# 07,11,12 Эффект четности — симметрии молекул н-алканов

© А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: borisov.ak@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2024 г. В окончательной редакции 7 марта 2024 г. Принята к публикации 27 марта 2024 г.

> Исследованы особенности фазовых переходов в гомологическом ряду нормальных алканов разной четности. Получены истинные значения термодинамических параметров в результате устранения методических погрешностей дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлено проявление эффекта четности в гомологическом ряду н-алканов как в поведении термодинамических параметров фазовых переходов, так и в процессе структурного перестроения кристаллографической упаковки при твердофазном переходе, обусловленного различной симметрией молекул н-алканов.

> Ключевые слова: н-алканы, молекулярные кристаллы, молекулярная упаковка, симметрия, фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, эффект четности.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58081.46

#### 1. Введение

Одним из перспективных направлений развития "зеленой энергетики" является разработка нового способа преобразования, транспортировки и хранения энергии за счет использования материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM). Широкое использование РСМ позволяет частично отказаться от источников тепла, требующих для своей работы ограниченных энергоресурсов, поскольку РСМ могут преобразовать (накапливать, хранить и выделять) потоки тепловой энергии от различных источников за счет собственных тепловых эффектов в результате фазовых переходов. Одними из наиболее перспективных материалов, применяемых в качестве РСМ, являются длинноцепочечные молекулярные кристаллы н-алканов в силу их высокой энергоэффективности, гибкости термодинамических свойств и доступности [1-3]. Применение н-алканов, а также их смесей в качестве РСМ позволяет создавать комфортные условия жизнедеятельности людей в температурной области от -40 до 70°С. С другой стороны, монодисперсные н-алканы являются удобными модельными объектами для выявления природы фазовых переходов и установления закономерностей "структура-свойство" в силу отсутствия структурных и конформационных дефектов.

В предыдущих наших работах [4,5] проводились исследования термодинамических свойств некоторых н-алканов и были замечены их зависимости от четности числа атомов углерода в цепи. В данной работе для выявления надежных зависимостей свойств от четности и установления причин их появления исследуется широкий гомологический ряд н-алканов при варьировании длины цепи (гексадекан  $C_{19}H_{34}$ , гептадекан  $C_{19}H_{40}$ , эйкозан  $C_{20}H_{42}$ ,

генэйкозан C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>, докозан C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>, трикозан C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>, тетракозан C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> и пентакозан C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>), имеющих температуры фазовых переходов в наиболее актуальном для практического применения температурном диапазоне:  $\Delta T \approx 10-50$  °C. Таким образом, рассмотрение данного гомологического ряда позволяет решать кроме фундаментальных задач, связанных с исследованием кинетики фазовых переходов в н-алканах, практические, связанные с выяснением эффективности применения н-алканов как РСМ-материалов.

## 2. Результаты и обсуждение

Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при использовании калориметров типа "ДСК 500 "Спецприбор", Россия (для  $C_{16}H_{34}-C_{20}H_{42}$ ) и "Seiko DSC 6100", Япония (для  $C_{21}H_{44}-C_{25}H_{52}$ ) в атмосфере азота. Скорости сканирования варьировались в широком интервале от 0.25 до 25 К/min. Для уменьшения методических погрешностей минимизировалось термосопротивление образцов и калориметрических капсул путем использования малой массы образцов (1–3 mg) и калориметрических капсул (16 mg). В качестве образцов выбраны монодисперсные порошки н-алканов фирмы "Sigma", высокой степени чистоты 99.5%.

Температурные зависимости теплоемкости в циклах нагревание—охлаждение были получены методом ДСК для каждого из образцов гомологического ряда при вариации скоростей сканирования. На рис. 1 представлены термограммы, полученные при скорости 1 К/min. Как видно из рисунка, для большинства н-алканов наблюдается по два пика при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о двухстадийном протекании перехода



**Рис. 1.** Кривые ДСК нагревания (красные линии) и охлаждения (синие линии) гомологического ряда н-алканов со скоростью 1 К/min.

