

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ
С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО
ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2022 г. В. А. Жорин¹ *, М. Р. Киселев², А. В. Грачев¹, В. Ю. Бычков², Н. В. Авраменко³,
А. М. Парфенова³, В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, с. 3, Москва, Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 30.07.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Методом ДСК, термогравиметрии и масс-спектрометрии исследовали термостимулированные процессы в смесях борной кислоты (БК) с нитридом бора (BN) и с алюминием, подвергнутых пластическому деформированию под давлением 0.5–4.0 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. В исходной БК в диапазоне 20–200°C происходит отщепление воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом. По данным масс-спектрометрии в деформированной смеси БК-BN потери массы, связанные с вылетом воды, происходили в диапазоне 20–200°C и в диапазоне 250–450°C. Энтальпия эндопроцесса вылета воды в диапазоне 200–200°C снижалась с увеличением содержания в смесях BN и с увеличением давления деформирования, а в диапазоне 250–450°C оставалась постоянной. На термограмме исходной смеси БК-Al присутствовали эндопики связанные с вылетом воды и эндопик плавления алюминия, а на термограммах деформированных смесей регистрировали экзопик плавления алюминия и экзопик в температурном диапазоне 200–550°C.

Ключевые слова: метод ДСК, термогравиметрия, масс-спектрометрия, пластическое деформирование, смеси, алюминий, борная кислота

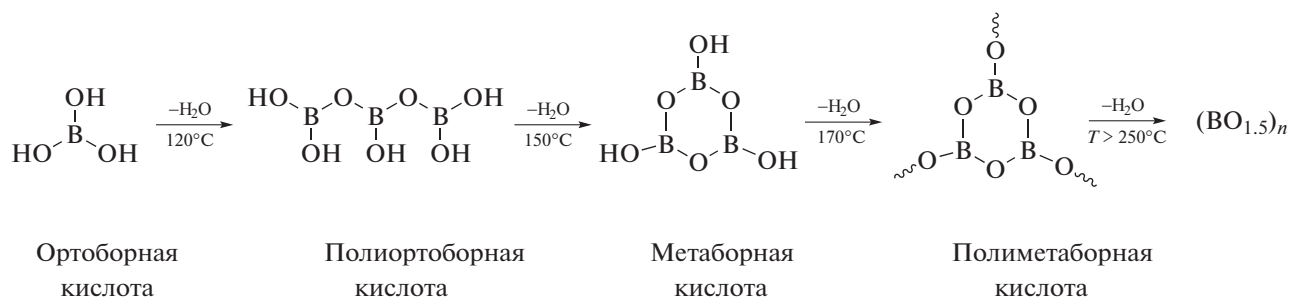
DOI: 10.31857/S0044185622060237

При пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляемом на аппарате высокого давления типа наковален, степени деформации могут достигать сотен и тысяч раз. При такой обработке в твердых телах с различным типом химической связи формируется большое количество структурных дефектов. В многокомпонентных смесях в результате деформирования формируются протяженные межфазные границы, на которых локализуются высокоактивные атомы и молекулы. При этом на границах раздела разнородных фаз возникают двойные электрические слои, возникновение которых связано с переносом зарядов из одного материала в другой. В этом случае приповерхностные атомы и молекулы оказываются в зоне действия градиентов электрических полей. Влияние таких полей на макроскопические свойства материалов мало, ес-

ли межфазная граница не велика. Но все может измениться, если сформировать протяженную границу, на которой будет находиться большинство атомов и молекул. Поляризация электронной структуры атомов и молекул в ДЭС может привести к существенным изменениям их химической активности. При пластическом деформировании под высоким давлением гетерогенных смесей в них происходит гомогенизация на атомно-молекулярном уровне низкомолекулярных органических компонентов [1, 2], полимеров [3–7], металлов [8–10]. В работе [11, 12] было установлено, что при пластическом деформировании смесей графита с порошкообразными металлами атомы металла внедряются в межслоевые пространства графита. Слоистой структурой подобно графиту обладает нитрид бора (BN), а молекулы борной кислоты (H₃BO₃) имеют плоскую струк-

туру. Нитрид бора является термостабильным соединением, а при нагревании БК происходит от-

щепление воды в результате протекания процесса поликонденсации по схеме [13]:



По данным ДСК этот процесс сопровождается эндотермическим эффектом и при этом происходит уменьшение массы образцов. В этой связи представляло интерес исследовать влияние пластического деформирования под высоким давлением на тепловые процессы в смесях БК–BN. Для сравнения были исследованы деформированные смеси БК с некоторыми полимерами и низкомолекулярными неорганическими соединениями, в частности, с алюминием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны борная кислота H_3BO_3 (БК) марки ХЧ, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полиимид (ПИ), полифенилацетилен (ПФАЦ), алюминиевый порошок марки АСД8, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ацетиленовая сажа (С), Si, SiO_2 , BN. Смеси порошков готовили в ступке. Деформирование исходных компонентов и металлополимерных смесей проводили при комнатной температуре под давлениями 1 и 2 ГПа на наковальнях из каленой стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм, а под давлением 4 ГПа на наковальнях из твердого сплава ВК6. Для анализа выбирали краевую зону образцов шириной 3 мм; толщина образцов в этой зоне составляла 80–100 мкм. Калориметрические измерения в температурном диапазоне 20–250°C проводили на калориметре Q100 TA INSTRUMENT, а в диапазоне 200–800 на калориметре Q600 TA INSTRUMENT при скорости нагревания 20 град мин⁻¹; массу образцов варьировали в диапазоне 3–5 мг. Калориметрические измерения в температурном диапазоне 20–250°C проводили также на калориметре Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3. Масс-спектрометрический анализ выполнен используя термовесы SETSYS Evolution (Франция) в комплекте с масс-спектрометром OmniStar GSD 301 (Германия) при нагреве образца в интервале от 30 до 500°C в потоке He

