

УДК 661.717.5+544.015.4+543.556

*Г.С. Поп, А.А. РАЦИБОРСКА, В.І. БІЛЕНЬКА, Л.Ю. БОДАЧИВСКА, О.М. АЛЕКСЄЄВ,
М.М. ЛАЗАРЕНКО*

ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РУХУ АМІНОАМІДІВ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

**Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка**

Методами динамічної калориметрії і діелектричної спектроскопії проведено аналіз теплового молекулярного руху аміноамідів кислот ріпакової олії, виділених з продукту переестифікації низькоерукової ріпакової олії оксигетильованим етилендіаміном. Запропоновано механізми молекулярного руху складових олеодіну в широкому інтервалі температур.

Поверхнево активні речовини (ПАР) є важливими складовими численних матеріалів і технологічних процесів в найрізноманітніших галузях промисловості. Це миючі й чистячі засоби, флото-реагенти для збагачення руд, емульгатори-стабілізатори емульсій і пін, харчові добавки, гідрофобізатори дисперсних систем, антистатики, інгібітори корозії тощо. На відміну від нафтохімічних ПАР, сполуки синтезовані на базі природної відновлювальної сировини, зокрема олій, є екологічно безпечнішими та економічно вигідними. До таких сполук відносяться продукти трансестифікації жирних кислот олій амінами та їх оксигетильованими похідними [1]. Здійснені нами всебічні дослідження показали, що вони відносяться до ПАР 4-го класу токсичності й піддаються швидкому біологічному розкладанню. Поруч з цим вони мають низьку практично-важливих властивостей — емульга-

тори-стабілізатори дисперсних систем для інтенсифікації й підвищення видобутку вуглеводневої сировини, адгезиви і гідрофобізатори в процесах виготовлення бітумних мастик і водоізолюючих матеріалів, високоефективні солюбілізатори, зокрема для синтезу водно-паливних мікроемульсій і нанодисперсних компонентів мастильних матеріалів. Такий широкий спектр властивостей зумовлений тим, що в процесі синтезу утворюється складна синергетична суміш колоїдних і неколоїдних ПАР, кожний компонент якої відрізняється як за складом і хімічною будовою жирних кислот, так і за наявністю гліцерину та його частково заміщених похідних, які в процесі синтезу не відділяються і входять до складу кінцевих продуктів.

Мета цієї роботи — аналіз теплового молекулярного руху оксигетильованих аміноамідів кислот ріпакової олії та вплив на нього реакційного

гліцерину і води.

Експериментальна частина

У роботі використано продукт переестерифікації низькоерукової ріпакової олії оксіетильованим етилендіаміном, названий нами олеодіном [2] — мастилоподібна речовина темно-коричневого кольору з густиною 936 кг/м³.

Рідинною хроматографією, елементним аналізом, ІЧ-, НІЯМР- та мас-спектроскопією встановлено, що окрім N,N'-біс(2-гідроксиетил)етиленамідів жирних кислот із вмістом 87,89% (далі аміноаміди), структурна формула яких наведена на рис. 1 (де R₁–R₃ — залишки насичених і моно/поліненасичених вищих карбонових кислот, мас. %: C_{14:0}=0,2; C_{16:0}=4,5; C_{16:1}=0,3; C_{18:0}=1,5; C_{18:1}=56,2; C_{18:2}=19,6; C_{18:3}=10,3; C_{20:0}=1,5; C_{20:1}=3,8; C_{22:0}=0,4; C_{20:2}=0,25; C_{22:1}=1,7), олеодін містить 5,13 мас. % еакційного гліцерину та 6,98 мас. % зв'язаної води [3].

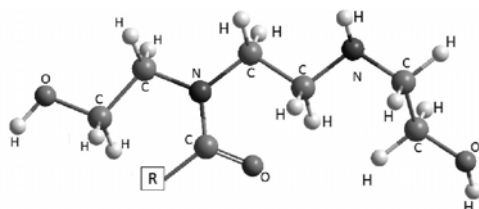


Рис. 1. Структура аміноамідів кислот ріпакової олії

Тривалим висушуванням зразка 1 на водяній бані (60–65⁰С) у вакуумі водоструминного насоса (160 Па) отримано зразок 2, а у форвакуумі (1,2·10⁻² Па) — зразок 3. Зразок 4 приготовлено насиченням зразка 2 водною парою в ексікаторі за температури 40⁰С. Вміст води і загальний склад отриманих продуктів наведено в таблиці.

