

Особенности фазовых переходов в молекулярных кристаллах диолов

© В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, N. Nakamura*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

* Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University,
Kusatsu, Shiga, Japan

E-mail: V. Marikhin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2009 г.)

Проведен сравнительный анализ фазовых переходов в молекулярных кристаллах диолов с разной длиной цепи [1,15-пентадеканедиол $(\text{CH}_2)_{14}(\text{OH})_2$ и 1,16-гексадеканедиол $(\text{CH}_2)_{15}(\text{OH})_2$] методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Количественный анализ температурной зависимости теплоемкости на основе теории размытых (Δ -образных) фазовых переходов первого рода и использование температурного гистерезиса позволили выявить ряд новых эффектов, связанных с особенностями фазовых переходов в молекулярных кристаллах диолов.

PACS: 61.30.Cz, 65.40.Ba

1. Введение

Исследование диолов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$) представляет интерес из-за возможности выяснения влияния типа концевых групп на структуру и свойства кристаллов, образуемых длинноцепочечными молекулами (спирты, парафины, органические кислоты). Объемная составляющая энергии в этих кристаллах обусловлена когезионным взаимодействием между метиленовыми транс-последовательностями в кристаллических сердечниках ламелей и пропорциональна длине этих последовательностей. Поверхностная же составляющая включает взаимодействие между концевыми группами, различными для разных типов соединений: в парафинах это группы CH_3 ; в диолах и спиртах — гидроксильные группы OH с существенно более сильным взаимодействием. Это приводит к значительному увеличению торцевой поверхностной энергии в таких кристаллах, в частности в α , ω -алкандиолах, и, как следствие, к существенному увеличению их теплофизических характеристик по сравнению с n -парафинами одинаковой длины цепи. Вместе с тем структура и свойства длинноцепочечных α , ω -алкандиолов изучены существенно хуже, чем n -парафинов [1–8].

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований [9–12] морфологии молекулярных кристаллов диолов и ее трансформации при фазовых переходах в кристаллах с разной длиной цепи. Экспериментальные данные на различающихся длиной цепи 1,15-пентадеканедиоле $(\text{CH}_2)_{13}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ — D-15 и 1,16-гексадеканедиоле $(\text{CH}_2)_{14}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ — D-16, полученные методом ДСК при вариации скоростей нагревания и охлаждения, позволили устранить методические погрешности и определить истинные значения термодинамических параметров фазовых переходов с целью количественного описания скачков теплоемкости на основе теории самосогласованного поля.

2. Эксперимент

Методики синтеза и приготовления образцов α , ω -алкандиолов аналогичны использованным в работе [10]. Вес образцов для калориметрических испытаний методом ДСК составлял 1–3 мг. Измерения на стандартно калиброванном калориметре DSC-2 Perkin-Elmer проводились в области температур 300–400 К в диапазоне скоростей нагревания и охлаждения 0.3–10 К/мин.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов D-15 (кривые 1 и 2) и D-16 (кривые 3 и 4). При нагревании на кривых видны эндотермические пики плавления, а при охлаждении — экзотермические пики кристаллизации. Видно, что процесс изменения фазового состояния расплав–кристалл при охлаждении происходит в два этапа, которым соответствуют температуры минимумов экзотермических пиков $T_{\min 1}$ и $T_{\min 2}$. При нагревании переход из кристаллического состояния в расплав осуществляется поразному: для D-15 плавление происходит в два этапа — на кривых ДСК виден дублет с температурами максимумов $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$, тогда как для D-16 этот переход происходит в один этап, минуя промежуточное фазовое состояние.

Аналогичная картина наблюдалась нами для диолов с более длинной цепью ($n = 22, 44$) [11,12], поэтому можно ожидать, что для D-15 и D-16 эндотермический пик с $T_{\max 1}$ при нагревании связан, по-видимому, с фазовым переходом в твердом состоянии T_{s-s} , за которым следует при температуре $T_{\max 2}$ плавление образца. Соответственно при охлаждении из расплава в этом случае наблюдается обратная картина: при $T_{\min 2}$ происходит их кристаллизация, а при $T_{\min 1}$ — твердофазный переход.

