] (и ссылки в [1]), поверхностные натяжения жидких растворов органических компонентов на внешней (*s-shell*) границе описываются в линейном приближении: $\sigma_s(x) = \sigma_2(1 - x_2) + \sigma_1x_{1s}$. Для оценки поверхностного натяжения внутренней (*core-shell*) границы σ_{cs} используется разложение поверхностного натяжения каждого из компонентов на несколько составляющих [40], и, как показано в [41], для обоих компонентов системы доля составляющей, связанной с дисперсионными взаимодействиями, превышает 80%; расчет величины σ_{cs} осуществляется в рамках модели Ф. Фоукса [42]:

$$\sigma_{cs} = \sigma_c + \sigma_s - \sqrt{\sigma_c^d \sigma_s^d}, \quad \sigma_c(x) = \sigma_2(1 - x_{2c}) + \sigma_1x_{1c}, \\ \sigma_f^d(x) = \sigma_2^d(1 - x_{2f}) + \sigma_1^d x_{1f}. \quad (6)$$

Оценки величин дисперсионных составляющих σ_i^d поверхностных натяжений чистых компонентов получены в [41] и при рассматриваемой температуре составляют $\sigma_1^d \approx 38.08$ мДж/м², $\sigma_2^d \approx 36.88$ мДж/м².

Результаты моделирования и обсуждение

Система с *core-shell*-структурой имеет два термодинамически равновесных гетерогенных состояния (минимума функции Гиббса (3)), различающихся взаимным расположением сосуществующих жидких растворов. В макроскопической системе, где энергетический вклад границ раздела мал, свободная энергия обоих состояний одинакова, а составы сосуществующих фаз соответствуют справочным данным [29,36]. С уменьшением размера системы рост вклада энергии межфазных границ приводит к смещению минимумов функции Гиббса, в результате чего равновесные составы и объемы сосуществующих фаз в обоих *core-shell*-состояниях отличаются от справочных значений для макросистем, различаются между собой и зависят от объема и площади внутренней поверхности поры (степени деформации матрицы). При этом состояние, где *shell*-фаза образована раствором на основе PBD, имеет при $T = 300$ К большую энергию межфазных границ

и является метастабильным (соответствует локальному минимуму функции Гиббса (3)).

Как показано на рис. 2, *a*, в состоянии с раствором PS в PBD в положении *shell*-фазы уменьшение объема поры и деформация матрицы (увеличение коэффициента формы поры k) сопровождаются заметным повышением растворимости полистирола в полибутадиене. Например, в порах сферической формы (в недеформированной матрице) растворимость PS составляет: в макросистеме ~ 4.18 mol.%; при диаметрах пор 350 и 250 мкм — ~ 8.70 и ~ 12.95 mol.% соответственно (растворимость полибутадиена в полистироле также изменяется, снижаясь в пределах на ~ 1 mol.%). При этом деформация поры диаметром 250 мкм, сопровождающаяся ростом до $k = 1.5$, вызывает увеличение растворимости полистирола в полибутадиене до ~ 20.03 mol.%. Доля объема, занимаемого *core*-фазой в *core-shell*-структуре, в свою очередь, падает при уменьшении диаметра поры и росте k (рис. 2, *b*). Например, в недеформированной матрице объемная доля *core*-фазы, составляя ~ 42.8 vol.% в макросистеме, уменьшается до ~ 39.80 vol.% в поре диаметром 350 мкм и до 37.4 vol.% — в поре диаметром 250 мкм. В последнем случае рост k от 1.00 до 1.50 приводит к дополнительному падению доли *core*-фазы до ~ 33 vol.%.