Фазові перетворення та релаксаційні процеси наведених зразків олеодіну досліджували динамічною калориметрією, яка заснована на реєстрації зміни теплового потоку, що потрапляє у зразок під час нагрівання [4]. У калориметричну комірку поміщали 1 олеодіну та отримували температурну залежність питомої теплоємності (Ср(Т)) в інтервалі температур (–136...80)⁰С зі швидкістю нагріву 2 К/хв. Похибка вимірювань ΔС/С складає 3%.

Температурно-частотні залежності комплексної діелектричної проникності ε*(Т, f) олеодіну визначали на автоматизованій установці на базі моста змінного струму Р5083, спряженого з комп'ютером [5]. З використанням чотириелектродної термостатованої комірки додатково визначали

відносну деформацію зразка та її температурну залежність в інтервалі від мінус 150 до 80⁰С. В цьому ж інтервалі температур знаходили температурну залежність дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності за частот f=1, 5, 10 і 50 кГц.

Обговорення результатів

Аміноаміди — це органічні речовини, в яких атоми С, Н, О, N зв'язані між собою ковалентними зв'язками і мають молекулярну решітку. Оцінювання морфології розплаву аміноаміду, в структурі якого є довгі вуглеводневі ланцюги і розвинуті гідрофільні групи, приводить нас до висновку, за аналогією з іншими дифільними речовинами [5], про формування упорядкованих кристалічних і некристалічних областей. Кристалічні області — це складчасті формування з гідрофобних аліфатичних ланцюгів вищих жирних кислот, а некристалічні — включають, поруч з гідроксіетильними (–С₂Н₄ОН) й полярними карбонільними (С=О) і аміно-групами (N–Н), молекули гліцерину і води. Схематично така структурна організація зображена на рис. 2.

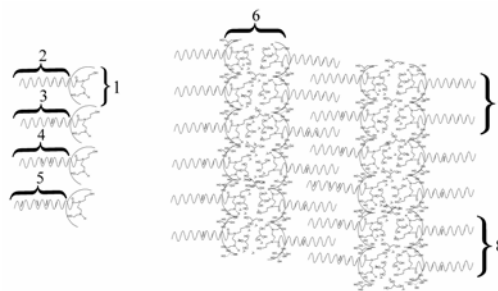


Рис. 2. Схематичне зображення структури олеодіну в блоці: 1 — гідрофільні ділянки молекули аміноаміду; 2–5 — гідрофобні вуглеводневі ланцюги кислот відповідно; насичених (2) та олеїнової (3), лінолевої (4) і ліноленової (5), а також утворених ними структурованих областей: 6 — полярні із солюбілізованими молекулами води Н–О–Н і гліцерину СН₂(ОН)–СН(ОН)–СН₂(ОН) та 7–8 — рідинно-кристалічні, утворені насиченими (7) і ненасиченими ланцюгами кислот (8)

Проілюстрована структура олеодіну в блоці схиляє нас до думки про присутність мікрочастінок кристалічних областей, утворених щільною упаковкою аліфатичних ланцюгів, подібно ламелярній мезофазі L_β і L_β, у бшари ламелей та кохлеатів [7] та може вказувати на існування кристалічної ґратки [8], що підтверджено даними малокутового роз-

Склад зразків олеодіну

№ зразка	Склад олеодіну, мас. %			Масове співвідношення, %	
	N,N'-біс(2-гідроксиетил) етиленамід	Гліцерин	Вода	Гліцерин	Вода
1	87,89	5,13	6,98	42,36	57,64
2	89,93	4,85	5,22	48,16	51,84
3	94,49	4,03	1,48	73,14	26,86
4	80,75	4,36	14,89	22,65	77,35

сіювання рентгенівських променів, детальний аналіз яких буде описано у наступних роботах. Кристалічність та щільність упакування гідрофобних областей зменшується в дотичних полярних областях з аморфною будовою, які утворюють протяжні прошарки між кристалітами. За допомогою динамічної калориметрії і діелектричної релаксації спробуємо прослідкувати, що ж відбувається на цих морфологічних рівнях при тепловому впливі.