Для понимания физической природы регистрируемых на термограммах переходов необходимо прояснить картину с наблюдаемым температурным несопадением пиков: на кривых ДСК видны смещения относительных положений максимумов эндо- и экзопиков в циклах нагревание-охлаждение $\{(T_{\max 1} - T_{\min 1})$ и $(T_{\max 2} - T_{\min 2})\}$ (рис. 1). Оказалось, что смещения (так называемый эффект гистерезиса) имеют для каждого из пиков дублета свою природу, обусловленную методической и физической причинами. Известно [13], что при использовании метода ДСК возникают методические погрешности (смещение пиков), связанные с наличием термосопротивления исследуемого образца в калориметрической ячейке, которое существенно зависит от массы образца и скорости сканирования. В работе [14] показано, что эти методические погрешности могут быть устранены следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования V (нагрева или охлаждения) строятся зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температур переходов. На рис. 2 представлены подобные зависимости в циклах нагревание-охлаждение. Экстраполяционные (истинные значения) температуры фазовых переходов $T_{\max 1}$, $T_{\min 1}$, $T_{\max 2}$ и $T_{\min 2}$ для D-15 оказались равны соответственно 350.0, 333.4, 361.9 и 361.9 К. Величина температурного гистерезиса для более низкотемпературного пика ($\Delta T = T_{\max 1} - T_{\min 1}$) составила в этом диоле $\Delta T = 16.6$ К, а для более высокотемпературного пика $\Delta T = T_{\max 2} - T_{\min 2} = 0$. В диоле с более длинной цепью (D-16) экстраполяционные значения $T_{\max 1}$, $T_{\min 1}$, $T_{\max 2}$ и $T_{\min 2}$ оказались равны соответственно 365.1, 355.6, 366.0 и 366.0 К, а величины ΔT составили 9.5 и 0 К.

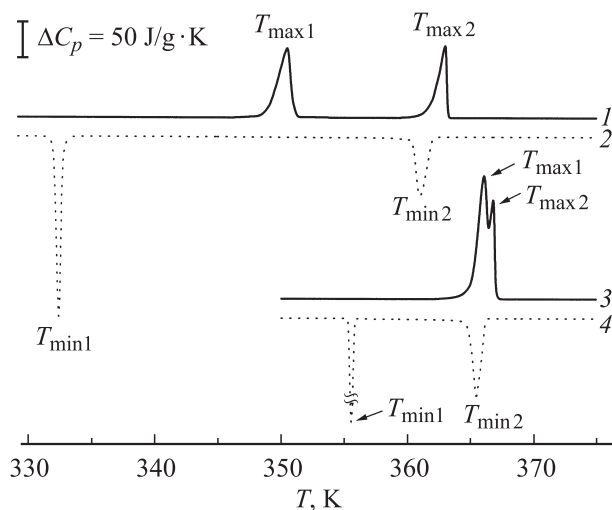


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании (сплошные) и охлаждении (пунктирные линии) образцов D-15 (1, 2) и D-16 (3, 4). Скорость сканирования 0.31 К/мин.

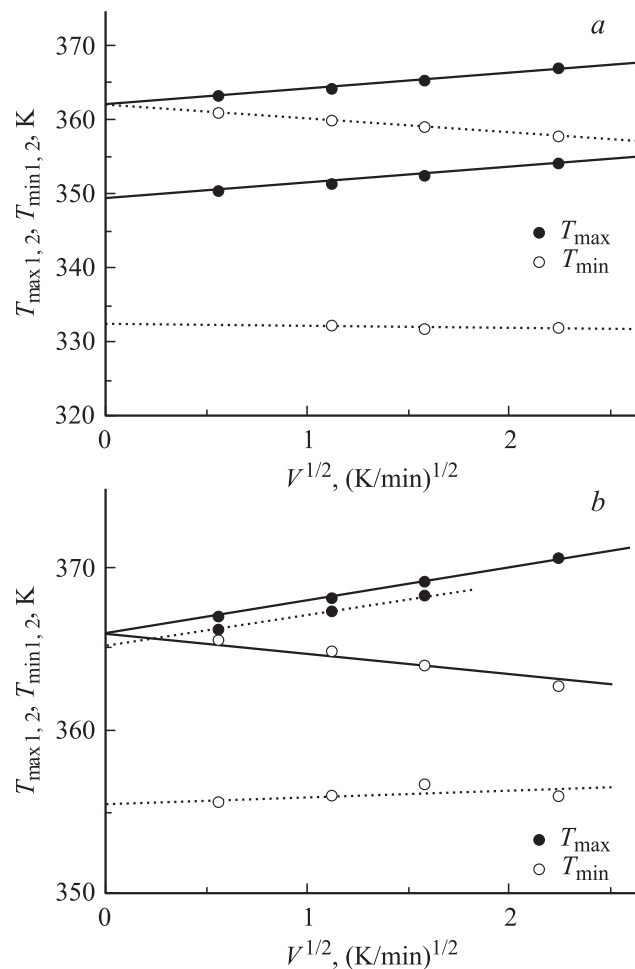


Рис. 2. Зависимость температур $T_{\max 1,2}$ и $T_{\min 1,2}$ от скорости сканирования для образцов D-15 (a) и D-16 (b). Темные символы — нагревание, светлые — охлаждение.