В состоянии, где *shell*-фаза образована раствором PBD в PS, закономерности отличаются большей сложностью. Растворимость полибутадиена в полистироле в порах любого объема монотонно уменьшается при деформации матрицы (рис. 3, *a*); например, в сферической поре диаметром 40 мкм растворимость PBD составляет ~ 2.38 mol.%, а в поре того же объема с $k = 1.50$ — ~ 1.12 mol.%. При этом реакция растворимости полибутадиена в полистироле на изменение объема поры различна для пор разной формы: для сферических и близких к сферическим пор растворимость при уменьшении объема повышается (составляя, например, ~ 2.42 и ~ 2.67 mol.% в порах диаметром 50 и 30 мкм соответственно при $k = 1.00$). Однако при значительных деформациях матрицы порам меньшего объема соответствует меньшее значение растворимости (например, при $k = 1.5$ растворимость PBD составляет ~ 1.20 и ~ 0.94 mol.% для $d = 50$ и 30 мкм соответственно). Более детально это показано на рис. 3, *b*, где приведены зависимости растворимости от эффективного диаметра поры для различных степеней деформации матрицы от $k = 1.00$ до $k = 1.50$. В интервале $1.00 < k < 1.15$ с уменьшением объема поры растворимость растет, в области $k > 1.15$ — уменьшается. Линия, соответствующая $k = 1.15$, служит своего рода „сепаратрисой“ между этими областями — при данном значении k растворимость практически не зависит от размера поры и близка к макроскопическому значению (штрих на рис. 3, *b*).

Еще одним эффектом является вызываемое деформацией матрицы подавление расслаивания в поре. В состоянии, где *shell*-фаза представляет собой раствор PS в PBD (метастабильном), при $d = 250$ мкм деформация

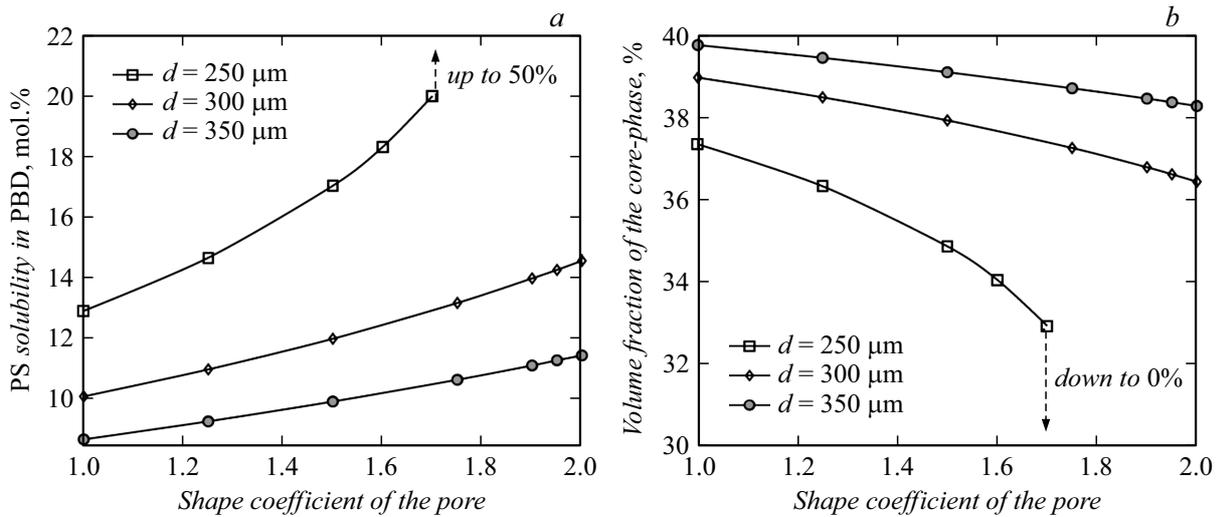


Рис. 2. Зависимость растворимости PS в PBD (a) и объемной доли *core*-фазы (b) от размера и коэффициента формы поры *k* для состояния, где *shell*-фаза образована раствором на основе PBD. Значения растворимости PS в PBD и объемной доли *core*-фазы для макросистем составляют ~ 4.18 и ~ 42.8 vol.% соответственно.