из кристаллического состояния в расплав и обратно. Однако, для образцов с четным числом атомов углерода в цепи, по мере уменьшения их числа наблюдается слияние двух пиков теплоемкости в один. В связи с этим, можно предположить, что пики плавления и кристаллизации коротких четных н-алканов объединяют в себе обе стадии фазового превращения, что приводит к искажению формы пиков. Для нечетных н-алканов всех длин цепей наблюдается по два пика при нагревании и охлаждении, что позволяет предполагать разные механизмы перестроения молекулярной структуры при фазовом превращении твердое тело-расплав у н-алканов с четной и нечетной длиной цепи.

Ранее для н-алканов было показано [6-8], что низкотемпературный эндотермический пик T<sub>max1</sub> связан со структурным фазовым переходом, осуществляющимся в твердой фазе, а высокотемпературный T<sub>max 2</sub> с переходом порядок-беспорядок, сопровождающимся плавлением. При охлаждении образца из расплава, экзотермическому пику T<sub>min 2</sub> соответствует кристаллизация образца, а *T*<sub>min 1</sub> — структурный твердофазный переход. Как видно из рис. 1, для обоих фазовых переходов наблюдается эффект температурного гистерезиса, т.е. несовпадение температур фазовых переходов (ФП) при нагревании и охлаждении. Такой гистерезисный эффект может быть вызван как физическими причинами, так и методическими, связанными с особенностями метода ДСК [9]. Чтобы выяснить природу гистерезиса, для всех исследуемых н-алканов использовался специальный метод [10], позволяющий устранить методическую погрешность при получении серии термограмм с широкой вариацией скоростей сканирования на идентичных образцах или одних и тех же при условии обратимости ФП.

На рис. 2 приведен пример использования данного метода для докозана C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>. На основании экспериментальных данных строятся зависимости  $T_{\max,\min} = f(V^{1/2})$ , которые при отсутствии структурных изменений в образце должны быть линейными. Экстраполяция этих зависимостей к нулевой скорости сканирования позволяет получить методически неискаженные значения температур ФП. Как видно из рисунка, при экстраполяции к нулевой скорости сканирования температуры плавления  $T_{\max 2}$  и кристаллизации  $T_{\min 2}$ с учетом погрешности совпали  $\Delta T_2 \approx 0 \,\mathrm{K}$ , тогда как температуры твердофазного перехода при нагревании T<sub>max1</sub> и охлаждении T<sub>min1</sub> отличаются и при нулевой скорости на  $\Delta T_1 \approx 3.7 \,\mathrm{K}$ , т.е. наблюдается истинный температурный гистерезис.

Отсюда можно заключить, что появление эффекта гистерезиса у вторых максимумов ( $T_{\max 2}$ ,  $T_{\min 2}$ ) только на ДСК термограммах связано с методическими причинами, тогда как наличие истинного гистерезиса у первых максимумов ( $T_{\max 1}$ ,  $T_{\min 1}$ ) обусловлено физическими причинами. Таким образом, наличие истинного температурного гистерезиса позволяет отнести твердофазный переход к фазовым переходам первого рода (ФП-1), тогда как переход плавление-кристаллизация в н-алканах по отсутствию гистерезиса и форме пика теплоемкости можно отнести к фазовым переходам второго рода (ФП-2), аналогично [9] для 1,22-докозандиола. Важно отметить, что благодаря методу экстраполяции, удается определить истинные температуры фазовых переходов.

Значения температур фазовых переходов, полученные вышеописанным методом для всех н-алканов, представлены на рис. 3, *а*. Температуры  $\Phi\Pi$ -2 при нагревании  $(T_{\max 2})$  и охлаждении  $(T_{\min 2})$  совпадают, вследствие отсутствия температурного гистерезиса, и монотонно возрастают с увеличением *n*-числа атомов углерода



**Рис. 2.** Метод нахождения истинных температур  $\Phi \Pi$  для докозана (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>).



**Рис. 3.** Истинные температуры  $\Phi\Pi$  гомологического ряда н-алканов  $C_nH_{2n+2}$  (*a*) и зависимости температурных интервалов между  $\Phi\Pi$ -1 и  $\Phi\Pi$ -2 при нагревании и охлаждении от длины цепи (*b*).