З рис. 3, на якому проілюстровано температурну залежність питомої теплоємності C_p для зразків 1 – за швидкості охолодження $Q = 30$ К/хв видно, що одержані криві залежно від температури демонструють перебіг низки релаксаційних процесів у молекулах аміноамідів та фазових перетворень, зв'язаних з водно-гліцериновим комплексом. Достовірність отриманих змін підтверджена повною відтворюваністю, наприклад, кривої 2 (зразок 2) в повторних циклах вимірювань. Одержана закономірність вказує на те, що олеодін за таких умов не зазнає хімічних перетворень, а зміни пов'язані лише з релаксацією та фазовими перетвореннями.

Зменшення температури до -150°C приводить до різкого уповільнення рухливості молекул аміноамідів. Очевидно, внаслідок релаксаційних процесів, зумовлених вітрифікацією (склуванням) підвищується жорсткість вуглеводневих ланцюгів у складі бішарів та збільшується кількість і міцність водневих зв'язків між молекулами води, гліцерину і полярними групами аміноамідів. Зворотне нагрівання дозволяє чіткіше прослідкувати процес девітрифікації і встановити, що інтервал $-136 \dots -83^{\circ}\text{C}$ відповідає розсклуванню аморфних полярних областей і залежить від співвідношення гліцерин/вода, яке наведено у таблиці. Відповідно, в системах аміноамід–гліцерин–вода, подібно суміші білок–гліцерин–вода [9,10], температура склування (T_c) є функцією гідратації – $T_c = T_c(h)$. Присутність гліцерину у складі олеодіну знижує температуру релаксаційних процесів і, відповідно, фазових перетворень, проте надає аміноамідам кріопротекторних властивостей, які перешкоджають утворенню кристаліків вільної води. Цим обумовлена низька температура склування досліджуваних зразків.

За подальшого підвищення температури в інтервалах: $(-83 \dots -28)^{\circ}\text{C}$ – крива 1, $(-83 \dots -45)^{\circ}\text{C}$ – крива 2, $(-71 \dots -32)^{\circ}\text{C}$ – крива 3 та $(-67 \dots -30)^{\circ}\text{C}$ – крива 4 чітко прослідковується девітрифікація вже аміноаміду з формуванням мезофази дещо подібної до рідинно-кристалічної (L_a). Подібні явища розсклування аморфних полярних областей в інтервалі $(-142 \dots -80)^{\circ}\text{C}$ для гідратованого 1,2-диміристоїл-*sn*-гліцеро-3-фосфохоліну та в діапазоні $(-70 \dots -94)^{\circ}\text{C}$ для самого ліпиду виявлені авторами [11].

Фазові перетворення аміноамідів проявляються при температурах дещо вищих за девітрифікацію і

на рис. 3 відображаються «S»-подібними ділянками у діапазоні температур для зразків, $^{\circ}\text{C}$: 1 – $(-47 \dots -35)$, 2 – $(-40 \dots -35)$, 4 – $(-70 \dots -28)$. Ця «S»-подібна область за низьких температур відповідає холодній кристалізації і пов'язана з частковою реструктуризацією гідрофобних ділянок аміноамідів та слабо зв'язаної води з наступним фазовим перетворенням, подібним до переходу кристал-кристал \rightarrow кристал-рідина, що притаманно і водно-білковим системам [12,13].

Екзотермічні максимуми відповідають температурам холодної кристалізації ($T_{x.k.}$), $^{\circ}\text{C}$: -35 – крива 1, -40 – крива 2, -70 – крива 4, і пов'язані з порушеннями щільності вуглеводневих ланцюгів кристалізаційною водою. $T_{x.k.}$ для зразків 1 і 2 добре узгоджується з результатами роботи [14]. Далі з незначним підвищенням температури відбувається кластерне плавлення слабкозв'язаної закристиалізованої води, на що вказує високий ендотермічний пік на кривих $C_p(T)$ в усіх зразках, окрім 3-го. При нагріванні останнього холодна кристалізація відсутня, що обумовлено високим вмістом гліцерину відносно води (таблиця), який перешкоджає повній кристалізації води. Наприклад суміш 66,7% гліцерину з водою замерзає при $-46,5^{\circ}\text{C}$. Зниження концентрації води зменшує об'єм полярної частини та підвищує міжмолекулярну взаємодію гідрофільних груп аміноамідів, і як результат, зростання динаміки кооперативного зв'язування в полярних областях бішарів [11]. Отже, проявлення чи відсутність екзо-/ендотермічних процесів є наслідком різного співвідношення гліцерин/вода. Причому гліцерин-водний комплекс, згідно з [15,16], знаходиться в стані переохолодженої рідини в навколо гідратної оболонки та за її межами.