(30 мл/мин) со скоростью 10°/мин. Часть выходящего газа направляли в масс-спектрометр для анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Борная кислота (БК) при нагревании в диапазоне температур 100–150°C теряет одну молекулу воды в реакции $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{HBO}_2$; при этом потеря массы составляет 28.6%. В диапазоне 150–220°C в реакции $2 \text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{O}_3$ масса образца снижается на 10.6%. Таким образом, в диапазоне 100–220°C снижение массы в образцах составляет 39.2%. Выделению воды из БК соответствует эндотермический процесс, который на термограмме ДСК описываемый двумя перекрывающимися эндопиками с максимумами при 134 и 168°C и суммарной энтальпией 1300 Дж г⁻¹; при этом доминирует эндопик с максимумом при 134°C (рис. 1). Оксид бора, образующийся при нагревании кислоты, может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллическая фаза B_2O_3 плавится при температуре 325–450°C – этому процессу на термограмме ДСК должен соответствовать эндотермический пик. Однако, в диапазоне температур 200–500°C не удалось обнаружить каких-либо тепловых эффектов. Это свидетельствует о том, что B_2O_3 , образующийся при нагревании борной кислоты, находится в аморфном состоянии.

Деформирование БК под давлением 1–4 ГПа не приводило к изменениям на термограммах.

Деформированию под давлением 2 ГПа подвергали смеси БК с 30 мас. % низкомолекулярных неорганических компонентов, а также с некоторыми полимерами, у которых $T_{\text{пл}}$ выше 200°C.

На рис. 1 представлена термограмма смеси БК с 30 мас. % BN, которая свидетельствует о сильном возрастании интенсивности пика с максимумом при 168°C. На термограммах смесей BN с углеродом, Si и SiO_2 присутствовали только одиночные

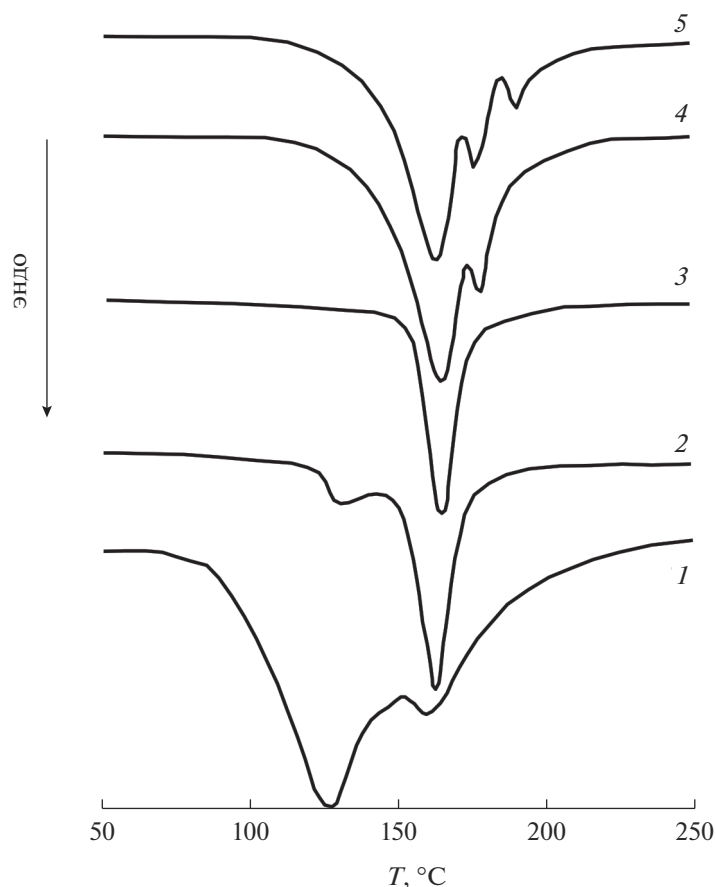


Рис. 1. Термограмма исходной борной кислоты (1) и термограммы смесей борной кислоты с 30 мас. % BN (2), полифенилацетилена (3), полиимида (4), полиэтилентерефталата (5) после деформирования под давлением 2 ГПа.

эндотермические пики с максимумом при 162–168°C.

На термограмме смеси с 30 мас. % полифенилацетилена присутствует только пик с максимумом при 168°C, а на термограммах смесей с полиимидом и полиэтилентерефталатом доминировал эндотермический пик с максимумом при 164°C, а также присутствовали эндотермические пики малой интенсивности в диапазоне 180–200°C.

В деформированных смесях БК–Al регистрировали эндотермический процесс в диапазоне 20–200°C, экзотермический процесс в диапазоне 200–550°C, экзотермический процесс окисления алюминия при 620°C и эндотермический процесс плавления алюминия при 656°C.

Во всех деформированных смесях потери массы в диапазоне 20–200°C с поправкой на реальное содержание БК варьировались в пределах 36–38%.

Энтальпии эндотермических процессов в деформированных образцах, соответствующие выделению воды, мало различались в смесях с разными полимерами, но были ниже энтальпии эндотермического процесса выделения воды в исходной кислоте. В смесях с

низкомолекулярными компонентами энтальпии различались. Так, если в смесях с Al, C и SiO₂ энтальпии различались мало (800 и 950 Дж г⁻¹), то в смесях с другими компонентами энтальпии эндотермического процесса лежали в диапазоне 550–650 Дж г⁻¹ (табл. 1).

