

## ШИРОКОПОЛОСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛИГНИНА

© 2019 г. К. Г. Боголицын<sup>a,b</sup>, С. С. Хвиузов<sup>a,\*</sup>, А. С. Волков<sup>b</sup>, Г. Д. Копосов<sup>b</sup>, М. А. Гусакова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова, Архангельск, Россия

<sup>b</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

\*e-mail: khviuzov.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2018 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы электрофизические свойства малоизмененного препарата лигнина в диапазоне частот от  $10^{-2}$  до  $10^6$  Гц и температур от  $-120$  до  $160^\circ\text{C}$ . Обработка результатов проведена на основе модели частотной дисперсии Гавриляка–Негами. Выделено наличие нескольких механизмов релаксации диэлектрической проницаемости. Определена энергия активации температурно-зависимой релаксации.

*Ключевые слова:* лигнин, удельная электропроводность, диэлектрическая проницаемость, релаксация, время релаксации, частотная дисперсия, релаксаторы

DOI: 10.1134/S0044453719020055

Исследования, направленные на изучение и использование колоссальных возобновляемых ресурсов биомассы растений, приобретают все большую актуальность. Среди них все большее внимание привлекает лигнин — ароматический полифункциональный полимер нерегулярного строения, занимающий второе место среди биополимеров по распространенности в природе, его содержание в листовенной древесине составляет 18–24%, а в хвойной — 27–32%. Лигнины являются потенциальным источником широкого круга химических соединений и ценным сырьем для производства новых видов материалов [1–3].

В последнее время значительный интерес проявляется к исследованию электрофизических свойств полиароматических соединений и материалов, полученных на их основе. Одним из основных направлений исследований в данной области является синтез упорядоченных супрамолекулярных ансамблей, объединяющих в единую систему сопряжения различные типы молекул, обладающих электронодонорными и электроноакцепторными свойствами [4, 5]. Лигнинные полимеры за счет особенностей полифункциональной природы, наличия в макромолекуле реакционных центров с различными донорно-акцепторными свойствами, полимолекулярной ароматической структуры, системы сопряжений в макромолекулах обладают наиболее выраженными электропроводными свойствами среди биополимеров [6–8]. Вместе с тем, в литературе

приводится крайне мало данных по электрофизическим свойствам лигнинов.

Для полимеров, обладающих неупорядоченной структурой, характерен прыжковый механизм проводимости за счет туннельного или активационного движения носителей заряда между участками сопряжения [7, 9]. Отдельные заряды или системы зарядов в структуре вещества называются релаксаторами, которые при возбуждении изменяют положение в пространстве — совершают “прыжки”. Параметрами, характеризующими данный механизм проводимости, являются частота прыжков  $\nu$ :

$$\nu = 2\nu_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где  $\nu_0$  — частота собственных колебаний, Гц;  $\Delta E$  — энергия активации, Дж;  $k$  — постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  — температура, К; и время релаксации — время от одного “прыжка” до другого,  $\tau = 1/\nu$ , с.

Целью данной работы является исследование электрофизических свойств лигнина в широком диапазоне частот переменного электрического поля и температур. Задача данного исследования состоит в определении числа возбуждаемых релаксаторов, приходящихся на определенный интервал частот колебаний электрического поля, их энергии активации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат лигнина выделен из древесины можжевельника методом Пеппера [10] и охарактери-

зован по элементному составу на анализаторе EuroEA 3000 ("EuroVector", Италия), функциональному составу по общепринятым методикам [11]. Молекулярно-массовые характеристики определены методом эксклюзионной ВЭЖХ: хроматографическая система LC-20 ("Shimadzu", Япония), колонка MCX (8 × 300 мм, PSS, Германия), элюент 0.1 М водный раствор NaOH, изократический режим, детектирование при длине волны 280 нм. ИК-спектр лигнина записан на ИК-Фурье-спектрофотометре IRAffinity-1 ("Shimadzu", Япония) при разрешении 2 см<sup>-1</sup> в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> в бромиде калия.

