УДК 677.014.8+677.021.1+677.494
DOI 10.47367/0021-3497_2025_5_365

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАВЛЕНИЯ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

SOME ASPECTS OF MELTING THERMODYNAMICS OF PARTIALLY CRYSTALLINE POLYMERS

В.Ф. СКОРОДУМОВ, Д.В. ШТЕПИН

V.F. SKORODUMOV, D.V. SHTEPIN

(Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(The Kosygin State University of Russia)

E-mail: skorodumov-vf@rguk.ru

Предложена статистико-термодинамическая модель, описывающая термодинамику плавления частично-кристаллических полимеров. В основе модели лежит трехмерная кристаллическая решетка, на которой укладываются макромолекулы с постоянным числом сегментов, занимающих каждый один узел решетки. Учитывается как число макромолекул, так и принимаемые ею различные формы. В кристаллическом состоянии вакантные узлы на решетке не допускаются, в расплаве допускаются вакантные узлы, занимающие один узел решетки. Рассматриваются два типа кристаллов – с выпрямленными цепями и со сложенными цепями. В случае кристаллов со сложенными цепями рассмотрено влияние числа складок и числа сегментов в складках на термодинамику плавления. Расплав рассматривается статистически с применением аппроксимации Хаггинса-Миллера-Гуггенгейма для подсчета числа конфигураций. Температура плавления кристаллов с выпрямленными цепями при любом давлении больше, чем температура плавления кристаллов со сложенными цепями, причем разность температур систематически увеличивается с ростом давления. Чем больше число сегментов в складках макромолекул и чем больше число складок, тем ниже температура плавления и ниже энтальпия плавления. Данные расчетов позволяют прогнозировать молекулярные свойства материалов и в том числе химических волокон, используемых для производства изделий текстильной и легкой промышленности.

A statistical and thermodynamic model describing the melting thermodynamics of partially crystalline polymers is proposed. The model is based on a three-dimensional crystal lattice on which macromolecules are stacked with a constant number of segments occupying each single node of the lattice. Both the number of macromolecules and the various forms it assumes are taken into account. In the crystalline state, vacant nodes on the lattice are not allowed; in the melt, vacant nodes occupying one lattice node are allowed. Two types of crystals are considered: those with rectified chains and those with folded chains. In the case of crystals with folded chains, the influence of the number of folds and the number of segments in the folds on the thermodynamics of melting is considered. The melt is analyzed statistically using the Huggins-Miller-Guggenheim approximation to calculate the number of configurations. The melting point of crystals with rectified chains at any pressure is

greater than the melting point of crystals with folded chains, and the temperature difference increases systematically with increasing pressure. The greater the number of segments in the folds of macromolecules and the greater the number of folds, the lower the melting point and the lower the enthalpy of melting. The calculation data allows us to predict the molecular properties of materials, including chemical fibers, used for the production of textile and light industry products.

Ключевые слова: полимеры, статистическая термодинамика, решеточная модель, число конфигураций, термодинамика плавления, частично-кристаллические полимеры, химические волокна, молекулярные свойства.

Keywords: polymers, statistical thermodynamics, lattice model, number of configurations, melting thermodynamics, partially crystalline polymers, chemical fibers, molecular properties.

Введение

При изготовлении и эксплуатации изделий в текстильной и легкой промышленности широко используются полимерные материалы, в том числе химические волокна, ключевыми характеристиками которых являются температуры плавления T_m и стеклования T_g [1…10]. Эти материалы должны использоваться как при очень низких температурах, например, в случае одежды космонавтов, выходящих в открытый космос, так и при очень высоких температурах, например, в случае одежды пожарных.

При получении химических волокон весьма перспективно использование высоких давлений, вследствие чего возникает необходимость адекватного определения зависимости температур плавления и стеклования от молекулярной массы полимеров и давления. При теоретическом исследовании зависимостей температуры плавления и стеклования полимерных материалов от различных факторов популярной является решеточная модель [11, 12]. Она позволяет, в частности, исследовать для кристаллических полимеров зависимость температуры плавления, энтальпии и энтропии плавления и изменения объема при плавлении от молекулярной массы и давления P [13]. Так как большинство полимеров являются частично-кристаллическими, возникает необходимость исследования термодинамики их плавления.