На основании полученных данных можно заключить, что в действительности для высокотемпературных максимумов температурный гистерезис в циклах нагревание-охлаждение отсутствует, а наблюдаемая на экспериментальных кривых ДСК разница в их положении на температурной шкале обусловлена методическими причинами. В то же время даже после устранения методической погрешности в этих образцах наблюдается эффект гистерезиса для низкотемпературного перехода.

Как известно [15], наличие или отсутствие температурного гистерезиса какого-либо физического свойства, в том числе для пиков на температурной зависимости теплоемкости, является одним из признаков, по которому фазовые переходы относят соответственно к переходам первого или второго рода. Поэтому отсутствие гистерезиса для вторых максимумов прямо указывает на принадлежность высокотемпературных пиков в дублете к переходам второго рода. Если не использовать экстраполяционные зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, применяемые в настоящей работе, а пользоваться лишь данными, полученными при одной скорости сканирования

Таблица 1. Термодинамические параметры фазовых переходов в D-15 и D-16

Кристалл	ΔH_1 , J/g	ΔS_1 J/g·K	ΔH_2 , J/g	ΔS_2 J/g·K	ΔH_{sum} , J/g	ΔS_{sum} J/g·K
D-15	135	0.390	99	0.272	235	0.662
D-16	140	0.382	105	0.286	245	0.668

по температуре (рис. 1), то высокотемпературные пики можно ошибочно также отнести к переходам первого рода. С другой стороны, наличие истинного гистерезиса для низкотемпературного пика позволяет на основании данных ДСК отнести этот переход к твердофазному (структурному) переходу первого рода, связанному с изменением типа симметрии кристалла. Ранее [5] методом рентгеновской дифракции было показано, что в температурном интервале, соответствующем пику теплоемкости с $T_{\text{max}1}$, действительно происходит изменение симметрии кристалла — орторомбическая элементарная субъединица превращается в гексагональную в кристаллических сердечниках ламелей.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) переходов в исследованных образцах, которые в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям $\Delta H_{\text{exp}} = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S_{\text{exp}} = \int C_p(T)d(\ln T)$. В табл. 1 указаны также суммарные значения энтальпии (ΔH_{sum}) и энтропии (ΔS_{sum}) переходов, в том числе для случая перекрывающихся пиков.

Как видно из рис. 1, экзопики C_p , соответствующие фазовым переходам первого и второго рода, в цикле охлаждения (переход из расплава в кристаллическое состояние) четко разнесены на температурной шкале. С другой стороны, в цикле нагревания (переход из кристаллического состояния в расплав) соответствующие эндопики либо четко разделены (D-15), либо частично сливаются (D-16). Для разделения накладывающихся пиков воспользуемся свойством переходов первого рода — наличием температурного гистерезиса, т.е. разницы между температурами переходов при нагревании и охлаждении. Для экспериментального разделения переходов в диоле D-16 была проделана процедура, показанная на рис. 3: образец нагревался до состояния расплава при $T = 373$ К (кривая 1), после чего охлаждался, минуя экзотермический пик при $T_{\text{min}2}$, до температуры $T_{\text{min}2} - \Delta T \approx 357$ К (кривая 3). Таким образом фиксировалось промежуточное фазовое состояние, при котором в цикле охлаждения твердофазный переход первого рода еще не произошел, а упорядочение, связанное с переходом второго рода, уже осуществилось. Повторный нагрев от температуры $T_{\text{min}2} - \Delta T$ до температуры расплава (кривая 2) должен в этом случае показать „чистый“ переход второго рода. По разнице между пиками на первичной и повторной кривых нагревания можно выделить эндотермический эффект, отвечающий фазовому переходу первого рода в D-16.