Методом прямого спектрофотометрического титрования в термостатируемой при 25°C ячейке в атмосфере азота дифференцировано определены константы кислотной ионизации трех основных типов фенольных структурных единиц лигнина в водной среде [12].

Эффективный окислительный потенциал  $\Phi_{02}^*$  лигнина определен методом косвенной окредметрии в системе  $K_3[Fe(CN)_6]-K_4[Fe(CN)_6]$ , соотношением  $10^{-3}/10^{-5}$  М, в среде 0.01 М КОН при 25°C в атмосфере азота [13]. Величина свободной энергии окисления фенольных структур лигнина  $\Delta G$  рассчитана по формуле:

$$\Delta G = -nF\Phi_{02}^*, \quad (2)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Исследование электрофизических свойств лигнина, предварительно высушенного под вакуумом, проводилось методом диэлектрической спектроскопии с помощью спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 (Германия). Диапазон частот колебаний электрического поля составил от  $10^{-2}$  до  $10^6$  Гц. Измерения осуществлялись в диапазоне температур от  $-120^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$  системой криостатирования спектрометра парами жидкого азота. Определены величины удельной электрической проводимости  $\sigma$ , действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$ :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''. \quad (3)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта исследования выбран представительный малоизмененный препарат диоксанлигнина можжевельника, выделенный в количестве 27% от содержания лигнина в древесине. Лигнин можжевельника по строению и функциональному составу занимает промежуточное положение между хвойными и лиственными лигнинами, характеризуется наличием гваяцильных и сирингильных структур. Относительное содержание сирингильных структур определено

методом деконволюции характеристической полосы поглощения ароматических колец при  $1512\text{ см}^{-1}$  ИК-спектра лигнина и составляет 16% [14]. Элементный состав лигнина: 62.5% углерода, 6.4% водорода, 31.1% кислорода; содержание фенольных гидроксильных групп – 2.5, карбонильных – 3.7, карбоксильных – 0.7, метоксильных – 16.5%. Среднечисловая молекулярная масса  $M_n$  лигнинного полимера составила 2100, среднемассовая  $M_w$  7900 Да, полидисперсность  $M_w/M_n$  3.8. По данным элементного и функционального состава рассчитана эмпирическая формула фенолпропанового структурного звена лигнина  $C_9H_{8.90}O_{2.12}(OCH_3)_{1.02}(OH_{\text{фен}})_{0.28}(OCO)_{0.25}(OON_{\text{COOH}})_{0.03}$ .

В макромолекулах лигнина основными реакционными центрами являются фенольные гидроксильные группы, обладающие различными кислотно-основными свойствами, поэтому для их характеристики дифференцировано определены величины  $pK_a$  основных фенольных структур. К таким структурам относятся: структуры I с сопряженной с бензольным кольцом карбонильной группой  $pK_{a1} = 7.7$ , несопряженные гваяцильные IIa и сирингильные IIb структуры с  $pK_{a2} = 9.9$  и конденсированные структуры III с углерод-углеродной связью в пятом положении бензольного кольца  $pK_{a3} = 11.7$  ед., представленные на рис. 1. Кроме того, в лигнине присутствует незначительное количество карбоксильных групп, их  $pK_a$  составляет 4.2–4.8 ед [1].

Фенолят-анионы обладают высокой реакционной способностью в процессах окисления. Величина  $\Phi_{02}^*$  исследуемого лигнина составила 850 мВ, что соответствует изменению свободной энергии окисления фенольных структур  $\Delta G = -164$  кДж/моль  $OH_{\text{фен}}$ . Кислотно-основные свойства фенольных структур характеризуют процесс ионизации лигнина с образованием соответствующего фенолят-аниона и протона, а окислительно-восстановительные – окисление фенолят-анионов. Данные взаимодействия протекают с участием носителей зарядов, что, вместе с особенностями строения и функциональной природы, свидетельствует о наличии электропроводных свойств лигнинного полимера.