Цель данной работы – теоретическое исследование термодинамики плавления частично-кристаллических полимеров методами статистической термодинамики с использованием решеточной модели для определения пределов работоспособности материалов на их основе, используемых в текстильной и легкой промышленности.

Термодинамика плавления полимеров с выпрямленными цепями

В работах [11, 12] показано, что в случае использования статистической термодинамики и решеточной модели энергия Гиббса кристалла с n_x выпрямленными и параллельно уложенными цепями, каждая из которых состоит из x звеньев, равна

$$G_S = H_S - TS_S = (x-3)n_x\varepsilon_1 + PV,$$

где $H_S = (x-3)n_x\varepsilon_1 + PV_S$ – энтальпия кристалла; ε_1 – энергия связей макромолекулы, находящихся в состоянии с пониженной энергией (*транс-состояние*); V – постоянный объем ячейки, ассоциируемой с каждым узлом решетки, равный объему одного звена макромолекулы; $V_S = vxn_x$ – объем кристалла; $S_s = 0$ – энтропия кристалла с выпрямленными цепями.

Для подсчета различных конфигура-ций полимерной системы в расплав-ленном состоянии будем использовать как наиболее точную аппроксимацию Хаггинса-Гуггенгейма-Миллера [13]. В этом случае энергия Гиббса расплава равна

$$G_L = H_L - TS_L = n_x(x-3)\varepsilon_1 + E_h n_0 s_x + Pv(xn_x + n_0) - \\ - kTxn_x\left(\frac{z_c-2}{2v_x}\ln\frac{v_0}{s_0} - \frac{v_0}{v_x}\ln s_0 + \frac{1}{x}\ln\frac{((z_c-2)x+2)(z_c-1)}{2s_x} + \right. \\ \left. + \frac{x-3}{x}(\ln(1+(z_v-2)\exp(-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT)))\right), \quad (1)$$

где $H_L = n_x(x-3)(\varepsilon_1 + f(\varepsilon_2-\varepsilon_1)) + E_h n_0 s_x + PV_L$ – энтальпия расплава; $V_L = v(xn_x + n_0)$ – объем расплава; n_0 – число вакантных узлов решетки; z_v – валентность скелетных атомов макромолекулы; z_c – координационное число решетки; f – доля связей макромолекулы, находящихся в состоянии с повышенной энергией ε_2 (*гош-состояние*); s_x – «поверхностная» доля занятых узлов, равная

$$s_x = \frac{((z_c-2)x+2)n_x}{((z_c-2)x+2)n_x + z_c n_0},$$

$s_0 = 1 - s_x$ – «поверхностная» доля вакантных узлов; $E_h = z_c\varepsilon^*/2$ – «дырочная» энергия, которую можно понимать как энергию когезии; ε^* – энергия разрыва межмолекулярной связи; k – постоянная Больцмана; T – термодинамическая температура; $v_0 = n_0/(xn_x + n_0)$ – доля вакантных узлов; $v_x = 1 - v_0$ – доля занятых узлов решетки; S_L – энтропия расплава, равная

$$S_L = kxn_x\left(\frac{z_c-2}{2v_x}\ln\frac{v_0}{s_0} - \frac{v_0}{v_x}\ln s_0 + \frac{1}{x}\ln\frac{((z_c-2)x+2)(z_c-1)}{2s_x} + \right. \\ \left. + \frac{x-3}{x}\left(f\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{kT} + \ln(1+(z_v-2)\exp(-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT))\right)\right). \quad (2)$$

Равновесную величину f определим из условия $\partial G_L/\partial f = 0$, откуда получим

$$f = \frac{(z_v-2)\exp(-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT)}{1+(z_v-2)\exp(-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT)},$$

а равновесную величину n_0 определим из условия $\partial G_L/\partial n_0 = 0$, откуда получим уравнение, имеющее смысл термического уравнения расплава:

$$\ln\frac{v_0^{z_c/2-1}}{s_0^{z_c/2}} - \frac{s_x^2 E_h}{kT} - \frac{Pv}{kT} = 0.$$

Уравнение химического равновесия на линии плавления имеет вид $G_L - G_S = 0$. После подстановки в это уравнение выражения для энергий G_L и G_S оно принимает вид

$$(E_h s_x + Pv)n_0 - T_m kxn_x\left(\frac{z_c-2}{2v_x}\ln\frac{v_0}{s_0} - \frac{v_0}{v_x}\ln s_0 + \frac{1}{x}\ln\frac{((z_c-2)x+2)(z_c-1)}{2s_x} + \right. \\ \left. + \frac{x-3}{x}\ln(1+(z_v-2)\exp(-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT_m))\right) = 0. \quad (3)$$

Для определения температуры плавления T_m это уравнение необходимо решать совместно с термическим уравнением расплава. После этого находим изменение объема при плавлении $\Delta V_m = V_L - V_S$ и энтальпию плавления $\Delta H_m = H_L - H_S$.