Таким образом, во всех деформированных смесях вводимые в БК компоненты снижали эн-

Таблица 1. Энтальпии эндотермического процесса в диапазоне 20–200°C в смесях БК–30 мас. % добавки после деформирования под давлением 2 ГПа

Добавка	Энтальпия, Дж/г	Добавка	Энтальпия, Дж/г
МКЦ	950	Al	950
ПЭТФ	1000	C	900
ПК	1000	SiO ₂	800
ПИ	1000	Si	650
ПФАЦ	1000	Al(OH) ₃	600
		BN	550

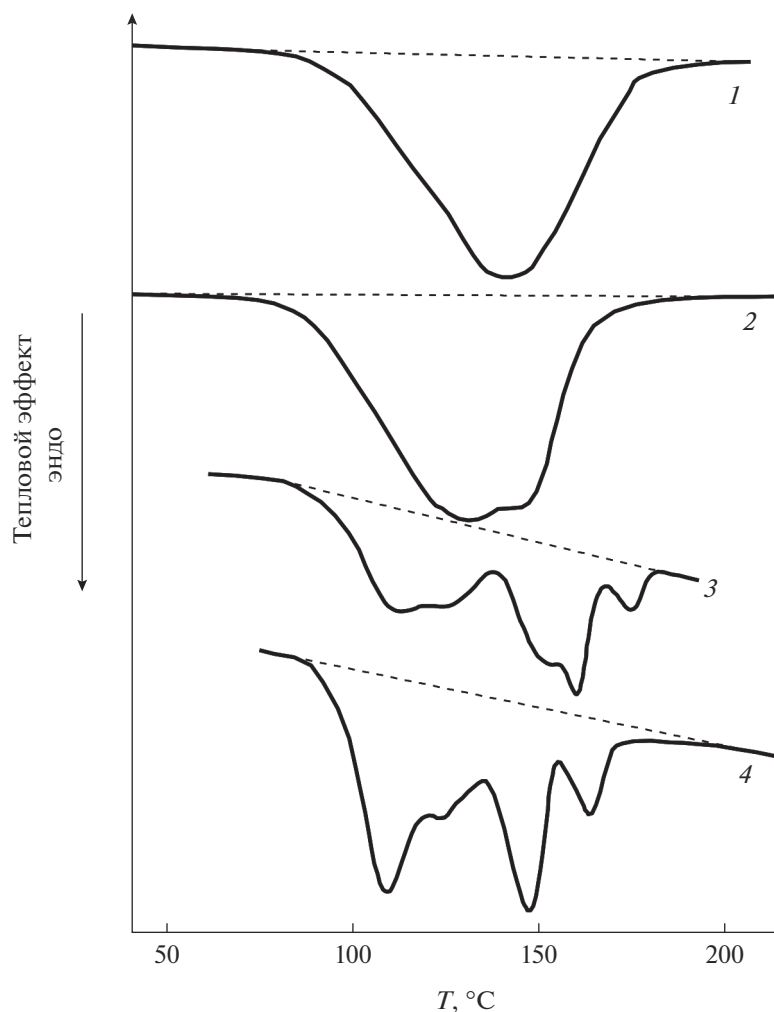


Рис. 2. Термограммы смесей БК–BN деформированных под давлением 2 ГПа, содержащих 5 (1), 10 (2), 25 (3) и 40 мас. % BN (4).

тальпию эндoproцесса выделения воды на 23–57%. Этот эффект свидетельствует о снижении энергии межатомного взаимодействия в молекулах H_3BO_3 находящихся в окружении инородных молекул.

Энтальпия эндoproцесса зависела от содержания второго компонента. Так, если в случае смеси БК–50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ энтальпия снижалась в 1.4 раза, то в случае смеси БК–50 мас. % Al снижение достигало 6.5 раз.

Более подробно влияние вводимого компонента на энтальпию эндoproцесса в деформированных образцах исследовали на примере смесей БК–BN, деформированных под давлением 2 ГПа [14].

Нитрид бора при пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляемом на аппарате высокого давления типа наковален меняет свои свойства. При пластическом деформировании под давлением 1 ГПа напряжение тече-

ния BN возрастает по мере увеличения степени деформации (угла поворота наковален). В то же время при деформировании смесей BN с ПЭ, MoS_2 напряжение течения не менялось. Можно предположить, что введенные компоненты препятствуют образованию межслоевых шивок в структуре BN. Этот эффект свидетельствует о том, что молекулы введенных компонентов могут прикипать в межслоевые пространства BN и препятствовать образованию межслоевых шивок.

На рис. 2 приведены термограммы деформированных смесей БК–BN, вид которых зависел от соотношения компонентов. В исходной кислоте выделение воды является двухстадийным процессом, которому на термограммах соответствуют два эндотермических пика. В смесях, содержащих 5 и 10 мас. % BN, выделение воды, судя по термограммам, осуществляется в одну стадию. При концентрациях BN 25 мас. % и больше на