При взаимодействии с электрическим полем происходит дипольная поляризация полярных функциональных групп лигнина – фенольных и алифатических гидроксильных, карбонильных, карбоксильных. Частотные зависимости  $\sigma$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  лигнина при различных температурах приведены на рис. 2–4.

Из данных представленных на рис. 2 следует наличие значительной температурной зависимости удельной электрической проводимости в области низких частот, в области высоких частот наблюдается сближение частотных зависимо-

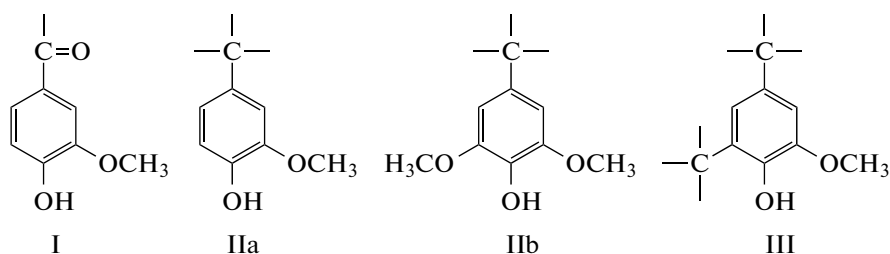


Рис. 1. Основные фенольные структуры лигнина.

стей. Вблизи  $\omega \approx 10^{-1}$  рад/с на зависимости  $\sigma(\omega)$  при температуре 140°C наблюдается максимум, который присутствует на зависимостях  $\epsilon'(\omega)$  (рис. 3) и  $\epsilon''(\omega)$  (рис. 4). На рис. 4 видно исчезновение максимума  $\epsilon''(\omega)$  при  $\omega \approx 10^3$  рад/с. Вид графиков частотной дисперсии, представленных на рис. 2–4, свидетельствует о релаксационном механизме поляризации и электрической проводимости, что характерно для полимеров [9, 15].

Анализ измерений частотно-температурных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости предполагает: во-первых, выявление групп релаксаторов, определение их времен релаксации, оценку энергий активации, и, во-вторых, определение дисперсионных параметров ведущей частотной дисперсии.

Первый способ выявления релаксаторов связан с анализом зависимостей  $\epsilon''(\omega)$  при различных температурах (рис. 4). Можно отметить наличие трех видов релаксаторов: в области низких частот, в области средних частот – по частоте максимума  $\epsilon''$ , и в области высоких частот – по перегибу зависимости  $\epsilon''(\omega)$  вблизи  $\omega \approx 10^6$  рад/с.

Второй способ выявления релаксаторов связан с исследованием температурных зависимостей  $\epsilon''$  при различных частотах, представленных на рис. 5. Время релаксации для  $i$ -той группы релаксаторов связано с  $\omega_{\max}$ :

$$\tau_i = A_i / (\omega_{\max})_i. \tag{4}$$

Величина  $A_i$  зависит от параметров частотной дисперсии, для дебаевской дисперсии  $A = 1$ . Температурная зависимость времени релаксации определяется уравнением:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_\tau / (kT)). \tag{5}$$

Из последнего выражения для частот максимумов  $(\omega_{\max})_i$ :

$$\frac{1}{(\omega_{\max})_i} = \frac{1}{\omega_{0i}} \exp\left(\frac{(\Delta E_\tau)_i}{kT}\right). \tag{6}$$

Выделив значения  $\omega_{\max}$  и  $1/T$  для максимумов зависимости  $\epsilon'' = f(1/T)$ , вся совокупность точек наносилась на зависимость  $\ln(1/\omega_{\max}) = f(1/T)$ . Это позволило выделить три группы релаксаторов и получить для них зависимости вида:

$$\ln(1/\omega_{\max}) = a(1/T) + b, \tag{7}$$

где  $a = \Delta E_\tau / k$ , К;  $b = \ln(1/\omega_0)$ .