Термодинамика плавления полимеров со сложенными цепями

Структура частично-кристаллических полимеров неоднократно обсуждалась в литературе (см., например, [14]). Такие полимеры можно рассматривать как двухфазные вещества, в которых кристаллическую фазу можно в первом приближении рассматривать как кристалл со сложенными цепями, а аморфную часть, проявляющую определенную эластичность, – как расплав. Согласно экспериментальным данным средняя длина петель на торцевой поверхности монокристаллов полиэтилена составляет 12…25 метиленовых звеньев. Обозначим число таких звеньев символом *y*. Для упрощения расчетов допустим, что каждая складка состоит из одинакового числа звеньев, находящихся в *гош*-состоянии. Для образования складки необходимо определенное количество вакантных ячеек, которое в данном случае для упрощения расчетов положим равным нулю. В этом случае получим следующее выражение для энергии Гиббса кристалла с дефектами:

$$\begin{aligned}&\left(E_h s_x + Pv\right)n_0 - yn_y n_x\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right) - \\ &- kT_m xn_x\left(\frac{z_c - 2}{2v_x}\ln\frac{v_0}{s_0} - \frac{v_0}{v_x}\ln s_0 + \frac{1}{x}\ln\frac{\left((z_c - 2)x + 2\right)(z_c - 1)}{2s_x} + \right. \\ &\left. + \frac{x-3}{x}\left(\ln\left(1 + (z_v - 2)\exp\left(-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT_m\right)\right)\right)\right) = 0.\end{aligned} \quad (4)$$

Для определения температуры плавления T_m это уравнение необходимо решать совместно с термическим уравнением расплава. После этого находим изменение объема при плавлении $\Delta V_{m,s\text{-}c} = V_{L,s\text{-}c} - V_{S,s\text{-}c}$ и энтальпию плавления $\Delta H_{m,s\text{-}c} = H_{L,s\text{-}c} - H_{S,s\text{-}c}$.

При анализе полимерных систем по методу Пригожина используются нормированные (приведенные, безразмерные) переменные. Благодаря этому методу анализируют универсальные уравнения, описывающие поведение не одного, а всего класса подобных полимеров. Этот метод широко используется при анализе свойств растворов и смесей полимеров, в том числе и композитов. Он позволяет получить теоретические данные для всех частично-кристаллических полимеров, имеющих подобную структуру и используемых при разработке и эксплуатации изделий в легкой и текстильной промышленности. В данном случае нормированные функции и уравнения имеют следующий вид:

$\Delta\tilde{V}_{m,s\text{-}c} = \Delta V_{m,s\text{-}c}/V_{S,s\text{-}c}$ – нормированное изменение объема при плавлении;

$\Delta\tilde{H}_{m,s\text{-}c} = \Delta H_{m,s\text{-}c}/\left(xn_x\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)\right)$ – нормированная энтальпия плавления;

$\tilde{P} = Pv/\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)$ – нормированное давление;

$\tilde{E} = E_h/\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)$ – нормированная дырочная энергия; $\tilde{T}_m \ln\frac{V_0^{z_c/2-1}}{s_0^{z_c/2}} - \tilde{E}s_x^2 - \tilde{P} = 0$ – нормированное термическое уравнение состояния расплава; $\tilde{T}_m = kT/\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)$ – нормированная температура плавления; нормированное уравнение химического равновесия имеет вид

$$G_{S,s\text{-}c} = H_{S,s\text{-}c} - TS_{S,s\text{-}c},$$

где $H_{S,s\text{-}c} = \left((x-3)\varepsilon_1 + yn_y\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)\right)n_x + PV_{S,s\text{-}c}$ – энтальпия кристалла со сложенными цепями; $V_{S,s\text{-}c} = V_S = vxn_x$ – объем кристалла; $S_{S,s\text{-}c}$ – энтропия кристалла со сложенными цепями (принята равной нулю). Остальные символы объяснены ранее.