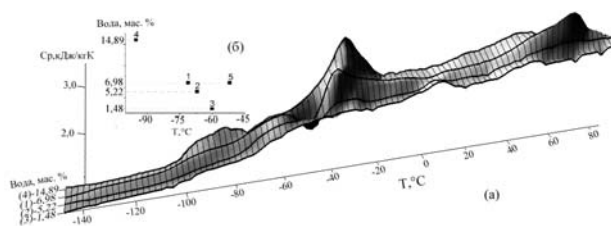


Рис. 3. Температурна залежність питомої теплоємності зразків олеодіну $C_p(T)$ (а) і температури силювання аміноаміду (б) з різним вмістом води за швидкості охолодження: 1–4 – 30 К/хв; 5 – 200 К/хв

Зі зростанням водонасиченості зразків вода істотно збільшує гідрофільну частину й глибше проникає поміж гідрофобних ланцюгів аміноамідів. Можна припустити, що завдяки алкільним ланцюгам аміноамід утворює певного роду «каркас» для сорбованої води (рис. 3, криві 1, 2, 4), який з підвищенням температури і в результаті часткового фазового переходу, подібного до $L_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$, зумовлює плавлення кристалізаційної води у цих ділянках через зменшення її хімічного потенціалу

[17,18] та дає чіткий ендотермічний максимум при, °C: -35 (крива 1), -29 (крива 2) і -28 (крива 4). Наявність найбільшої кількості незв'язаної води у зразку 4 підтверджується найнижчою температурою девітрифікації ($-101\dots-70$)°C, широким інтервалом холодної кристалізації — від -70 °C до -28 °C, та найбільшим піком ендотермічного процесу, що відповідає плавленню води. Аналогічний ендотермічний максимум при $-16,5$ °C з фазовим переходом, подібним $L_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$, притаманний і гідратованому діолеїлфосфатидилхоліну. При цьому зв'язки між молекулами води слабшають, що сприяє їх дифузії і обміну у внутрішній полярній області олеодіну [19].

Зростання теплоємності в інтервалі ($-17\dots+11$)°C для зразків 1–3 відповідає фазовому переходу з напівкристалічного високовпорядкованого стану ненасичених вуглеводневих ланцюгів в типову рідинно-кристалічну фазу (рис. 3,а). За високих концентрацій води (зразок 4), цей фазовий перехід згладжується. Примітно, що для всіх досліджених зразків за швидкості охолодження 30 K/хв спостерігається подібна поведінка в інтервалі температур ($-17-16$)°C, тоді як за швидкості охолодження 200 K/хв (зразок 5) проходить зміщення фазового переходу до температури ($4-16$)°C (рис. 3,б). Очевидно, це пояснюється тим, що у бішарах трансформація вуглеводневих ланцюгів запізнюється і не встигає відбутися.

Відмінна фракціоналізація аміноамідів за різною довжиною та ненасиченістю вуглеводневих ланцюгів сприяє фазовим переходам, які спричинені різним їх упакуванням у бішарах [20,21]. Насичені ланцюги аміноамідів утворюють високовпорядковані щільні бішари, тоді як домени зі змішаними та ненасиченими ланцюгами більш розріджені молекулами гідрофільних домішок. Це, безумовно, перешкоджає максимальній кристалізації їх за низьких температур, що відмічено і для діолеїлфосфатидилхоліну [22]. Плавлення вуглеводневих ланцюгів у доменах різної фракціоналізації відбувається в інтервалі температур, притаманних для ненасичених ($-8\dots16$)°C та насичених ($30-70$)°C вищих жирних кислот. Із фракційним плавленням довгих алкільних ланцюгів у бішарах зростає площа, яку займає ланцюг в гідрофобній області. Фазові перетворення насичених вуглеводневих ланцюгів в інтервалі ($20-70$)°C, добре корелюються з даними для диміристоїлфосфатидилхоліну — 23 °C, дипальмітоїлфосфатидилхоліну — 42 °C, стеарилфосфатидилхоліну — 59 °C [23], і подібні температурам плавлення парафінових ланцюгів, в тому числі і жирних кислот. Роздвоєння максимумів $C_p(T)$ при $T > 35$ °C свідчить про наявність проміжної фази, яка теж спостерігається при переходах в бішарах ліпідних мембран з насиченими вуглеводневими ланцюгами. У системах утворених фосфатидилхолінами різної ненасиченості присутність проміжного стану пов'язують з фазовим перехо-