По значению коэффициента  $a$  определена энергия активации времени релаксации  $\Delta E_\tau$ , переведенная в эВ. Используя закон Аррениуса по зависимостям  $\epsilon'' = f(1/T)$  рассчитана энергия активации  $\Delta E_\sigma$  релаксаторов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Исследуемые релаксаторы имеют ионную природу. Известно, что перенос заряженных ча-

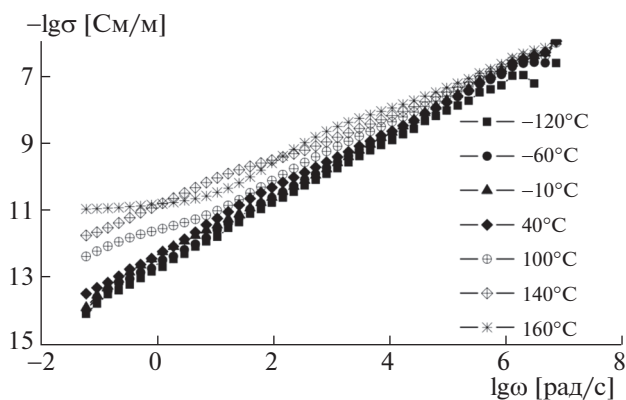


Рис. 2. Частотные зависимости  $\sigma$ -лигнина.

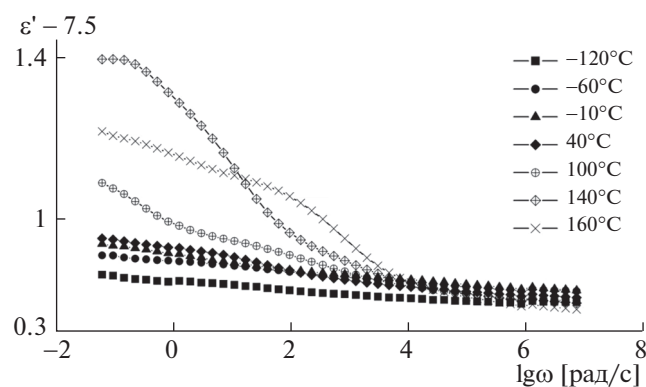
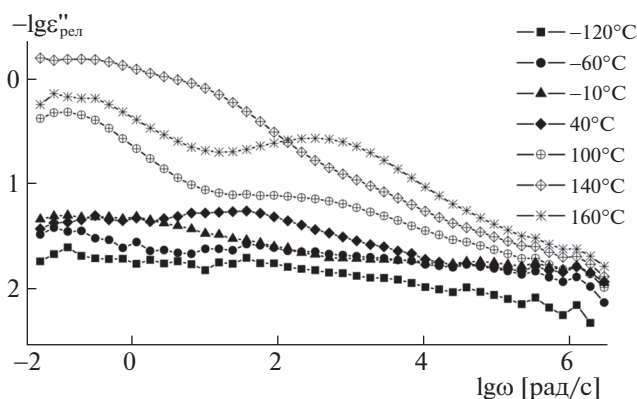


Рис. 3. Частотные зависимости  $\epsilon'$ -лигнина.

Рис. 4. Частотные зависимости  $\epsilon''$ -лигнина.

стиц между звеньями лигнина осуществляется в результате ионизации полярных ионогенных групп [6]. К этим релаксаторам можно добавить и релаксаторы, связанные с адсорбированной водой на поверхности гранул порошка лигнина, так как двойной электрический слой при переходе от границы гранул к свободной воде (в области отрицательных температур — льду) содержит носители: L- и D-ориентационные дефекты, ионные дефекты  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  [16]. Определены вклады каждой группы релаксаторов в значения  $\epsilon''$  при разных частотах с использованием формулы, описывающей зависимость  $\ln \epsilon''$  от температуры  $T$  и  $\ln \omega$ :