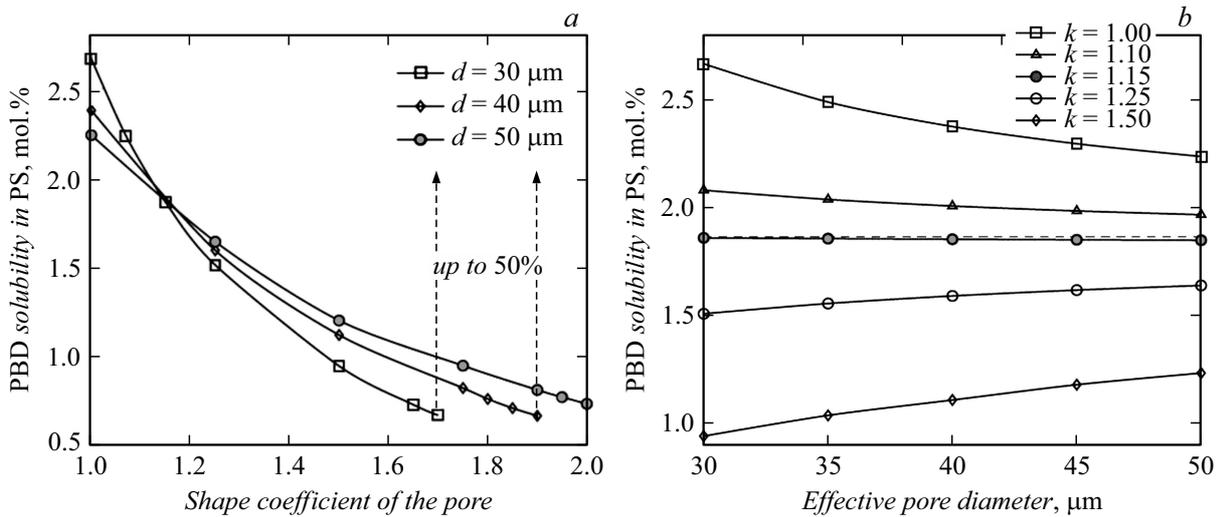


Рис. 3. Зависимости растворимости полибутадиена в полистироле от коэффициента формы (a) и ее размера (b) для состояния, где *shell*-фаза образована раствором на основе PS. Горизонтальным штрихом (b) показана растворимость в системе макроскопического размера.

матрицы с $k > 1.5$ делает расслаивание раствора в поре термодинамически невыгодным. В этом случае исчезает локальный минимум функции Гиббса (3), отвечающий метастабильному гетерогенному состоянию, и метастабильным состоянием становится гомогенное без образования внутренней межфазной границы (т.е. локальный минимум функции Гиббса в этом случае соответствует точке $x_{1c} = x_{2c} = 0$; это показано штриховыми линиями со стрелками на рис. 2). При уменьшении объема поры гомогенизация в метастабильном состоянии происходит при все меньших деформациях матрицы, и при $d < 100 \mu\text{m}$ метастабильное гомогенное состояние заменяет гетерогенное метастабильное уже в сферических порах (и оно существует наряду с гетеро-

генным состоянием, соответствующим глобальному минимуму свободной энергии). В состоянии, где *shell*-фаза образована раствором PBD в PS, в порах с $d = 40 \mu\text{m}$ расслаивание подавляется при $k > 1.90$, с $d = 30 \mu\text{m}$ — при $k > 1.70$; а с $d < 15 \mu\text{m}$ гомогенное состояние соответствует глобальному минимуму функции Гиббса и в сферических порах. В этих случаях глобальный и локальный минимумы функции Гиббса „сливаются“, и гомогенное состояние становится единственным возможным в системе.

Отклонения равновесного фазового состава системы от макроскопических значений и подавление расслаивания являются следствием понижения системой свободной энергии, которое реализуется посредством трех

различных механизмов (при этом энергетический выигрыш, связанный с уменьшением энергии границ раздела, превышает „проигрыш“, связанный с формированием пересыщенных по сравнению с макроскопическими значениями [29,36] растворов):

а) путем переноса вещества в *shell*-фазу (обоих компонентов или преимущественно компонента с большим молярным объемом (PBD)), приводящего к уменьшению площади внутренней межфазной границы;

б) путем преимущественного обогащения *shell*-фазы компонентом с меньшим поверхностным натяжением (PS), приводящего к уменьшению энергетического вклада внешней границы раздела (энергетический вклад внутренней *core-shell*-границы (7) существенно меньше по величине и менее чувствителен к составу сосуществующих фаз);

в) путем сохранения гомогенного состояния без образования внутренней межфазной границы.