Таким образом были выделены эндотермические эффекты, по форме напоминающие так называемые Λ -образные пики (рис. 4). Однако их форма оказалась несимметричной, что позволяет предположить наличие по крайней мере двух составляющих. Анализ параметров пиков, отвечающих твердофазному фазовому переходу в D-15 и D-16, так же как и в работах [9–12], проводился согласно теории самосогласованного поля [16]

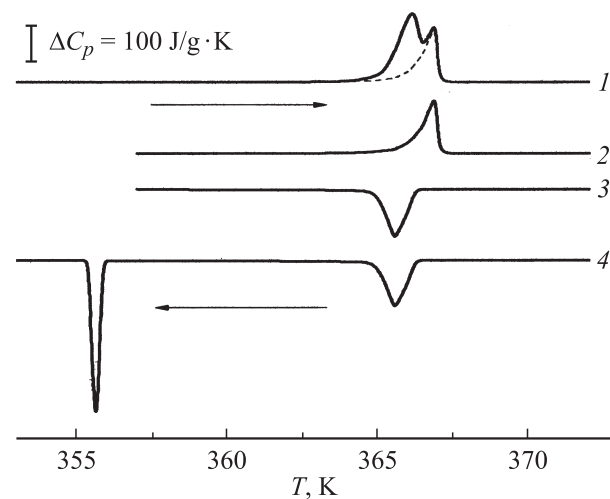


Рис. 3. Кривые ДСК образца D-16, полученные при нагревании (1, 2) и охлаждении (3, 4). Штриховая линия — кривая 2, наложенная для сравнения на кривую 1. $V = 0.31$ К/мин.

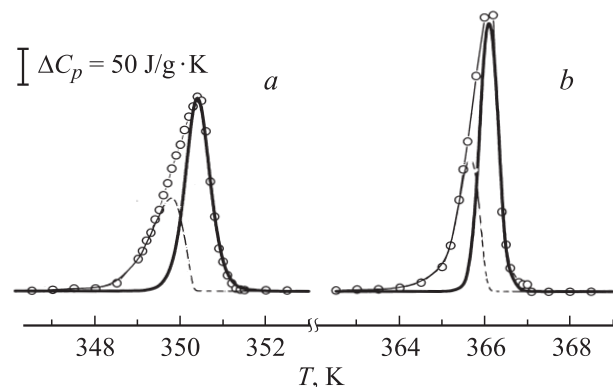


Рис. 4. Кривая ДСК, соответствующая твердофазному переходу первого рода в D-15 (a), и результат выделения твердофазного перехода по разнице между пиками на кривых 1 и 2 (рис. 3) для D-16 (b). Точки — экспериментальные данные, жирные линии — расчетная зависимость (см. текст), штриховые линии — результат вычитания из экспериментальной кривой расчетной.

применительно к Λ -образным размытым переходам первого рода [17,18]. В этом случае соотношение для температурной зависимости теплоемкости имеет вид

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m \exp[B(T - T_0)/T_0] \times [1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]]^{-2}, \quad (1)$$

где T_0 — температура фазового перехода первого рода, ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, B — атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (1) производился по каждому из пиков со значениями T_0 и ΔC_{\max} , соответствующими температурам и амплитудам максимумов пиков. Априори в несимметричных по форме пиках при вариации параметра B можно было ожидать совпадения расчетной зависимости ΔC_p либо с правым (высокотемпературным), либо с левым (низкотемпературным) плечом пика. Однако для сравнительно пологого низкотемпературного плеча пика удовлетворительного совпадения получить не удалось. На рис. 4 показаны результаты расчетов теплоемкости на основании экспериментальных значений ΔC_m и T_0 , из которых видно, что наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось с правым (высокотемпературным) плечом пика при значениях $B_{15} = 1900$ и $B_{16} = 3200$ соответственно для D-15 и D-16. Аналогичная картина наблюдалась нами для диола с более длинной цепью ($n = 44$) [11].

Параметр B в приведенном выше соотношении содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с величиной пика теплоемкости ΔC_m

$$\Delta C_m = q_0 B / 4T_0, \quad (2)$$

где q_0 — теплота превращения, и элементарным объемом превращения ω

$$B = \omega \rho q_0 / kT_0, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Параметр B оказывается структурно-чувствительным параметром, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы [19]. Из соотношения (2) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (3) — элементарный объем превращения ω (плотность кристаллов диолов $\rho \sim 1.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [6]). Результаты расчета по этим соотношениям представлены в табл. 2.