В случае расплава выражения для энергии Гиббса, энтальпии, объема и энтропии аналогичны выражениям для расплава кристалла с выпрямленными цепями, т. е. $G_{L,s\text{-}c} = G_L$, $H_{L,s\text{-}c} = H_L$, $V_{L,s\text{-}c} = V_L$, $S_{L,s\text{-}c} = S_L$.

Уравнение химического равновесия на линии плавления имеет вид

$$G_{L,s\text{-}c} - G_{S,s\text{-}c} = 0.$$

Подставляя в это уравнение выражения для энергий $G_{L,s\text{-}c}$ и $G_{S,s\text{-}c}$, получим

$$\left(\tilde{E}s_x + \tilde{P}\right)\Delta\tilde{V}_m - \frac{yn_y}{x} -$$
$$- \tilde{T}_m\left(\frac{z_c - 2}{2}\left(1 + \Delta\tilde{V}_m\right)\ln\frac{v_0}{s_0} - \Delta\tilde{V}_m \ln s_0 + \frac{1}{x}\ln\frac{\left((z_c - 2)x + 2\right)(z_c - 1)}{2s_x} + \right. \quad (5)$$
$$\left. + \frac{x - 3}{x}\left(\ln\left(1 + (z_v - 2)\exp\left(-1/\tilde{T}_m\right)\right)\right)\right) = 0.$$

Решая совместно численными методами приведенные уравнения, можно определить температуру плавления, энтальпию плавления, энтропию плавления и изменение объема при плавлении как в случае бездефектного кристаллического полимера с вытянутыми цепями, так и в случае кристалла со сложенными цепями. Поскольку уравнения носят безразмерный характер, их можно использовать для оценки температуры плавления, энтальпии плавления и изменения объема при плавлении любого кристаллического полимера, который используют в технологиях изготовления и эксплуатации изделий текстильной и легкой промышленности.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчета нормированной температуры плавления от нормированного давления частично-кристаллического полимера в случае x=2000, z_v=4, z_c=8, $\tilde{E} = 1{,}5$. Темные кружки: y=0, n_y=0; светлые кружки: y=5, n_y=5; светлые квадраты: y=5, n_y=10, светлые треугольники: y=10, n_y=10.

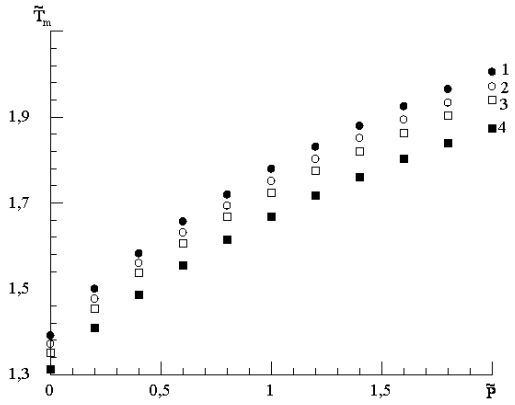

Рис. 1

Из рисунка видно, что при любом давлении температура плавления кристаллов со сложенными цепями ниже, чем температура плавления кристаллов с вытянутыми цепями. Как рост числа складок, так и увеличение числа звеньев в складке понижают температуру плавления. При этом разность температур плавления увеличивается с ростом давления, что подтверждают экспериментальные данные по плавлению полиэтилена под давлением [14].

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае энтальпии плавления, которая при любом давлении систематически уменьшается с ростом числа звеньев в складке и увеличением числа складок и при достаточной величине этих чисел может уменьшаться на 15…20 % по сравнению с теплотой плавления кристалла с выпрямленными цепями, что также согласуется с экспериментальными данными [13].

На рис. 2 представлены результаты расчета нормированной температуры плавления от числа сегментов в макромолекуле в случае P=0, z_v=4, z_c=8, $\tilde{E} = 1{,}5$. Темные кружки: y=0, n_y=0; светлые кружки: y=5, n_y=5; светлые квадраты: y=5, n_y=10; темные квадраты: y=10, n_y=10.