При малых k ($1.00 < k < 1.15$), когда форма поры близка к сферической, в состоянии с *core*-фазой, образованной раствором на основе полистирола, реализуется механизм (а). В этом случае при уменьшении объема частицы растет доля полибутадиена в *shell*-фазе, а объемная доля *core*-фазы снижается. В несферических порах при $k > 1.15$, когда площадь внешней межфазной границы велика, происходит смена механизма, и реализуется механизм (б): уменьшение объема поры приводит к росту доли полистирола в *shell*-фазе. При постоянном объеме поры деформация матрицы, приводящая к увеличению площади поверхности поры, также вызывает реализацию механизма (б) (рис. 3, а). При $k = 1.15$ два конкурирующих механизма (а) и (б) „компенсируют“ друг друга, и поэтому растворимость полибутадиена слабо чувствительна к изменению объема поры и практически не отличается от макроскопического значения. В состоянии с *core*-фазой, образованной раствором на основе полибутадиена, механизм (а) реализуется при любых объемах поры и степенях деформации матрицы. В порах малых размеров с высокими k реализуется механизм (в), расслаивание „подавляется“ (это соответствует падению ВКТР раствора в поре ниже температуры $T = 300$ К [2,10,14,17,20,22]).

Следует отметить, что полученные ранее оценки [1,10,17,20–22,28,33] для ряда простых неорганических систем и водных растворов с органическим компонентом позволяют ожидать заметных изменений температур фазовых переходов и фазовых составов при модификации геометрических параметров системы, как правило, лишь в случаях, когда характерный размер системы не превышает сотен нанометров. Как показано выше (рис. 2, 3), в случае полимерных растворов такие эффекты реализуются в области размеров, больших на 3–4 порядка, и изменения растворимостей могут иметь немонотонный характер [1,2]. Также при расслаивании растворов в поре следует ожидать проявления характерных для систем ограниченного объема закономерностей, связанных с зависимостью взаимных растворимостей

компонентов от исходного состава системы (данные закономерности рассмотрены в [43]).

Выполненные термодинамические оценки демонстрируют возможность создания систем, где число, составы и термодинамическая устойчивость фаз (а также весь комплекс свойств, связанных с равновесным фазовым составом) задаваемы и управляемы путем простых внешних воздействий (например, деформацией матрицы). Многовариантность устойчивых состояний системы [2,10,17,20–22] и возможность управляемого перехода между этими состояниями [2,24,44] делают полученные закономерности актуальными при создании и моделировании адаптивных мультистабильных систем, например, мемристивных устройств [45], а также соответствующих элементов нейронных сетей [46].

Заключение и выводы

Проведенный термодинамический анализ влияния геометрических характеристик пор (задаваемых их объемом и деформацией пористой матрицы) на фазовые равновесия в расслаивающихся внутривидовых растворах на примере системы полибутадиен–полистирол приводит к следующим выводам:

1) в микроскопических порах равновесный состав и объем сосуществующих при расслаивании растворов фаз являются функцией геометрических характеристик поры. В образующейся при расслаивании *core-shell*-структуре возможно два устойчивых гетерогенных состояния, одно из которых метастабильно, при этом для различных состояний *core-shell*-структуры реакции взаимных растворимостей компонентов и объемов фаз на изменение объема и формы поры могут отличаться, что объясняется существованием нескольких различных механизмов понижения свободной энергии системы путем межфазного перераспределения компонентов;