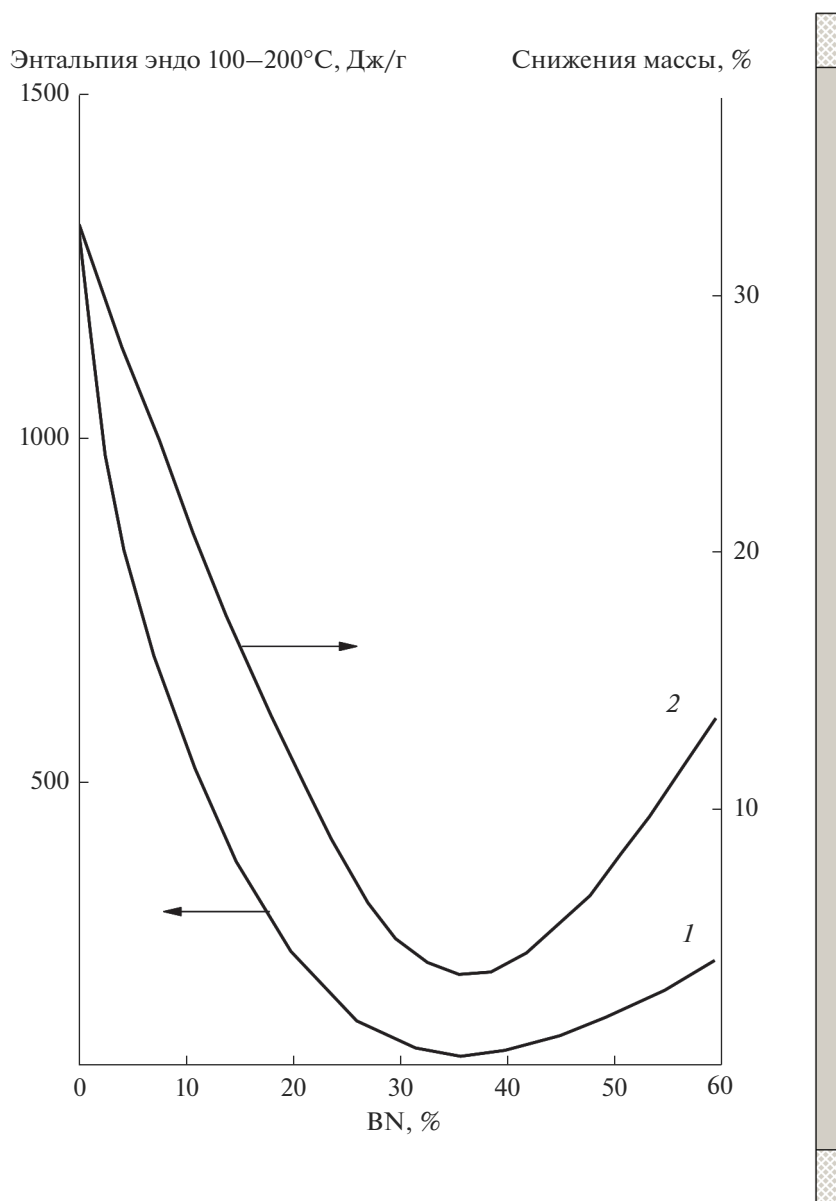


Рис. 3. Зависимость энтальпии эндопроцесса вылета воды (1) и количества выделяющейся воды (2) от содержания BN в смесях с борной кислотой после деформирования под давлением 2 ГПа.

термограммах присутствовали 4–5 эндотермических пиков. Максимумы эндопиков в смеси с 40 мас. % BN находились при 110, 125, 148 и 165°C. Пики значительно перекрывались и оценить вклад каждого из них в суммарный тепловой эффект не представляется возможным.

На рис. 3 приведены данные об энтальпиях эндопроцесса выделения воды для смесей с разным содержанием BN (энтальпии пересчитаны на 100% содержание кислоты). Видно, что при увеличении содержания в смесях BN энтальпия выделения воды снижается от 1300 Дж г⁻¹ в исходной кислоте до 30 Дж г⁻¹ в смеси с 35 мас. % BN.

При этом уменьшается и количество выделяющейся воды ($-m$, %).

В деформированных смесях в зависимости от соотношения компонентов меняются не только энтальпии эндопроцесса, но и количество выделяющейся воды. Для более корректного сравнения данных для смесей разного состава рассчитывали “приведенные энтальпии” ($\Delta H_{\text{прив}}$) – экспериментальные значения энтальпий относили к соответствующему снижению массы. На рис. 4 приведены барические зависимости $\Delta H_{\text{прив}}$ для смесей БК с 20 и 50 мас. % BN, которые свидетельствуют о том, что увеличение давления обра-