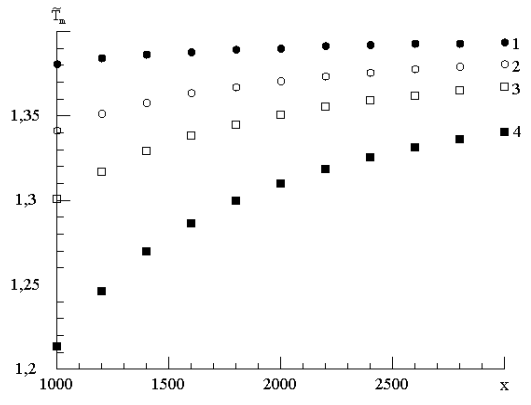

Рис. 2

Из рисунка видно, что при любом числе сегментов температура плавления кристаллов со сложенными цепями ниже, чем тем-

пература плавления кристаллов с вытянутыми цепями. Как рост числа складок, так и увеличение числа звеньев в складке понижают температуру плавления. При этом разность температур плавления увеличивается с ростом числа звеньев в складке и увеличением числа складок, что согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотренные особенности термодинамики плавления частично-кристаллических полимеров необходимо учитывать при эксплуатации изделий текстильной и легкой промышленности и проектировании оборудования для их производства и переработки.

Безусловно, для точного расчета термодинамики плавления необходимо учитывать возможность образования вакантных ячеек в межкристаллитном слое, изменение объема ячеек, частоту колебаний и другие факторы. Работа в этом направлении ведется, результаты будут представлены в другой работе.

Необходимо отметить, что применение высоких давлений, например методом формования в твердом состоянии, позволяет получить материалы для текстильной и легкой промышленности с уникальными прочностными свойствами, недостижимыми при использовании других методов. В этом случае чрезвычайно важно знать зависимость температуры плавления полимеров от давления и молекулярной массы, представленную в данной работе.

Заключение

Получены уравнения, описывающие зависимость температуры плавления и других термодинамических параметров от приложенного давления и молекулярной массы. Данные уравнения представляют значительную практическую ценность для синтеза материалов, применяемых в текстильной и легкой промышленности, позволяя рассчитывать показатели физико-механических свойств с заданными параметрами. Результаты расчетов, выполненных на основе выведенных уравнений, демонстрируют удовлетворительную корреляцию с опубликованными экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. https://fapsiz.ru/articles/osobennosti-spets-odezhdy-dlya-svarshchikov-i-siz-dlya-svarochnykh-rabot/ (дата обращения: 01.04.2025).

2. *Жорин В.А., Киселев М.Р.* Плавление полиолефинов в различных органических матрицах после пластического деформирования под высоким давлением // Пластические массы. 2020. № 11-12. С. 3…7. – DOI 10.35164/0554-2901-2020-11-12-3-7.

3. *Md Sohanur R.S.* Thermal Properties of Polymers // Textile Study Center: Yarn Engineering. Textile Physics-1. – URL: https://textilestudycenter.com/thermal-properties-polymers/ (дата обращения: 01.04.2025).

4. *Murad M.S., Hamzat A.K., Asmatulu E. et al.* (2025) Flame-retardant fiber composites: synergistic effects of additives on mechanical, thermal, chemical, and structural properties. Adv Compos Hybrid Mater 8, 31. – https://doi.org/10.1007/s42114-024-01111-1

5. *Mbamalu E.E., Chioma U.E., Epere A.* (2025) Applications of fire-retardant polymer composites for improved safety in the industry: a review. Proc. Indian Natl. Sci. Acad. 91, pp. 415…433. – https://doi.org/10.1007/s43538-024-00333-7.

6. *Кирюхин С.М., Куроедова Д.В., Денисова О.Н., Литовченко С.Ф.* Сравнительная оценка качества и надежности тканей для спецодежды // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2009. № 4(318). С. 13…19.

7. *Вишневский К.В., Крутько Э.Т., Савицкая Т.Ю.* Определение типа полимера с применением метода динамической термогравиметрии // Клеи. Герметики. Технологии. 2024. № 9. С. 19…24. – DOI 10.31044/1813-7008-2024-0-9-19-24.

8. *Головина В.В., Рымкевич П.П., Шахова Е.А., Пришепенок О.Б.* Влияние температурного фактора на деформационные свойства полимерных нитей и пленок // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2021. Т. 21, № 2. С. 267…274. – DOI 10.17586/2226-1494-2021-21-2-267-274.