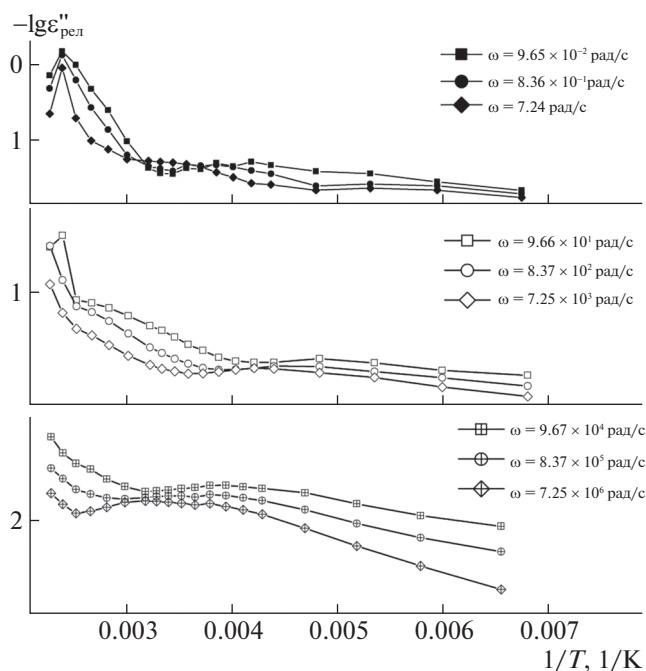
$$\ln \epsilon'' = c_i \frac{1}{T} + d_i, \quad (8)$$

где  $c_i$ , K;  $d_i$  — коэффициенты.

Величины  $c_i$  и  $d_i$  описывают температурные зависимости  $\ln \epsilon'' = f(1/T)$  (рис. 5), являются функциями от  $(\ln \omega)$  и определены в виде полиномиальных представлений, полученных из анализа зависимостей (8) при различных частотах  $\omega$ . При анализе зависимостей (8) в диапазоне частот  $837-7.25 \times 10^6$  рад/с выявлено две группы, а в диапазоне частот  $0.836-96.7$  рад/с — три группы релаксаторов. Так, на частоте переменного электрического поля  $7.24$  рад/с зависимости (8) имеют вид:

$$\ln \epsilon''_1 = -213(1/T) - 2.61,$$

$$\ln \epsilon''_2 = -1027(1/T) + 0.65,$$

Рис. 5. Зависимости  $\epsilon'' = f(1/T)$  при различных частотах.

$$\ln \epsilon''_3 = -8471(1/T) + 20.30.$$

Различия коэффициентов  $c_i$  и  $d_i$  для каждой из групп релаксаторов свидетельствует о различном вкладе этих групп в результирующее значение  $\epsilon''$ .

В 1966 г. Гавриляк и Негами [17] для описания релаксационных явлений в полимерах предложили математическую модель частотной дисперсии диэлектрических свойств в виде:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{\left(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{1-\alpha}\right)^\beta}, \quad (9)$$

где  $\epsilon_S$  и  $\epsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\alpha$  и  $\beta$  — дисперсионные параметры,  $\tau_{\text{HN}}$  — время релаксации, с.

Согласно этому уравнению частотной дисперсии действительная и мнимая части имеют вид:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) r^{-\beta/2} \cos \beta\theta, \quad (10)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) r^{-\beta/2} \sin \beta\theta, \quad (11)$$

Таблица 1. Характеристики релаксаторов в образцах лигнина

№	$T$ , К	Диапазон частот, рад/с	$\Delta E_\tau$ , эВ	$\Delta E_\sigma$ , эВ	$\omega_0$ , рад/с
1	185–300	$3 \times 10^6-1$	0.63	0.24	$6 \times 10^7$
2	240–360	150–0.1	0.41	0.099	$2.1 \times 10^{17}$
3	300–430	0.0628	туннельный переход	0.36	—

**Таблица 2.** Значения дисперсионных параметров механизма релаксации в области средних частот

$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$\alpha$	$\beta$
160	9.11	7.95	0.52	0.98
100	8.48	8.06	0.64	0.85
40	8.35	8.02	0.92	1
-10	8.13	7.98	0.89	0.93
-60	8.22	8.04	0.87	0.84