2) в порах малого объема или при сильных деформациях матрицы распад раствора становится термодинамически невыгодным, и устойчивым становится гомогенное состояние раствора любого состава вплоть до эквивалентного. При этом подобные эффекты (индуцированные деформацией изменения взаимных растворимостей и гомогенизация) становятся заметными при эффективных диаметрах пор порядка сотен нанометров и менее.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-08-01356-а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 278. P. 363. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050
- [2] *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 14. С. 10–12. [*Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // Tech. Phys. Lett. 2019. Vol. 45. N 7. P. 697–699.] DOI: 10.1134/S1063785019070289
- [3] *Брагов А.М., Игумнов Л.А., Константинов А.Ю., Ломунов А.К., Антонов Ф.К., Моссаковский П.А.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 20. С. 82–87. [*Bragov A.M., Igumnov L.A., Konstantinov A.Yu., Lomunov A.K., Antonov F.K., Mossakovskii P.A.* // Tech. Phys. Lett. 2014. Vol. 40. N 10. P. 923–925.] DOI: 10.1134/S1063785014100186
- [4] *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Юрков Г.Ю.* // Неорган. матер. 2012. Т. 48. № 3. С. 346–354. [*Ivicheva S.N., Kargin Yu.F., Shvorneva L.I., Kutsev S.V., Yurkov G.Yu.* // Inorg. Mater. 2012. Vol. 48. N 3. P. 289–297.] DOI: 10.1134/S0020168512030065
- [5] *Львов П.Е., Светухин В.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 11. С. 2256–2261. [*L'vov P.E., Svetukhin V.V.* // Phys. Solid State. 2013. Vol. 55. N 11. P. 2374–2380.] DOI: 10.1134/S1063783413110140
- [6] *Sato A., Knoll W., Pennec Y., Djafari-Rouhani B., Fytas G., Steinhart M.* // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 130. P. 11102. DOI: 10.1063/1.3096972
- [7] *Acosta C., Pérez-Esteve E., Fuenmayor C.A., Benedetti S., Cosio M.S., Soto J., Sancenón F., Mannino S., Barat J., Marcos M.D., Martínez-Máñez R.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. N 9. P. 6453–6460. DOI: 10.1021/am405939y
- [8] *Li Y., Zhang X., Manyalo J.M., Tian Z., Ji J.* // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 277. P. 577–583. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.111
- [9] *Federico S., Herzog W.* // Intern. J. Solid. Structur. 2008. Vol. 45. P. 2160–2172. DOI: 10.1016/j.ijsolstr
- [10] *Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В.* // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 4. С. 556–561. [*Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V.* // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 4. P. 512–517.] DOI: 10.1134/S1063784219040200.2007.11.014
- [11] *Бараш Ю.С., Нотыч О.И.* // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 2. С. 542. [*Barash Yu.S., Notych O.I.* // JETP. 1990. Vol. 71. N 2. P. 301–307.]
- [12] *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Самсонов М.В., Соколов Д.Н., Новожиллов Н.В.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 76–80. [*Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Samsonov M.V., Sokolov D.N., Novozhilov N.V.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. Vol. 9. N 4. P. 831–835.] DOI: 10.1134/S1027451015040333
- [13] *Титаева Е.К., Федосеев В.Б.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 484–488. [*Titaeva E.K., Fedoseev V.B.* // Cryst. Rep. 2014. Vol. 59. N 3. P. 437–441.] DOI: 10.1134/S1063774514030195
- [14] *Федосеев В.Б., Шишулин А.В., Титаева Е.К., Федосеева Е.Н.* // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 10. С. 2020–2025. [*Fedoseev V.B., Shishulin A.V., Titaeva E.K., Fedoseeva E.N.* // Phys. Solid State. 2016. Vol. 58. N 10. P. 2095–2100.] DOI: 10.1134/S1063783416100152
- [15] *Sim K., Lee J.* // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 590. P. 140–146. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.101
- [16] *Monji F., Jabbareh M.A.* // CALPHAD: Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2017. Vol. 58. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.calphad.2017.04.003
- [17] *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 574–578. [*Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 6. P. 546–549.] DOI: 10.1134/S0020168518050114
- [18] *Guisbiers G., Mendoza-Pérez R., Bazán-Díaz L., Mendoza-Cruz R., Velázquez-Salazar J.J., Yakamán M.J.* // J. Phys. Chem. 2017. Vol. 121. N 12. P. 6930–6939. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09115
- [19] *Cui M., Lu H., Jiang H., Cao Z., Meng X.* // Sci. Rep. 2017. N 7. P. 1–10. DOI: 10.1038/srep41990
- [20] *Федосеев В.Б., Шишулин А.В.* // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 7. С. 1382–1388. [*Fedoseev V.B., Shishulin A.V.* // Phys. Solid State. 2018. Vol. 60. N 7. P. 1398–1404.] DOI: 10.1134/S1063783418070120
- [21] *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Кинет. катал. 2019. Т. 60. № 3. С. 334–338. [*Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // Kinet. Catal. 2019. Vol. 60. N 3. P. 315–319.] DOI: 10.1134/S0023158419030121
- [22] *Shishulin A.V., Potapov A.A., Fedoseev V.B.* Advances in Artificial Systems for Medicine and Education II / Ed. by Z. Hu, S. Petoukhov, M. He. Springer, 2020. P. 405–413. DOI: 10.1007/978-3-030-12082-5_37
- [23] *Straumal B., Baretzky B., Mazilkin A., Protasova S., Myatiyev A., Straumal P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 10. P. 1963–1970. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.005
- [24] *Федосеев В.Б.* // Нелинейная динамика. 2017. Т. 13. № 2. С. 195–206. [*Fedoseev V.B.* // Russ. J. Nonlin. Dyn. 2017. Vol. 13. N 2. P. 195–206.] DOI: 10.20537/nd1702004
- [25] *Долинный А.И.* // Высокомолекулярное соединение. Сер. В. 2005. Т. 47. № 8. С. 1557–1562.
- [26] *Магомедов М.Н.* // ТВТ. 1990. Т. 28. № 6. С. 1112–1170. [*Magomedov M.N.* // High Temp. 1990. Vol. 28. N 6. P. 843–847.]
- [27] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 141–145. [*Magomedov M.N.* // Tech. Phys. 2010. Vol. 55. N 9. P. 1373–1377.] DOI: 10.1134/S1063784210090227
- [28] *Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В.* // Буллеров. сообщ. 2017. Т. 51. № 7. С. 31–37.
- [29] *Li Y.C., Wang C.P., Liu X.J.* // CALPHAD: Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2009. Vol. 33. P. 415–419. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.12.007
- [30] *Смирнова Н.Н., Колякина Е.В., Кулагина Т.Г., Гришин Д.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 10. С. 2251–2257. [*Smirnova N.N., Kolyakina E.V., Kulagina T.G., Grishin D.F.* // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62. N 10. P. 2251–2257.] DOI: 10.1007/s11172-013-0325-5
- [31] *Li M., Jia P., Sun X., Geng H., Zuo M., Zhao D.* // Appl. Phys. A. 2016. Vol. 122. P. 266. DOI: 10.1007/s00339-016-9819-y
- [32] *Zhao D., Bo L., Wang L., Li S.* // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5. P. 046508. DOI: 10.1088/2053-1591/aaba4a
- [33] *Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В.* // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 9. С. 1420–1426. [*Shishulina A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V.* // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 9. P. 1343–1349.] DOI: 10.1134/S1063784219090172
- [34] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 84–91. [*Magomedov M.N.* // Tech. Phys. 2016. Vol. 61. N 5. P. 722–729.] DOI: 10.1134/S1063784216050145