9. *Бессонова Н.Г., Жихарев А.П.* Теплофизические свойства материалов для изделий легкой промышленности: монография. М.: МГУДТ, 2007. 119 с. – ISBN 5-87055-087-4.

10. *Шарпар Н.М., Жмакин Л.И., Маркова К.А.* Экспериментальное исследование теплопроводности текстильных материалов, входящих в состав одежды силовых структур и специальных ведомств // Костюмология. 2020. Т. 5, № 4. С. 18.

11. *Скородумов В.Ф.* Некоторые аспекты термодинамики плавления и стеклования полимеров // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2009. № 2с (315). С. 18…21.

12. *Скородумов В.Ф.* Влияние давления на фазовые превращения в полиэтилене: дис. … д-ра физ.-мат. наук. М., 2010. 419 с.

13. *Скородумов В.Ф.* Статистическая термодинамика плавления и стеклования полимеров. Ч. 1. Решеточная модель: монография. М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2024. 91 с.

14. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

R E F E R E N C E S

1. https://fapsiz.ru/articles/osobennosti-spetsodezhdy-dlya-svarshchikov-i-siz-dlya-svarochnykh-rabot / (date of access: 04/01/2025).

2. *Zhorin V.A., Kiselev M.R.* Melting of polyolefins in various organic matrices after plastic deformation under high pressure // Plastic masses. 2020. No. 11-12. pp. 3...7. – DOI 10.35164/0554-2901-2020-11-12-3-7.

3. *Md Sohanur R.S.* Thermal Properties of Polymers // Textile Study Center: Yarn Engineering. Textile Physics-1. – URL: https://textilestudycenter.com/thermal-properties-polymers / (accessed: 04/01/2025).

4. *Murad M.S., Hamzat A.K., Asmatulu E. et al.* (2025) Flame-retardant fiber compo-sites: synergistic effects of additives on mechanical, thermal, chemical, and structural properties. Adv Compos Hybrid Mater 8, 31. – https://doi.org/10.1007/s42114-024-01111-1

5. *Mbamalu E.E., Chioma U.E., Epere A.* (2025) Applications of fire-retardant poly-mer composites for improved safety in the industry: a review. Proc. Indian Natl. Sci. Acad. 91, pp. 415...433. – https://doi.org/10.1007/s43538-024-00333-7

6. *Kiryukhin S.M., Kuroedova D.V., Denisova O.N., Litovchenko S.F.* Comparative assessment of the quality and reliability of fabrics for workwear // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2009. № 4(318). P. 13...19.

7. *Vishnevsky K.V., Krutko E.T., Savitskaya T.Y.* Determination of polymer type using the method of dynamic thermogravimetry // Glues. Sealants. Technologies. 2024. No. 9. pp. 19...24. – DOI 10.31044 /1813-7008-2024-0-9-19-24.

8. *Golovina V.V., Rymkevich P.P., Shakhova E.A., Prishepenok O.B.* Influence of the temperature factor on the deformation properties of polymer filaments and films // Scientific and Technical Bulletin information technologies, mechanics and optics. 2021. Vol. 21, No. 2. pp. 267…274. – DOI 10.17586/2226-1494-2021-21-267-274.

9. *Bessonova N.G., Zhikharev A.P.* Thermal and physical properties of materials for light industry products: monography. Moscow: MGUDT, 2007. 119 p. – ISBN 5-87055-087-4.

10. *Sharpar N. M., Zhmakin L.I., Markova K.A.* Experimental investigation of the thermal conductivity of textile materials included in the clothing of law enforcement agencies and special agencies // Costumology. 2020. Vol. 5, No. 4. p. 18.

11. *Skorodumov V.F.* Some aspects of thermodynamics of melting and glass transition of polymers // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2009. No. 2c (315). p. 18...21.

12. *Skorodumov V.F.* Influence of pressure on phase transformations in polyethylene // Dis. ... Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Moscow, 2010. 419 p.

13. *Skorodumov V.F.* Statistical thermodynamics of melting and glazing of polymers. Part 1. The lattice model: a monograph. Moscow: A.N. Kosygin Russian State University, 2024. 91 p.

14. *Tager A.A.* Physico-chemistry of polymers. 4th edition, revised and expanded. Moscow: Nauchny Mir Publ., 2007. 576 p.

Рекомендована кафедрой физики и высшей математики РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 11.06.25.