В работе [20] показано, что элементарные объемы областей зародышеобразования новой фазы в нормальных спиртах, связанные с твердотельным переходом, зависят от четности числа C—C-связей. Так, для четных n объемы ω составляют $\sim 200 \text{ nm}^3$, а для нечетных $n \sim 100 \text{ nm}^3$. Для диолов с более длинной цепью и четным числом C—C-связей объемы ω также составляют $\sim 200 \text{ nm}^3$ [11,12]. Сравнение приведенные в табл. 2

Таблица 2. Параметры, полученные при расчете пика теплоемкости по соотношениям (1)–(4)

Кристалл	$q_0, \text{ J/g}$	$q, \text{ J/g}$	$\omega, \text{ nm}^3$	$\Delta E_1, \text{ J/g}$	$\Delta E_2, \text{ J/g}$	$\Delta E_{\text{sum}}, \text{ J/g}$
D-15	81	54	110	77	49	126
D-16	85	55	175	78	47	125

значений ω показывает для D-15 и D-16 характерную для спиртов зависимость элементарных объемов областей зародышеобразования новой фазы от четности числа C—C-связей. Как отмечалось в работе [20], такое двукратное различие обусловлено особенностями надмолекулярной структуры исследованных материалов.

Оценка числа молекул, участвующих в образовании зародыша новой фазы, показывает, что в элементарных объемах превращения в области перехода первого рода содержится от ~ 200 до ~ 500 молекул соответственно для нечетных и четных n , т.е. область превращения захватывает весьма большой домен.

Рассмотрим возможные локальные места возникновения устойчивых зародышей новой фазы. Форма и местоположение домена или зародыша новой фазы определяются соотношением объемной и поверхностной энергий надмолекулярной структуры, состоящей из стопок ламелей, т.е. кристаллических сердечников и межламелярных „прослоек“. Сердцевину ламелей образуют плотноупакованные „стержни“ — метиленовые участки молекулы, которые связаны между собой так называемым универсальным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием между CH_2 -группами. Межслоевые прослойки в диолах состоят из концевых групп $\text{CH}_2\text{—OH}$. Последние, как показано методом ИК-спектроскопии [9], образуют протяженные ассоциаты из водородных связей между гидроксильными группами. Из соображений минимизации внутренней энергии, во-первых, естественно предположить, что зародыш новой фазы может располагаться в пределах одной ламели. Во-вторых, фазовая граница не может проходить через часть молекулы, т.е. через наиболее сильные химические связи в структуре молекул (C—C, C—O и C—H), и, по-видимому, проходит по межмолекулярным контактам через относительно слабые ван-дер-ваальсовы связи между метиленовыми группами соседних молекул и концевыми группами $\text{CH}_2\text{—OH}$. Таким образом, домен можно представить в виде параллелепипеда, состоящего из параллельно упакованных „стержней“, в основании которых содержится 200–500 метиленовых цепей. Следует отметить, что полученные значения элементарных объемов превращения по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне, и для сегнетоэлектрических материалов они сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ($\sim 10^{-18}\text{—}10^{-17} \text{ cm}^3$) [21,22].

Сравнение экспериментальных и расчетных значений эндотермического пика теплоемкости фазового перехода первого рода позволило выделить дополнительный пик

ΔC_p , показаны на рис. 4. Этот пик имеет меньшую амплитуду и сильную асимметрию и может быть разложен также на составляющие, однако точность эксперимента не позволяет провести надежно эту процедуру. По этой причине расчет данного пика теплоемкости не проводился; в табл. 2 указана только теплота перехода $q = \Delta H_1 - q_0$.

Суммарная энтальпия перехода ΔH_1 (табл. 1) является интегральной характеристикой и отражает общее уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) ΔE_{coh} при нагревании. В исследованных объектах ММВ складывается из так называемого универсального (ван-дер-ваальсового) взаимодействия, к которому можно отнести взаимодействие метиленовых групп между собой (ΔE_1), и специфического — между концевыми гидроксильными группами, образующими водородные связи (ΔE_2). В работах [12,20] для диолов с более длинной цепью и нормальных спиртов установлено, что при фазовом переходе первого рода теплоты превращения q_0 и q (табл. 2) характеризуют изменения соответственно универсального (ΔE_1) и специфического (ΔE_2) межмолекулярного взаимодействия.

Количественной мерой ММВ является энергия когезии E_c , определяемая как энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных контактов и перевода твердого тела через жидкое состояние в газообразную фазу. Уменьшение же энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{coh} происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии ΔE_c при переходе из твердого состояния в расплав. Экспериментально определить это уменьшение для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. ΔE_0 можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, составляет $\sim (0.35-0.4)E_c$ [13].