дом типу $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ («ripple phase») [24].

Дослідження діелектричних властивостей аміноамідів в залежності від температури, які зображені на рис. 4, підтверджують вплив вуглеводних ланцюгів та гліцерин-водного комплексу на фазові переходи. Бачимо, що з підвищенням температури під впливом зовнішнього електричного поля на всіх кривих за -40 °C, в залежності від частоти поля, спостерігається поступове зростання уявної проникності до певного критичного значення $2,6-2,9$. Далі проникність зменшується через зниження взаємодії у полярних областях. Зміщення максимумів до вищих температур ($-16,5\dots16,0$)°C відповідає релаксацийним процесам аміноамідів, корелюється з дослідженнями авторів [25] і зумовлено розглянутими вище перетвореннями у бішарах, які реєструються плечем за мінус $16,5$ °C (рис. 4,б) та за -17 °C на залежностях питомої теплоємності (рис. 3).

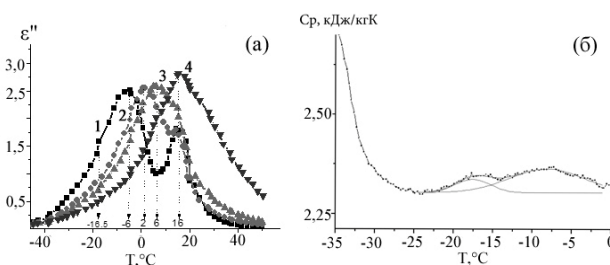


Рис. 4. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності $\epsilon''(T)$ олеодіну (зразок 1) при частотах, кГц: 1 — 5; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 50 (а); та $C_p(T)$ (б)

Методом діелектричної релаксації в області фазових переходів для ненасичених за -40 °C та насичених за 22 °C алкільних ланцюгів спостерігаються трансляційні (солітон-подібні) дефекти, які зароджуються у полярній частині, і зумовлюють переорієнтацію ланцюгів зі зміною дипольного моменту. Фазові перетворення олеїнової кислоти в твердому стані при проходженні солітон-подібного дефекту відмічені при -55 °C та -30 °C і пов'язані зі зміною симетрії кристалічної ґратки (від орторомбічної кристалічної до ротаційно-кристалічної), зародженням солітонів на кінцевих групах CH_3 та у полярній області [26,27]. Можна припустити, що в ланцюгах аміноаміду з проходженням солітону, і як наслідок — фазовим переходом, в бішарах збільшується гідратація внутрішньої полярної фази та зменшується товщина гідрофобних областей.

Зміна відносної деформації зразка ($\Delta h/h$) (рис. 5) вказує на розширення чи звуження об'єму зразка внаслідок внутрішньої перебудови. Зменшення відносної товщини спричинене зниженням його модуля пружності й деформації під дією електродів вимірювальної комірки спостерігається за температури $-16,5$ °C і притаманне ненасиченим ланцюгам, тоді як за температури вище

~22°C — для насичених. Ці ж температури співвідносяться і з залежністю $\epsilon''(T)$, і відповідають також фазовим перетворенням $L_{\beta} \rightarrow L_{\alpha}$ (через проміжну P_{β} фазу) аміноамідів.