где

$$r = \left[ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) \right]^2 + \left[ (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2) \right]^2, \tag{12}$$

$$\theta = \arctg \left[ \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)} \right]. \tag{13}$$

Математическая модель Гавриляка–Негами имеет обобщенный характер. При  $\alpha = 0$  и  $\beta = 1$  она представляет дебаевскую частотную дисперсию, при  $\beta = 1$  она дает распределение Коул–Коула, при  $\alpha = 0$  и  $\beta < 1$  получается распределение Девидсона–Коула [15].

Для дальнейшего анализа применили метод Коул–Коула (Арганда), представленный зависимостью  $\epsilon''_{\text{рел}} = f(\epsilon')$ . В (11) мнимая часть диэлектрической проницаемости представлена релаксационной частью за вычетом вклада сквозной проводимости:

$$\epsilon''_{\text{рел}} = \epsilon'' - \sigma_s / (\epsilon_0 \omega). \tag{14}$$

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_{\text{HN}})^{\beta(1-\alpha)} \sin(\beta\varphi)}{\left[ (\tau/\tau_{\text{HN}})^{2(1-\alpha)} + 2(\tau/\tau_{\text{HN}})^{1-\alpha} \cos(\pi[1-\alpha]) + 1 \right]^{\beta/2}}, \tag{16}$$

где

$$\varphi = \arctg \left[ \frac{\sin(\pi[1-\alpha])}{(\tau/\tau_{\text{HN}}) + \cos(\pi[1-\alpha])} \right]. \tag{17}$$

Используя низкочастотный релаксационный механизм можно утверждать, что время релаксации незначительно зависит от температуры и по величине близко к 16 с. Приведенная в табл. 2 разница  $\epsilon_s - \epsilon_\infty < 1$  и даже появление ионов при  $t > 40^\circ\text{C}$  увеличивает  $\epsilon'$  менее чем на 40%. В соответствии с теорией прыжковой поляризации [15]:

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{q^2 \delta^2 n}{6kT\epsilon_0}, \tag{18}$$

Величина  $\sigma_s$  находилась с использованием полиномиального представления  $\sigma = f(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$ . Изменение динамики зависимости  $\epsilon''_{\text{рел}} = f(\epsilon')$ , при температурах 140 и 160 $^\circ\text{C}$ , отличие в зависимостях  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$ , которые наблюдаются на рис. 3 и 4, можно трактовать как исчезновение релаксаторов вблизи 140 $^\circ\text{C}$  и их появление в новом качестве при 160 $^\circ\text{C}$ . Данный эффект, вероятно, обусловлен изменением фазового состояния лигнина – плавлением кристаллической фракции и переходом ее в состояние течения выше 120 $^\circ\text{C}$  [18] за счет разрыва в макромолекулах относительно слабых внутри- и межмолекулярных водородных и простых эфирных связей.

Используя полиномиальное представление  $\epsilon''_{\text{рел}} = f(\epsilon')$  определены значения статической  $\epsilon_s$  и высокочастотной  $\epsilon_\infty$  диэлектрической проницаемости. Определение параметров частотной дисперсии  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\tau$  осуществлялось исходя из полиномиального представления зависимостей  $\epsilon''_{\text{рел}}$  и  $\epsilon'$  и их последующим дифференцированием [15], а также путем анализа частотных зависимостей [19]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Приведенные значения дисперсионных параметров  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  имеют интегративный характер, так как отражают вклад релаксаторов 1 и 2 группы. Большие значения  $\alpha$  отражают уширение спектра времен релаксации. Согласно [20] обобщенная формула частотной дисперсии диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \int_0^\infty \frac{g(\tau)d\tau}{1 + j\omega\tau_{\text{HN}}}, \tag{15}$$

а функция распределения времен релаксации:

где  $q$  – эффективный заряд релаксирующей частицы, Кл;  $\delta$  – длина прыжка, м;  $n$  – концентрация релаксаторов, м $^{-3}$ ;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная, Ф/м. Низкие значения величины  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  обусловлены малыми значениями произведения  $\delta^2 n$ . Для электронной поляризации  $\epsilon_\infty$  имеет характерное значение близкое к 2, при этом полученные нами величины  $\epsilon_\infty$  близки к 8. Для объяснения этого явления следует предположить, что при частотах, больших 10 $^6$  рад/с, существует, по крайней мере, еще один механизм поляризации, связанный, вероятно, с колебаниями дипольных моментов или пространственным перемещением электрических зарядов.