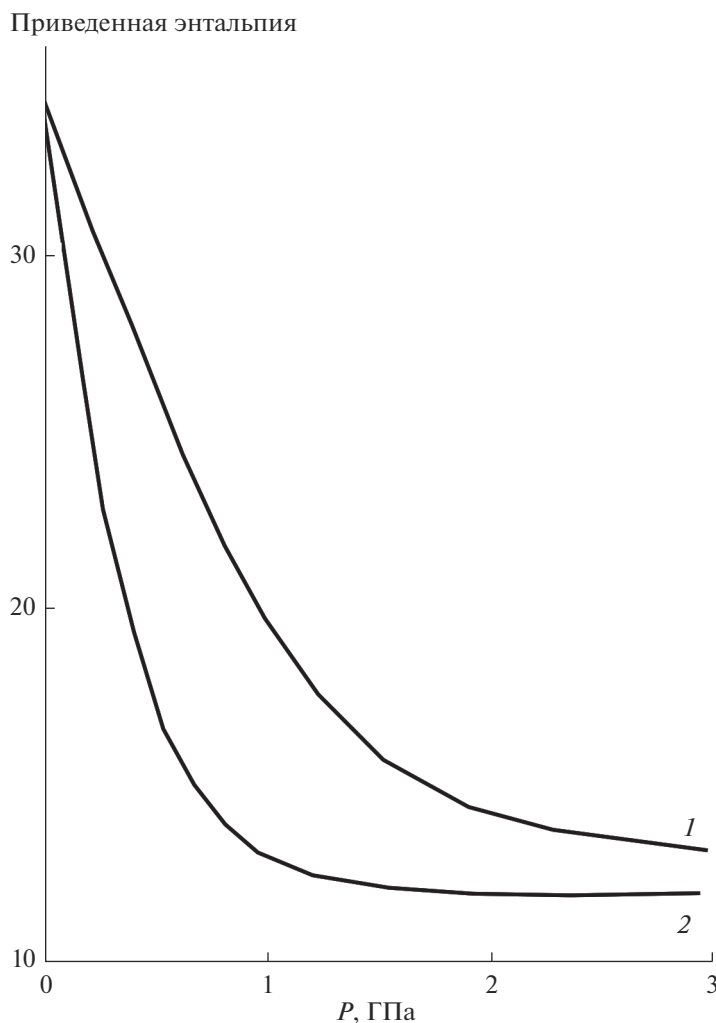


Рис. 4. Зависимость “приведенной энтальпии” ($\Delta H_{\text{прив}}$) от давления деформирования для смесей БК–20 мас. % VN (1) и смеси БК–50 мас. % VN (2).

ботки приводит к уменьшению $\Delta H_{\text{прив}}$ и этот эффект сильнее выражен в смеси БК–50 мас. % VN.

В исходной БК снижение массы при нагревании связанное с выделением воды составляет 38%. Во всех смесях БК–VN обработанных под

Таблица 2. Энтальпия эндопроцесса (ΔH , Дж/г), потери массы ($-m$, %) и приведенная энтальпия ($\Delta H_{\text{прив}}$) для деформированных смесей с разным содержанием VN в диапазоне 200–450°C

VN, %	ΔH , Дж/г	$-m$, %	$\Delta H_{\text{прив}}$
5	107	4.3	24.9
10	353	12.2	28.9
15	340	13.0	26.0
25	265	9.0	29.4
40	376	13.5	27.8
60	170	6.1	27.8

давлением 2 ГПа снижение массы было всегда меньше расчетного содержания в них воды. На рис. 5 представлены данные о потерях массы в деформированных смесях в зависимости от содержания VN в температурном диапазоне до 200°C. При содержании в смесях до 25 мас. % VN количество выделяющейся воды снижается линейно почти в 7 раз, а при больших содержаниях VN скорость снижения массы значительно уменьшается.

На термограммах всех деформированных смесей наряду с эндопиком в диапазоне 20–200°C присутствовал эндопик в диапазоне 250–450°C, также сопровождавшийся снижением массы. На рис. 6 приведены термограммы деформированных смесей разного состава. Видно, что на термограмме смеси с 10 мас. % VN присутствуют три перекрывающиеся эндопика, а при увеличении

содержания в смесях BN процесс описывается широким одиночным эндопиком.

В табл. 2 приведены значения энтальпий эндо-процессов с поправкой на содержание BN и потери массы в температурном диапазоне 250–450°C, а также рассчитанные значения $\Delta H_{\text{прив}}$, которые в этом температурном диапазоне мало зависят от состава смесей.

Следует отметить, что суммарное снижение массы в диапазоне 20–450°C мало отличалось от расчетного количества воды в смесевых образцах. На рис. 7 приведены значения $\Delta H_{\text{прив}}$ для температурного диапазона 100–450°C (отношение суммарного теплового эффекта в деформированных смесях к суммарным потерям массы). Видно, что при увеличении содержания в смесях BN происходит уменьшение $\Delta H_{\text{прив}}$ — при 5 мас. % BN происходит снижение в 1.5 раза по сравнению с исходной БК, а потом при увеличении содержания BN от 5 до 60 мас. % снижение еще в 2.4 раза. Снижение $\Delta H_{\text{прив}}$ свидетельствует о том, что в деформированных смесях происходит уменьшение энергии межатомных связей в молекуле кислоты.

В деформированных образцах после завершения эндопроцесса в диапазоне 20–200°C и началом эндопроцесса в диапазоне 250–450°C регистрировали потери массы в 3.0–4.7%, проходившие без теплового эффекта.

Таким образом, в исходной борной кислоте отщепление двух молекул воды происходит в температурном диапазоне 100–200°C о чем свидетельствуют два эндопика на термограммах ДСК. В деформированных смесях БК–BN выделение воды также происходит в два этапа, но происходит это в двух диапазонах: 100–200 и 250–450°C.

Результаты, полученные для смесей БК–BN, свидетельствуют о том, что содержащаяся и отщепляемая в БК вода, полностью выделяется из деформированных смесей при 450°C. Этот эффект может быть связан с тем, что часть высвобождающихся молекул воды образует связи с молекулами BN, находящимися на поверхности частиц нитрида бора, которые разрушаются при высоких температурах. В работе [12] было установлено, что при пластическом деформировании под высоким давлением смесей графита с дисперсными металлами атомы металла проникают в межслоевые пространства графита. Вторая причина такого поведения деформированных смесей БК–BN может быть связана с проникновением молекул кислоты в межслоевые пространства слоистого BN и выделение воды при разложении интеркалированных молекул БК происходит именно из межслоевых пространств BN.