в цепи н-алкана, тогда как температуры максимумов ФП-1 ( $T_{\max 1}$  и  $T_{\min 1}$ ) демонстрируют "пилообразные" зависимости от четности *n*. Причину данного эффекта связывают с различной симметрией молекул (транс и цис) четных и нечетных н-алканов и, соответственно, с их различной укладкой в основные и субъячейки в зависимости от симметрии.

Влияние четности н-алкана на температуры фазовых превращений отмечали в работах [11,12], нами также было отмечено влияние четности и на кинетику протекания ФП-1 [13]. Явление зависимости термодинамических параметров от четности длины цепи н-алкана получило название эффекта четности и объясняется различной кристаллографической упаковкой четных (транс) и нечетных (цис) молекул н-алканов в основные и субъячейки.

При более детальных исследованиях, оказалось, что не только температуры  $\Phi \Pi$ , но и интервалы меж-

ду ФП при нагревании ( $\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{max}2} - T_{\text{max}1}$ ) и при охлаждении ( $\Delta T_{\text{min}} = T_{\text{min}2} - T_{\text{min}1}$ ) также существенно различаются в четных и нечетных н-алканах. Из рис. 3, *b* следует, что в нечетных н-алканах  $\Delta T_{\text{max}}$  и  $\Delta T_{\text{min}}$  в несколько раз больше, чем в четных. Кроме этого,  $\Delta T_{\text{max}}(n)$  и  $\Delta T_{\text{min}}(n)$  демонстрируют противоположный характер зависимостей с ростом *n*, в четных н-алканах  $\Delta T_{\text{max}}(n)$  и  $\Delta T_{\text{min}}(n)$  возрастают, тогда как в нечетных наоборот, спадают. При этом, однако, температуры ФП-2 не зависят от четности *n* и монотонно возрастают по установленной ранее зависимости [14], которую на рассматриваемом участке длин цепей можно приближенно считать линейной, что также следует из рис. 3, *a*.

Таким образом, различия в зависимостях  $\Delta T_{\text{max}}$  и  $\Delta T_{\rm min}$  н-алканов разной четности определяются только положением ФП-1, при котором, как известно [8,15,16], в C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>-C<sub>25</sub>H<sub>52</sub> происходит твердофазный структурный переход из исходной субъячейки в промежуточную ротационную фазу, обусловленный увеличением межмолекулярных расстояний за счет теплового расширения, ослаблением Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и возникновением вращения молекул вокруг их главной оси при сохранении дальнего порядка в расположении молекул. Вследствие различной симметрии кристаллографических ячеек, для н-алканов с четной длиной цепи происходит переход в фазу RII (ромбоэдрическая ротационная), а с нечетной — первоначально в фазу RI (орторомбическая ротационная), однако затем осуществляется низкоэнергетический переход в фазу RII и, следовательно, четные и нечетные н-алканы становятся эквивалентными для последующего ФП-2.

Можно предположить, что в коротких н-алканах  $(C_{16}H_{34}, C_{18}H_{38}, C_{20}H_{42})$  потенциальный барьер перехода из триклинной фазы в промежуточную ротационную близок к барьеру перехода из триклинной фазы сразу в расплав, в связи с чем на зависимостях ДСК при нагревании соответствующие ФП пики теплоемкости сливаются и не удается выделить твердофазный переход в чистом виде. Тогда как в нечетных н-алканах потенциальный барьер перехода из орторомбической фазы в промежуточную ротационную заметно меньше, чем барьер перехода из орторомбической фазы в расплав и вследствие этого твердофазный переход происходит на несколько градусов раньше плавления. Из рис. 3, а видно, что возрастающие от *n* зависимости температур ФП-1 при нагревании в четных (штрихованная линия) и нечетных (штрихпунктирная линия) н-алканах имеют противоположный наклон относительно зависимости температур ФП-2, следовательно, доля увеличения потенциального барьера для перехода из исходной фазы в промежуточную ротационную ( $\Delta E$ ) в каждом следующем четном н-алкане уменьшается ( $\Delta E_{n+1}/\Delta E_n < 1$ ), а в нечетном увеличивается ( $\Delta E_{n+1}/\Delta E_n > 1$ ). Для  $\Phi \Pi$ -1 при охлаждении будет справедлив аналогичный подход. Потенциальный барьер перехода из промежуточной ротационной фазы в равновесную в твердом состоянии



Рис. 4. Зависимость температурного гистерезиса от длины цепи в гомологическом ряду н-алканов.