Таким образом, показано, что для лигнинного полимера характерно наличие, в том числе, ион-

ной проводимости. В результате исследования частотно-температурных зависимостей электрофизических свойств лигнина в диапазоне температур от  $-120^{\circ}\text{C}$  до  $140^{\circ}\text{C}$  и частот от  $10^{-2}$  до  $10^6$  Гц выявлено три группы возбуждаемых релаксаторов. Произведена оценка энергии активации для каждой из этих групп. Наибольший вклад в изменения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  вносят две группы: группа в области частот от  $10^3$  рад/с изменяет  $\epsilon'$  от 8.0 до 8.5, а другая возбуждается при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$ , увеличивая  $\epsilon'$  от 8.5 до 12 и удельную электрическую проводимость  $\sigma$  на 2 порядка на частоте  $6.28 \times 10^{-2}$  рад/с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-03-00672 А и ФАНО России проект № АААА-А18-118012390231-9 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. Hatakeyama H., Hatakeyama T. // Adv. Pol. Sci. 2010. V. 232. P. 1.
3. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry / Ed. by C. Heitner, D. Dimmel, J.A. Schmidt. CRS Press, 2010. 683 p.
4. Yourre T.A., Rudaya L.I., Klimova N.V. et al. // Semicond. 2003. V. 37. № 7. P. 807.
5. Organic Electronic Materials. Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids / Ed. by R. Farchioni, G. Grosso. Berlin: Springer-Verlag, 2001. 450 p.
6. Химия сульфитных методов делигнификации древесины / Под ред. К.Г. Боголицына, В.М. Резникова. М.: Экология, 1994. 288 с.
7. Chupka E.I., Rykova T.M. // Chem. Nat. Comp. 1983. V. 19. № 1. P. 82.
8. Dielectric Properties of Wood and Wood-Based Materials / Ed. by G. Torgovnikov. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 196 p.
9. Физика полимерных диэлектриков / Под ред. Ю.А. Гороховатского, Е.А. Карулиной, Д.Э. Темнова. СПб.: РГПУ, 2013. 124 с.
10. Pepper J.M., Wood P.D.S. // Canad. J. Chem. 1962. V. 40. P. 1026.
11. Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives / Ed. by G.F. Zakis. Atlanta: GaTAPPI Press, 1994. 94 p.
12. Kosyakov D.S., Hviyuzov S.S., Gorbova N.S. et al. // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 7. P. 1131.
13. Самылова О.А., Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г. и др. // Лесн. журн. 2002. № 6. С. 98.
14. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Khviyuzov S.S. et al. // Chem. Nat. Comp. 2014. V. 50. № 2. P. 337.
15. Физика пассивных диэлектриков / Под ред. Г.Д. Копосова, А.В. Тягунина. Архангельск: САФУ, 2013. 108 с.
16. Tonkonogov M.P. // Phys. Usp. 1998. V. 41. № 1. P. 25.
17. Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci. C. 1966. V. 14. P. 99.
18. Ольхов Ю.А., Черников С.С., Михайлов А.И. // Хим. раст. сырья. 2001. № 2. С. 83.
19. Волков А.С., Волкова Ю.В. // Физ. вест. САФУ. 2015. Вып. 14. С. 119.
20. Ramos A., Pezzin S.H., Farias H.D. et al. // Phys. B: Phys. Conden. Mat. 2016. V. 499. P. 57.