Для анализа продуктов, вылетающих в разных температурных диапазонах при нагревании де-

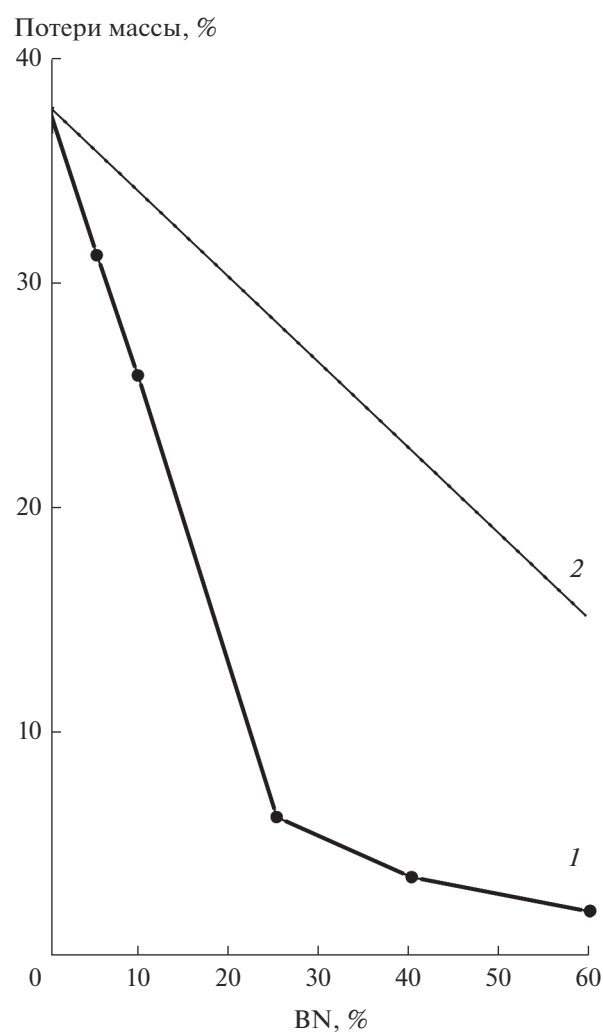


Рис. 5. Экспериментальная зависимость снижения массы в деформированных смесях БК–BN (1) и рассчитанная зависимость массовых потерь (2) при нагревании смесей в температурном диапазоне до 200°C.

формированных смесей, были проведены масс-спектрометрические измерения. На рис. 8 приведена температурная зависимости снижения веса образца и выделения газообразного продукта с величиной $m/z=18$ (m — молекулярная масса продукта, z — заряд молекулярного фрагмента — такое соотношению m/z соответствует воде). Из совпадения положения пиков потери веса и выделения продукта с $m/z = 18$ на температурной шкале следует, что в обоих температурных диапазонах потеря веса связана с выделением воды.

При пластическом деформировании под высоким давлением смесей, содержащих алюминий, частицы металлы будут деформироваться в плоскости течения. При этом на металлических частицах будут формироваться свежескрытые поверхности с высокоактивными атомами алю-

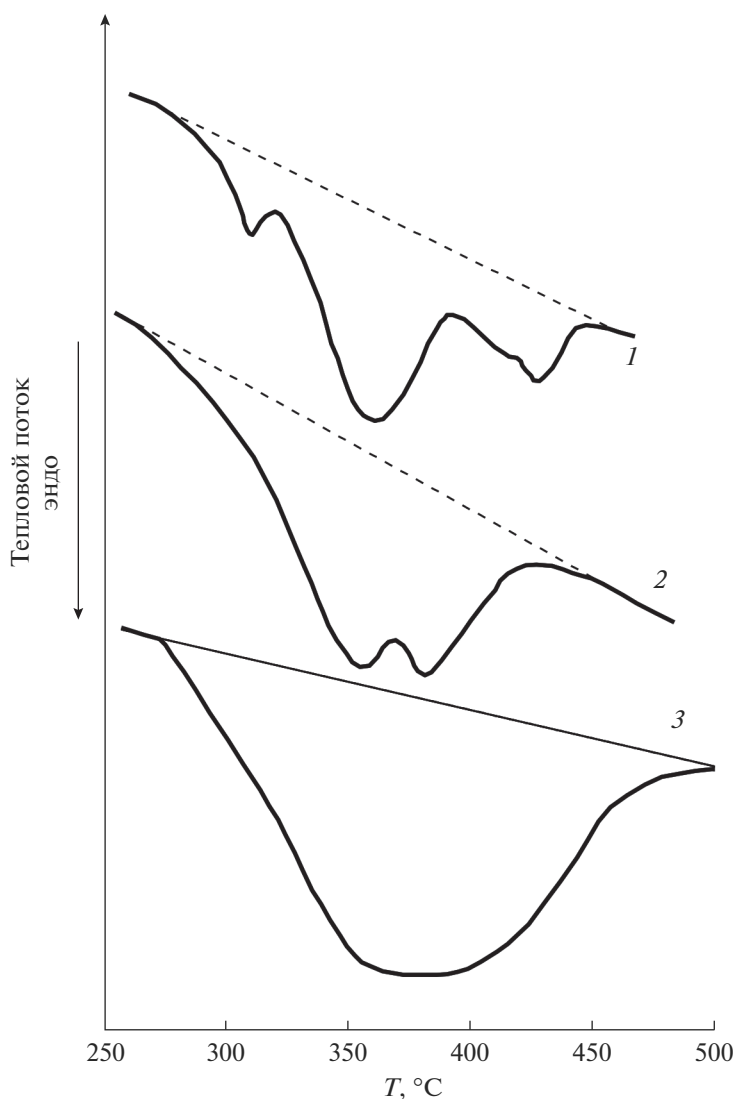


Рис. 6. Термограммы смесей БК–BN в диапазоне 250–500°C деформированных под давлением 2 ГПа, содержащие 10 (1), 40 (2) и 60% (3) BN.

миния, которые могут взаимодействовать с компонентами смесей – B_2O_3 , H_2O и BN. В этой связи представляло интерес сравнить результаты для смесей БК с нитридом бора и с алюминием.