(триклинную фазу в четных и орторомбическую в нечетных н-алканах) с ростом n увеличивается на меньшую долю в четных, и большую долю в нечетных н-алканах. Такое предположение объясняет противоположный характер зависимостей н-алканов разной четности, наблюдаемый на рис. 3 *b*.

Исследование гистерезисных эффектов  $\Phi\Pi$ -1 в н-алканах также представляет значительный интерес. Величины истинных температурных гистерезисов  $\Phi\Pi$ -1 ( $T_{\max 1} - T_{\min 1}$ ) в зависимости от длины цепи н-алкана и их аппроксимации полиномами 2-го порядка представлены на рис. 4. Можно отметить, что и в этом случае наблюдается явное различие в поведении зависимостей от *n* для четных и нечетных н-алканов. Для четных образцов наблюдается увеличение гистерезиса с ростом *n* от 16 до 24, тогда как для нечетных наблюдается уменьшение гистерезиса при возрастании *n* от 17 до 21, а затем некоторое возрастание при дальнейшем увеличении *n* до 25.

Выяснение природы гистерезисных эффектов является обширной задачей и требует проведения дополнительного экспериментального и теоретического анализа, что будет проводиться нами в дальнейшем.

В данной работе мы акцентируем внимание на изучении кинетики протекания ФП-1. Важное значение имеет форма пиков теплоемкости, поскольку именно она содержит информацию о процессах протекания ФП. В этой связи впервые был проведен анализ формы пиков ФП-1 как при нагревании, так и при охлаждении. Как видно из рис. 1, в  $C_{16}H_{34}$ ,  $C_{18}H_{38}$  и  $C_{20}H_{42}$  пики твердофазных переходов не выделяются на фоне пиков плавления при нагревании, а в  $C_{16}H_{34}$  и  $C_{18}H_{38}$  и на фоне кристаллизации при охлаждении. Поэтому пики этих совмещенных переходов в дальнейшем не рассматривались.

Из рис. 1 следует, что пики  $\Phi\Pi$ -1 имеют достаточно большую полуширину (1–2 K, т.е. "размыты" по

температуре), что позволяет отнести ФП-1 в н-алканах к размытым фазовым переходам (РФП). Для анализа пиков теплоемкости фазовых переходов подобного типа разработана теория размытых фазовых переходов [17–19]. Основная идея теории РФП состоит в том, что зародышеобразование новой фазы происходит по гетерогенному механизму на различных дефектах с образованием межфазной границы, которая является характерным признаком ФП-1. Стабильные зародыши новой фазы, так называемые элементарные объемы превращения  $\omega$ , образуются в результате многочисленных флуктуаций. Движение возникшей межфазной границы, по мере развития ФП, происходит последовательно, путем наслоения подобных нанозародышей друг на друга. Именно такое поэтапное развитие ФП приводит к его размытию, поскольку для образования каждого нового нанозародыша требуется некоторое дополнительное изменение энергии за счет увеличения (уменьшения) температуры на небольшие значения  $\Delta T$ , что также подтверждает гетерогенный механизм кинетики ФП-1.

Согласно теории РФП рассматриваются симметричные Л-образные пики теплоемкости. Полученные нами экспериментально пики ФП-1 имеют асимметричную форму, что позволяло нам проводить разделение на симметричные составляющие согласно разработанному нами методу, подробно описанному в [20]. Оказалось, что для всех рассматриваемых образцов пики твердофазных переходов разделяются на две симметричные составляющие Л-образной формы. В этой связи мы рассматриваем развитие твердофазных переходов во всех образцах в две стадии.

Теория позволяет рассчитать объемы нанозародышей  $\omega$  на каждой стадии на основании анализа формы пиков  $C_p(T)$ . В работе [18] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

$$\Delta C_p(T) = \frac{4\Delta C_m \exp\left[\frac{B(T-T_0)}{T_0}\right]}{\left[1 + \exp\left(\frac{B(T-T_0)}{T_0}\right)\right]^2},$$
(1)

где  $T_0$  — температура  $\Phi\Pi$ -1, B — атермический параметр,  $\Delta C_m$  — максимальное значение теплоемкости при  $T = T_0$ .