Изменение энергии такой двухкомпонентной системы при фазовом переходе можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{coh}} &= \Delta E_1 + \Delta E_2 = n_1 \Delta E_{c1} + n_2 \Delta E_{c2} \\ &= (N_1/M_d) \Delta E_{c1} + (N_2/M_d) \Delta E_{c2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь n_1 и n_2 — относительные доли каждой из компонент; N_1 — число молей CH_2 -групп в одном моле диола ($N_1 = 13$ для D-15 и $N_1 = 14$ для D-16); N_2 — число молей OH -групп в одном моле диола ($N_2 = 2$ для D-15 и D-16); $M_d = M(\text{CH}_2)N_1 + 2M(\text{CH}_2\text{OH})$ — молекулярная масса диола; $M(\text{CH}_2) = 14$ — молекулярная масса CH_2 -группы; $M(\text{CH}_2\text{OH}) = 31$ — молекулярная масса CH_2OH -группы; ΔE_{c1} и ΔE_{c2} — уменьшение энергии когезии ΔE_c за счет уменьшения (эндозффект при нагревании) универсального (ван-дер-ваальсовского) и специфического взаимодействия соответственно.

Экспериментально E_c определяется только для низкомолекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезии для них определяется косвенным путем либо рассчитывается [23,24]. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [24] для вкладов от групп CH_2 $E_{c1} = 860 \text{ cal/mol}$ и водородной связи $E_{c2} = 3200 \text{ cal/mol}$.

Результаты расчета общего изменения энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{coh} и отдельных вкладов от универсального и специфического ММВ по соотношению (4) приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что величины ΔE_1 и ΔE_2 в пределах точности оценки энергии когезии совпадают соответственно с теплотами превращения q_0 и q , а их суммы ($\Delta E_1 + \Delta E_2$) сопоставимы с величинами ΔH_1 (табл. 1). Таким образом, по энергетическим параметрам принятая модель хорошо соответствует экспериментальным данным и позволяет оценить относительный вклад в общее изменение энергии перехода от групп CH_2 и CH_2OH .

4. Заключение

Результаты, полученные методом ДСК, позволили экспериментально выделить, используя для этого температурный гистерезис, твердофазные переходы первого рода в диолах $(\text{CH}_2)_{15}(\text{OH})_2$ и $(\text{CH}_2)_{16}(\text{OH})_2$. Проведен количественный анализ параметров переходов на основе теории самосогласованного поля. Совпадение расчетных значений теплот двухстадийного перехода с экспериментальными позволило использовать структурную модель диолов с двумя квазиневазисимыми составляющими. Расчетное изменение энергии такой двухкомпонентной системы при фазовом переходе согласуется с экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] H. Kabayashi, N. Nakamura. Cryst. Res. Technol. **30**, 495 (1995).
- [2] N. Nakamura, S. Setodoi. Acta Cryst. C **53**, 1883 (1997).
- [3] N. Nakamura, T. Jamamoto. Acta Cryst. C **50**, 946 (1994).
- [4] Y. Ogawa, N. Nakamura. Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 943 (1999).
- [5] R. Popovitz-Biro, J. Majewski, L. Margulis, S. Cohen, L. Leiserowitz, M. Lahav. J. Phys. Chem. **98**, 4970 (1994).
- [6] D.M. Small. The physical chemistry of lipids. Plenum, N.Y.–London (1986). 280 p.
- [7] C. Le Fevere de Ten Hove, A. Jonas, J. Penelle. Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng. **76**, 158 (1997).
- [8] N. Nakamura, T. Sato. Acta Cryst. C **55**, 1685 (1999).
- [9] V. Marikhin, V. Egorov, E. Ivan'kova, L. Myasnikova. Macromol. Symp. **214**, 317 (2004).
- [10] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения Б **47**, 2191 (2005).

- [11] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения А **48**, 2138 (2006).
- [12] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 2144 (2007).
- [13] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 430 p.
- [14] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 583 с.
- [16] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). 221 с.
- [17] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во РГУ, Ростов н/Д (1983). 318 с.
- [18] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [19] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
- [20] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. ФТТ **50**, 123 (2008).
- [21] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 254 с.
- [22] В.Я. Фрицберг. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 698 (1983).
- [23] D.W. Van Krevelen. Properties of polymers correlations with chemical structure. Elsevier, N.Y. (1972). 414 p.
- [24] А.А. Аскадский, Л.К. Колмакова, А.А. Тагер, Г.Л. Слонимский, В.В. Коршак. Высокомолекуляр. соединения А **19**, 1004 (1977).