- [35] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 14. С. 94–102. [Magomedov M.N. // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. N 7. P. 761–764.] DOI: 10.1134/S1063785016070245
- [36] Han C.D., Chun S.B., Hahn S.F., Harper S.Q., Savickas P.J., Meunier D.M., Li L., Yancin T // Macromolecules. 2008. Vol. 31. N 2. P. 394–402. DOI: 10.1021/ma971309e
- [37] Ougizawa T., Walsh D.J. // Polymer J. 1993. Vol. 25. N 12. P. 1315–1318. DOI: 10.1295/polymj.25.1315
- [38] Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. N 3. P. 441–451. DOI: 10.1021/j100785a001
- [39] Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 337–368.
- [40] Wu S. // J. Macromol. Sci. C. 1974. Vol. 10. P. 1–73. DOI: 10.1080/15321797408080004
- [41] Jia L., Shi B. // J. Macromol. Sci. B. 2011. Vol. 50. P. 1042–1046. DOI: 10.1080/00222348.2010.497439
- [42] Fowkes F.M. Chem. Phys. Interface. / Ed. by American Chem. Society. Washington: D.C., 1965. P. 1–12.
- [43] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Неорг. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 16–20. [Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. N 1. P. 14–18.] DOI: 10.1134/S0020168518050114
- [44] Advances in Memristors, Memristive Devices and Systems / Ed. by S. Vaidyanathan, C. Volos. Springer, Cham, 2017. 511 p. DOI: 10.1007/978-3-319-51724-7
- [45] Герасимова С.А., Михайлов А.Н., Белов А.И., Королев Д.С., Горшков О.Н., Казанцев В.Б. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1248–1254. [Gerasimova S.A., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Korolev D.S., Gorshkov O.N., Kazantsev V.B. // Tech. Phys. 2017. Vol. 62. N 8. P. 1259–1265.] DOI: 10.1134/S1063784217080102
- [46] Gerasimova S.A., Mikhaylov A.N., Korolev D.S., Belov A.I., Antonov I.N., Gorshkov O.N., Kazantsev V.B. // Opera Medica et Physiolog. 2016. Vol. 2. N 2(3). P. 64–80. DOI: 10.20388/OMP2016.00S2.005