Атермический параметр *В* является структурно чувствительной величиной и определяет размытие перехода по температуре. Согласно [17] параметр *В* связан с элементарный объемом превращения — зародышем новой фазы, следующим соотношением:

$$\omega = \frac{BkT}{\rho q_0} \tag{2}$$

где  $q_0$  — теплота превращения,  $\rho$  — плотность, k — постоянная Больцмана.

Элементарные объемы превращения были рассчитаны по (1) и (2) для каждой из стадий ФП-1 в рассматриваемых, в соответствии с теорией РФП, н-алканах как



**Рис. 5.** Элементарные объемы превращения  $\omega_1$  на первой стадии  $\Phi\Pi$ -1 при нагревании (*a*) и при охлаждении (*b*) и  $\omega_2$  на второй стадии  $\Phi\Pi$ -1 при нагревании (*c*) и при охлаждении (*d*).

при нагревании, так и впервые при охлаждении. Элементарные объемы превращений на первой стадии  $\Phi\Pi$ -1 представляют наибольший интерес, поскольку именно здесь зарождается твердофазный переход. Оказалось, что объемы нанозародышей на первой стадии также демонстрируют общую зависимость от четности *n*, но отличаются при нагревании и охлаждении:  $\omega \sim 110 \text{ nm}^3$ в нечетных н-алканах и  $\omega \sim 240 \text{ nm}^3$  в четных при нагревании (рис. 5, *a*); тогда как при охлаждении  $\omega \sim 120 \text{ nm}^3$  в нечетных н-алканах и  $\omega \sim 560 \text{ nm}^3$  в четных (рис. 5, *b*).

На второй стадии при нагревании происходит значительное увеличение объемов нанозародышей нечетных н-алканов. С увеличением n наблюдается существенный линейный рост от 150 до 2800 nm<sup>3</sup> с возрастанием n(рис. 5, c), тогда как в четных н-алканах увеличения не прослеживается и объемы нанозародышей первой и второй стадий оказываются примерно равны.

Пик ФП-1 при охлаждении в четных н-алканах очень узкий, напоминающий  $\delta$ -функцию, однако он еще поддается анализу согласно теории РФП и одну стадию удается надежно выделить. В то же время в коротких нечетных н-алканах (n = 17, 19) форма пиков теплоемкости уширена и удовлетворительно симметрична, в этой связи для описания в рамках теории была выбрана одна  $\Lambda$ -образная функция. Вторую стадию при охлаждении удалось надежно выделить только у наиболее длинных нечетных н-алканов (n = 21, 23, 25) (рис. 5, d).

Зная элементарные объемы превращений, можно оценить число молекул, входящих в нанозародыш новой фазы. Данные оценки при нагревании для первой стадии ФП-1 в исследуемых образцах показывают, что нанозародыши включают достаточно большое число молекул  $N \sim 150-500$ , в зависимости от образца. Однако нанозародыши второй стадии содержат еще большее число молекул, которое доходит до N = 6000 в пентакозане. Оказалось, что на первой стадии при охлаждении нанозародыши включают  $\sim$  в 2 раза большее число молекул (N = 300-1100 молекул), чем на данной стадии при нагревании у соответствующих н-алканов.

Вторые стадии при охлаждении удалось выделить лишь у нескольких н-алканов и в этом случае нанозародыши включают  $N \sim 300$ , 2500 и 5000 молекул для n = 21, 23 и 25 соответственно. В данном случае не прослеживается взаимосвязи с процессом нагревания, однако с увеличением п наблюдается очень существенный линейный рост объемов нанозародышей и, соответственно, числа входящих в них молекул (рис. 5, d).