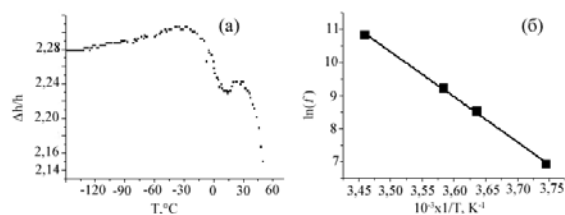


Рис. 5. Температурна залежність відносної деформації ($\Delta h/h(T)$) олеодину (зразок 1), $f=1$ кГц (а) та крива Арреніуса (б)

Ширина та інтенсивність піка з максимумом 16°C при 50 кГц є результатом накладання піків фазового перетворення та релаксаційного процесу. Як бачимо з рис. 5, отримана з $\epsilon''(T)$ крива Арреніуса є лінійною. Визначена з неї енергія активації (E_a) аміноамідів рівна 27,21 ккал/моль або 114,2 кДж/моль і близька до E_a олеїнової кислоти -25,61 ккал/моль (~107,8 кДж/моль) [25]. Відомо, що на один водневий зв'язок припадає ~6,8 ккал/моль. За умови, що аміноамід, як і молекули води мають змогу утворювати 4 водневих зв'язки, розрахована енергія активації відповідає розриву водневих зв'язків у полярних областях між молекулами аміноамідів і гідрофільними домішками. Відповідність енергій активації олеїнової кислоти та аміноаміду, на нашу думку, є підтвердженням трансляційних рухів вуглеводневих ланцюгів внаслідок проходження солітон-подібних дефектів, які зароджуються в полярних ділянках.

Основні результати та висновки

У результаті здійснених досліджень можна стверджувати, що в процесі переамідування ріпачкової олії оксигетильованим етилендіаміном утворюється суміш речовин (олеодін), активною основою якої є аміноаміди насичених і ненасичених жирних кислот (пальмітинова, стеаринова, олеїнова, ліолева, ліоленова). Запропоновано модель структури олеодину, впливу на неї композиційних чинників та структурної перебудови під впливом температури. Встановлено, що олеодін має аморфно-кристалічну структуру, ступінь кристалічності якої зменшується зі зростанням швидкості охолодження, яке пришвидшує орієнтаційне упорядкування кристалічних областей. При нагріванні зразків в бішарах аміноамідів з різною ненасиченістю вуглеводневих ланцюгів спостерігаються фазові переходи типу $L_{\beta} \rightarrow P_{\beta} \rightarrow L_{\alpha}$. В області температур плавлення відповідних вуглеводневих ланцюгів та зростанні теплового руху відбувається фракційний розподіл рідинно-кристалічних областей бішарів, утворених молекулами аміноамідів за ступенем їх ненасиченості. Динамічною калориметрією доведено, що зміна ступеня гідратації олеодину приводить до зміщення максимумів релаксацій-

них процесів, пов'язаних з девітрифікацією складових олеодину навколо полярних ділянок та холодної кристалізації. Присутність окремих ділянок фазових переходів пов'язується з відмінністю співвідношення фракційного складу системи олеодину (рис. 3, зразки 1,2), що зумовлює відмінності її відклику на вплив температурного чинника ($C_p(T)$) та зовнішнього поля ($\epsilon''(T)$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Рациборська А.А. Синтез ПАР на основі рослинних олій і фосфатидів та дослідження їх властивостей в об'ємі розчинів і на межі поділу фаз. — Ніжин. — 2010. — С.79-81.
2. ПАТ. 91305 Україна, МПК С10L 1/10. Воднопаливна мікроемulsія // Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська, В.І. Гутник, Є.А. Прокопова. — № а 2009 09219; Заявл. 07.09.2009; Опубл. 12.07.2010. Бюл. № 11. — 6 с.
3. Peculiarities of the phase transitions in surface-active compounds based on vegetable oils / Pop G.S., Ratsyborskaia A.A., Bodachivska L.U., Alekseev O.M., Lazarenko M.M. // Modern trends in biological physics and chemistry ВРРС-2011: Materials of VII International Science-Technical Conference. — Sevastopol. — 2011. — p.287.
4. Реакційноздатні похідні ріпачкової олії для полімерних компаундів / Віленьський В.О., Дмитрієва Т.В., Гончаренко Л.А., Бортницький В.І., Глієва Г.Є. // Доповіді НАН України. — 2011. — № 6. — С.134-141.
5. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. — М.: Химия, 1976. — 279 с.
6. Kestelman V.N., Veslovsky R. Adhesion of polymers. — N.Y.: McGraw-Hill. — 2001. — 397 p.
7. Meyer H.W., Richter W. Freeze-fracture studies on lipids and membranes // Micron. — 2001. — Vol.32. — P.615-644.
8. Веденов А.А., Левченко Е.Б. Надмолекулярные жидкокристаллические структуры в растворах амфифильных молекул // Успехи физических наук. — 1983. — Т.141. — В.1. — С.3-53.
9. Cara A.K., Mandumpal J.B., Mancera R.L. Prediction of the glass transition in aqueous solutions of simple amides by molecular dynamics simulations // Chemical Physics Letters. — 2011. — Vol.501. — P.273-277.
10. Крупянский Ю.Ф., Гольданский В.И. Динамические свойства и энергетический ландшафт простых глобулярных белков // Успехи физических наук. — 2002. — Т.172. — № 11. — P.1247-1269.
11. Berntsen P., Svanberg C., Swenson J. Interplay between hydration water and headgroup dynamics in lipid bilayers // The journal of Physical chemistry. — 2011. — Ser.B. — P.1825-1832.
12. Crystallization kinetics and crystalline morphology of poly(ethylene naphthalate) and poly(ethylene terephthalate-cobenzate) / Hu Y.S., Rogunova M., Schiraldi D.A., Hiltner A., Baer E. // J. of Applied Polymer Science. — 2002. — Vol.86. — P.98-115.