На рис. 9 приведена термограмма исходной смеси BN–50 мас. % Al и смеси после деформирования под давлением 2 ГПа. На термограмме исходной смеси смеси BN–50 мас. % Al в температурном диапазоне 20–200°C присутствуют два перекрывающихся эндопика с максимумами при 125 и 162°C и суммарной энтальпией 650–700 Дж г⁻¹. Этот эндотермический процесс сопровождается снижением массы. При температуре 655°C на термограмме присутствует эндотермический пик плавления алюминия с энтальпией 145 Дж г⁻¹. По данным работы [11] термограмма алюминия, подвергнутого пластиче-

скому деформированию под давлением, не отличалась от термограммы исходного алюминия.

На термограмме смеси деформированной под давлением 2 ГПа (рис. 9) наряду с эндотермическим процессом выделения воды и плавления алюминия присутствует экзотермический пик в широком температурном диапазоне (200–550°C), сопровождающийся снижением массы, а также экзотермический пик с максимумом при 620°C, соответствующий окислению алюминия и сопровождающийся увеличением массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Борная кислота (БК) при нагревании разлагается в T -диапазоне 20–200°C с выделением воды. Этот процесс сопровождается уменьшением мас-

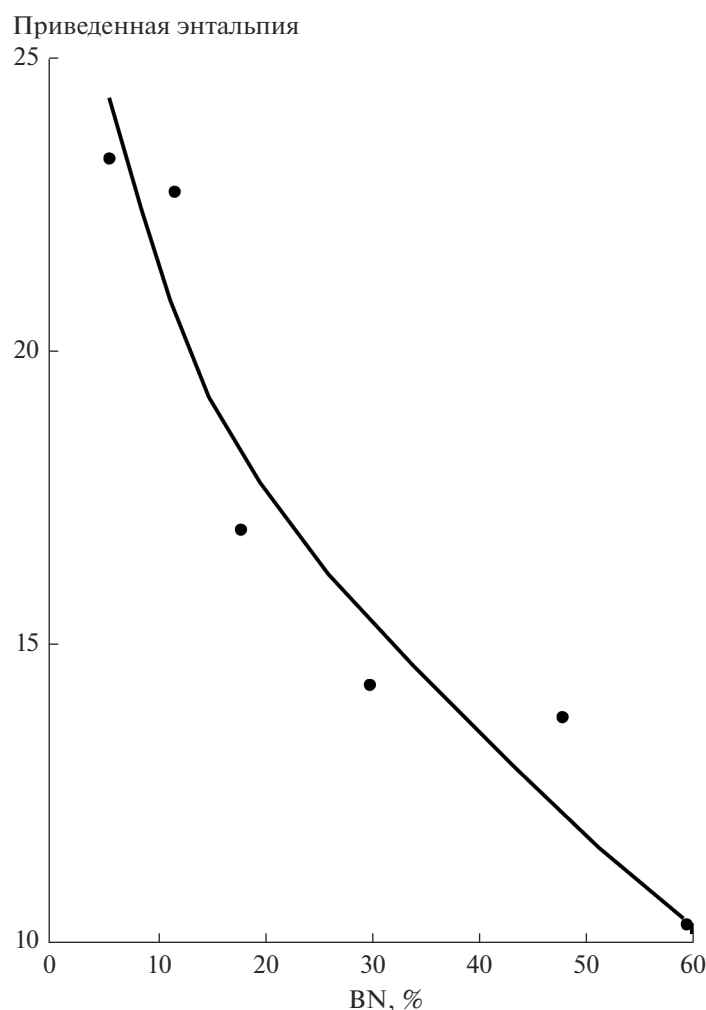


Рис. 7. Зависимость приведенной энтальпии для эндопроцесса в смеси БК–BN диапазоне 100–450°С от содержания в смеси BN.

сы вещества, а на термограмме ДСК в этом T -диапазоне присутствуют два перекрывающихся эндотермических пика. Пластическое деформирование под давлением не приводит к каким-либо изменениям в поведении БК при ДСК- и термогравиметрическом анализе. Обработка под давлением смесей БК с полимерами и низкомолекулярными неорганическими соединениями приводила к снижению энтальпии эндопроцесса выделения воды. Этот эффект сильнее выражен в смесях с низкомолекулярными компонентами, чем с полимерами. Наиболее сильно эффект снижения энтальпии теплового процесса проявляется в смесях с BN, имеющих слоистую структуру. Для корректного сравнения интенсивности теплового процесса энтальпию теплового эффекта соотносили с уменьшением массы образцов – приведенная энтальпия. На примере смесей БК–BN установлено, что снижение приведенной эн-

тальпии эндопроцесса, тем больше, чем больше BN содержится в деформированной смеси и чем выше давление деформирования. Эндотермические процессы в деформированных смесях БК–BN протекали в двух T -диапазонах: 20–200 и 250–450°С. Приведенная энтальпия в низкотемпературном диапазоне снижалась с увеличением содержания в смесях BN, то есть отщепление воды в молекулах БК зависело от молекулярного окружения – количества молекул BN, снижаясь от 24 в смеси с 5 мас. % BN до 10 в смеси содержащей 60 мас. % BN. В то же время в T -диапазоне 250–450°С значение приведенной энтальпии практически не зависело от состава смесей. Такое различие может быть связано с тем, что часть молекул БК во время пластического деформирования внедряется в межслоевые пространства BN и в этом случае молекулярное окружение кислоты не зависит от состава смесей.