Зная объемы нанозародышей  $\omega$  можно приблизительно рассчитать их толщину *L*, согласно [21] для н-алканов  $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$ . Расчет величины *L* для первых стадий, демонстрирующих явную зависимость от четности, дает при нагревании  $L_{\text{Heven}} = 6.8 \text{ nm}$  и  $L_{\text{Hodd}} = 5.3 \text{ nm}$  для четных и нечетных н-алканов, соответственно, а при охлаждении, аналогично,  $L_{\text{Ceven}} = 9.1 \text{ nm}$  и  $L_{\text{Codd}} = 5.4 \text{ nm}$ . Толщина ламелей в н-алканах рассматриваемого гомологического ряда значительно не отличается от четности, но с ростом *n* варьируется от 2.2 до 3.4 nm.

Таким образом, толщины нанозародышей нечетных н-алканов совпадают при нагревании и при охлаждении, сопоставляя их значения со значениями толщин ламелей, можно установить, что в среднем нанозародыши нечетных н-алканов охватывают две ламели. Толщины нанозародышей четных н-алканов при охлаждении больше, чем при нагревании. Поскольку при структурном ФП-1 в четных н-алканах происходит изменение наклона молекул, то процесс перестроения кристаллографической ячейки при нагревании и при охлаждении заметно отличается. Нанозародыши четных н-алканов охватывают две-три ламели при нагревании и три-четыре ламели при охлаждении.

### 3. Заключение

Проведенный в данной работе анализ профилей ДСК кривых показал значительную зависимость термодинамических параметров ФП-1 от симметрии молекул н-алкана, тогда как параметры ФП-2 не показали такой зависимости. Рассмотрение кинетики развития гетерогенного ФП-1 на наноуровне с помощью теории РФП позволило рассчитать элементарные объемы превращений, а также выявить их зависимость от симметрии молекулы н-алкана. Заметно большие объемы нанозародышей в четных н-алканах (~ 2 раза), по-видимому, объясняются более плотной взаимной укладкой молекул в кристаллографических ячейках триклинной симметрии, а также более плотной упаковкой концевых метильных групп и, соответственно, более сильными связями между соседними ламелями.

В работе впервые показано, что в гомологическом ряду н-алканов эффект четности, обусловленный различием симметрии молекул, заключается в различном поведении одновременно нескольких параметров, таких как температуры фазовых переходов первого рода, величины температурного гистерезиса ФП-1 и размеры элементарных объемов превращения гетерогенного ФП-1. Таким образом, эффект четности проявляется не только в различии обычно наблюдаемых макроскопических параметров ФП-1, но и на наноуровне, в особенностях структурных превращений молекулярной упаковки н-алканов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- A. Lazaro, C. Peñalosa, A. Solé, G. Diarce, T. Haussmann, M. Fois, B. Zalba, S. Gshwander, L. Cabeza. Appl. Energy 109, 415 (2013).
- [2] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. Письма в ЖТФ 45, 23, 38 (2019).
- [3] D. Cholakova, K. Tsvetkova, S. Tcholakova, N. Denkov. Colloids Surf. A 634, 127926 (2022).
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ 58, 12, 2482 (2016).
- [5] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. ФТТ **59**, *10*, 2044 (2017).
- [6] Y. Ogawa, N. Nakamura. Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 943 (1999).
- [7] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения 48А, 2138 (2006).

- [8] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data 48, 3, 497 (2003).
- [9] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения **47Б**, 2191 (2005).
- [10] K. Illers. Eur. Polym. J. 10, 911 (1974).
- [11] D.M. Small. The Physical Chemistry of Lipids. Plenum Press, N.Y. (1986). 262 p.
- [12] А.Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Госхимиздат, М. (1954). Т. 1. 795 с.
- [13] S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin, V.M. Egorov. J. Phys.: Conf. Ser. 2086P, 012182 (2021).
- [14] В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ 60, 7, 1441 (2018).
- [15] T. Yamamoto, K. Nozaki, T. Hara. J. Phys. Chem. 92, 1, 631 (1990).
- [16] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ 65, 12, 2286 (2023).
- [17] Г.А. Малыгин. ФТТ 36, 5, 1489 (1994).
- [18] Г.А. Малыгин. Ж. УФН 171, 187 (2001).
- [19] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с.
- [20] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. ФТТ 63, 3, 406 (2021).
- [21] В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ 58, 11, 2269 (2016).

Редактор К.В. Емцев