13. Кучеренко Ю.В., Зинченко А.В., Зинченко В.Д. Теоретическая и экспериментальная криобиология. — 1999. — № 1. — С.3-8.
14. Кобеко П.П. Аморфные вещества. Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1952. — 432 с.
15. Хоник В.А. Стекла: структура и структурные превращения // Соросовский образовательный журн. — 2001. — Т.7. — № 3. — С.95-102.
16. Ojovan M.I., Lee W.E. Connectivity and glass transition in disordered oxide systems // J. Non-Cryst. Solids. — 2010. — Vol.356. — P.2534-2540.
17. Binder H., Kohlstrunk B., Heerklotz H.H. Hydration and lyotropic melting of amphiphilic molecules: a thermodynamic study using humidity titration calorimetry // J. of Colloid and Interface Science. — 1999. — Vol.220. — P.235-249.
18. Milhaud J. New insights into water-phospholipid model membrane interactions // Biochimica et Biophysica Acta. — 2004. — Vol.1663. — P.19-51.
19. Ulrich A.S., Watts A. Lipid headgroup hydration studied by 2HNMR: a link between spectroscopy and thermodynamics // Biophys.Chem. — 1994. — Vol.49. — P.39-50.
20. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия, 1992. — 360 с.
21. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide / Nam J.Y., Okamoto M., Okamoto H., Nakano M., Usuki A., Matsuda M. // Polymer. — 2006. — Vol.47. — P.1340-1347.
22. Рубин А.Б. Проблемы регуляции в биологических системах. Биофизические аспекты. — М.-Ижевск: РХД, 2007. — 480 с.
23. Kouyova R., Caffrey M. Phases and phase transitions of the phosphatidylcholines // Biochimica et Biophysica Acta. — 1998. — Vol.1376. — P.91-145.
24. Jung M., German A.L., Fischer H.R. Polymerisation in supported bilayers // Colloid Polym. Sci. — 2000. — Vol.278. — № 11. — P.1114-1118.
25. Алексеев О. М., Лазаренко М.М. Метод дослідження діелектричних властивостей рідких систем в широкому інтервалі температур // Вісник київського ун-ту. — 2003. — № 4. — С.349-355.
26. Фазові перетворення в ланцюгових молекулярних полікрystalлах деяких жирних кислот / О.М. Алексеев, С.О. Алексеев, М.М. Лазаренко, О.М. Майко // Полімерний журн. — 2008. — Т.30. — № 1. — С.52-57.
27. Особливості теплового руху в кристалах, утворених молекулами броміду цетилтриметиламонію / Алексеев О.М., Лазаренко М.М., Пучковська Г.О., Безродная Т.В., Сендзюк А.А. // Укр. фізичний журн. — 2010. — Т.55. — № 9. — С.973-978.

Надійшла до редакції 16.02.2012