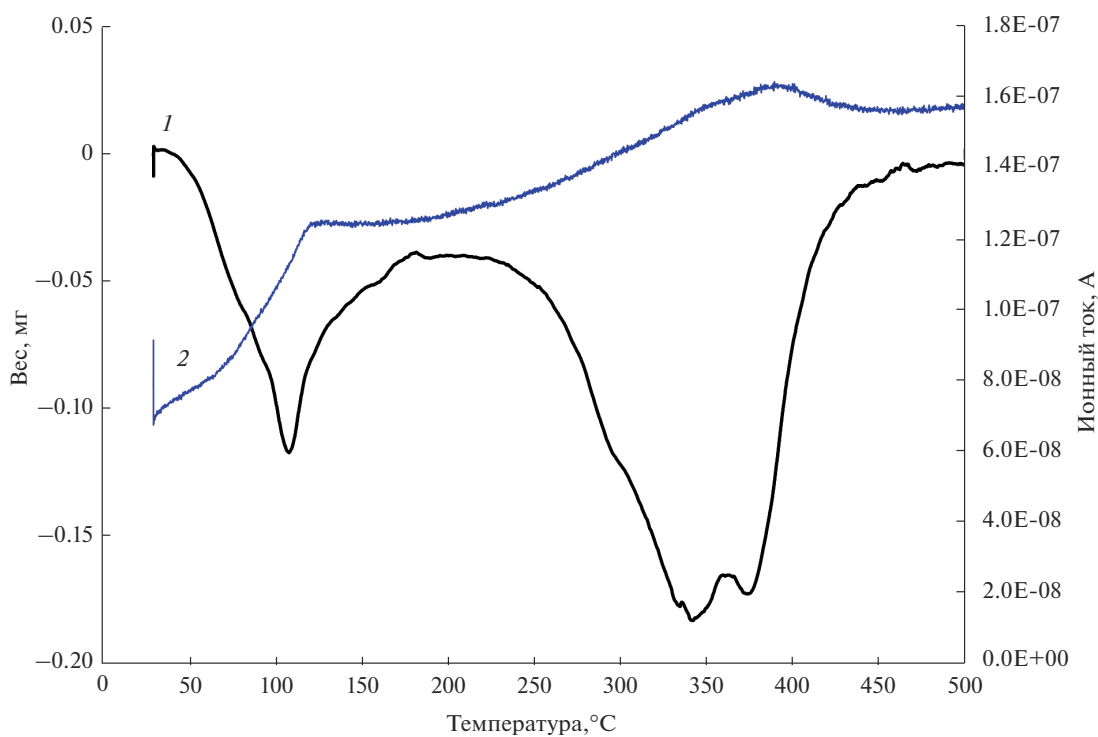


Рис. 8. Температурная зависимость уменьшения массы в смеси БК–BN = 50–50 деформированной под давлением 1 ГПа (1) и сигнала масс-спектрометра при величине $m/z + 18$ (H_2O) (2).

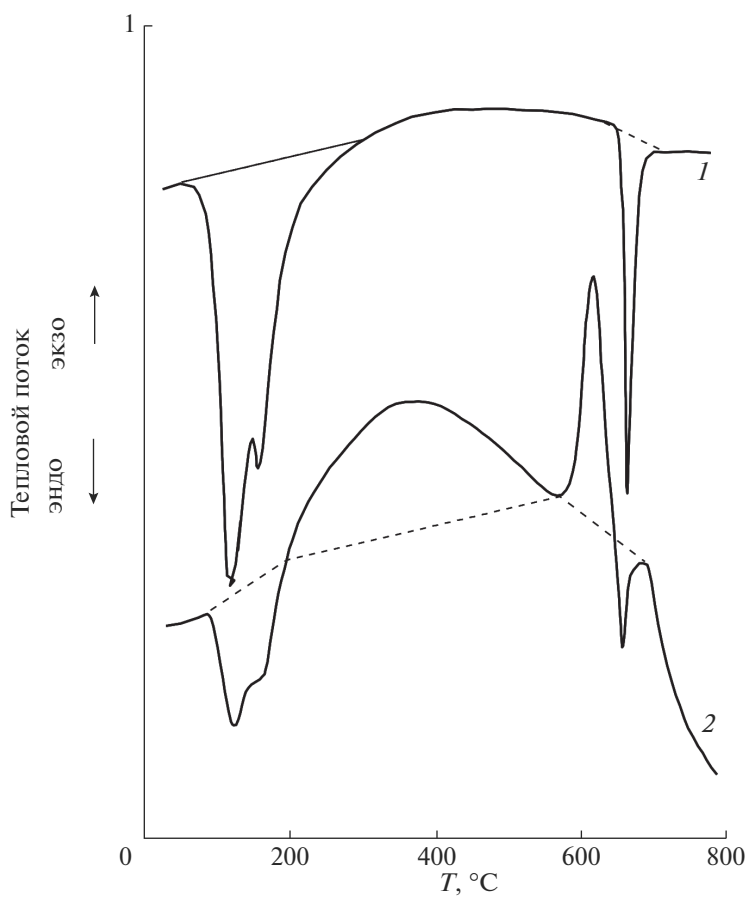


Рис. 9. Термограмма исходной смеси БК–50 мас. % Al (1) и смеси деформированной под давлением 2 ГПа (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647–649.
2. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Известия АН СССР. Сер. химич. 1977. № 3. С. 717–718.
3. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118–121.
4. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153–1156.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 436–443.
6. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. Соед. А. 1979. Т. 22. № 2. С. 397–402.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 374–381.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 530–538.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 57–64.
11. Рочев В.Я., Кукушкина Л.Б., Жорин В.А., Стукан Р.А., Квачева Л.Д., Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 904–907.
12. Жорин В.А., Нефедьев А.В., Линский В.А., Новиков Ю.Н., Стукан Р.А., Вольпин М.Е., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 3. С. 598–600.
13. Brazhkin V.V., Katayama Y., Inamura Y., Kondrin M.V., Lyapin A.G., Popova S.V., Voloshin R.N. // JETP Letters. 2003. V. 78. № 6. P. 845.
14. Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Журн. физич. химии. 1985. Т. LIX. № 4. С. 1010–1011.