### Н. А. Абатурова<sup>\*</sup>, В. А. Ломовской, Т. Б. Галушко, Н. Ю. Ломовская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Россия

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОКОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ—ЙОД—ЙОДИД КАЛИЯ

N. A. Abaturova<sup>\*</sup>, V. A. Lomovskoy, T. B. Galushko, and N. Yu. Lomovskaya

### RELAXATION PROCESSES IN THE NANOCOMPOSITE POLYVINYL ALCOHOL-IODINE-POTASSIUM IODIDE SYSTEM

**Keywords:** polyvinyl alcohol, relaxation spectrometry, vitrification, supramolecular structure, nanocomposites.

The dissipative  $\alpha$ -relaxation process in PVA films and in the supramolecular composite structure formed during the formation of ordered regions in the PVA-I<sub>2</sub>-KI system is studied by a comparative analysis of the internal friction spectra. It is shown that the structural changes in the samples of polyvinyl alcohol that occur with introduction of iodine increases the relaxation microuniformity of the entire system in the temperature range of the  $\alpha$ -relaxation process.

**Ключевые слова:** спирт поливиниловый, спектрометрия релаксационная, стеклование, структура супрамолекулярная, нанокомпозит

Путем сравнительного анализа спектров внутреннего трения исследован диссипативный α-процесс релаксации в пленках поливинилового спирта (ПВС) и в супрамолекулярной композитной структуре, образующейся при формировании упорядоченных областей в системе ПВС—I<sub>2</sub>—KI. Показано, что структурные изменения в образцах поливинилового спирта, происходящие при введении йода, вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α-процесса релаксации.

<sup>\*</sup>Автор, с которым следует вести переписку: lomovskoy@phyche.ac.ru Corresponding author: lomovskoy@phyche.ac.ru

### Введение

Исследования в области супрамолекулярной химии вызывают значительный интерес и в последнее время интенсивно развиваются. Соединения включения – класс веществ, занимающий промежуточное положение между твердыми растворами внедрения и химическими соединениями. Эти соединения интересны как с практической, так и с теоретический точки зрения [1]. В частности, известно такое соединение включения, которое формируется в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) с йодом в составе комплекса ПВС—I<sub>2</sub>—KI. Соединения включения в системе ПВС—йод формируются при внедрении молекул одного индивидуального химического вещества в имеющиеся свободные или образующиеся полости. Такие структуры можно называть нанокомпозитами. В [2—4] был сделан вывод о нековалентном характере взаимодействия входящих в состав структуры компонентов.

Как показали исследования методом мало- и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и компьютерного моделирования для кристаллической структуры комплекса ПВС-йод, полийодные цепочки йода формируются внутри каналов, образуемых закручивающимися в спираль макромолекулами ПВС. Наблюдается несколько стадий образования структуры. Сначала образуется неупорядоченная структура упаковки ионов ПВС-йод (форма I), а затем она развивается в форму II с более или менее регулярно упакованными слоями ПВС—йод, достигая наконец структуры формы III с равномерно расположенными слоями ПВС-йод. Установлено, что процесс формирования кристаллической структуры ПВС-йод происходит по мере обезвоживания студнеобразной системы ПВС-йод. Упорядоченные области образуются при удалении молекул воды, внедренных между полимерными цепями и препятствующих структурообразованию [5—8]. В [9] обнаружено, что на одну молекулу I<sub>2</sub> приходится 24 мономерных звена ПВС, и это составляет два витка спирали. Йод, включенный в макромолекулу полимера, обнаруживает высокий антимикробный эффект. Подобные системы могут представлять интерес как антисептические лекарственные препараты широкого спектра направленного воздействия на живой организм человека и животных [10].

Цель исследования — изучить влияние внедрения молекул йода в ПВС и остаточной воды в системе на образование упорядоченных областей при формировании супрамолекулярной нанокомпозитной структуры и на диссипативный процесс, связанный с температурным размягчением сегментов макромолекул.

#### Объекты и методы исследования

Исследовали ПВС марки Mowiol Kurrary Specialities Europe со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой 68·10<sup>3</sup> Да. Раствор полимера готовили из предварительно набухшей в дистиллированной воде навески с последующим нагреванием в течение нескольких часов до 90 °С при тщательном перемешивании. Пленки готовили путем полива 8% раствора на стеклянную подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре до постоянного веса с конечным содержанием воды ~ 4—5%. Из пленок толщиной 0,4 мм вырезали полоски размером  $65 \times 5$  мм и пропитывали спиртовым раствором йода в присутствии йодида калия в течение 2 ч. Получали студнеобразные образцы, которые подвергались последующему досушиванию с термошкафу при 40 °С в течение часа. Содержание влаги в них ~ 4—7%. Механические свойства подготовленных таким образом образцов исследовали на горизонтальном крутильном маятнике в режиме свободно затухающих колебаний в диапазоне от -150 до 120 °С с шагом нагрева 1 °С, как подробно описано в работе [11]. Таким образом были получены спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты колебательного процесса v = f(T). Принцип работы прибора изложен в [12].

# Результаты и их обсуждение

В ходе сравнительного анализа спектров внутреннего трения исследовали диссипативный α-процесс релаксации в пленках ПВС и в супрамолекулярной структуре, образующейся при формировании упорядоченных областей в системе ПВС-I2-KI. Для каждого образца было проведено по три цикла измерений логарифмического декремента затухания  $\lambda = f(T)$  и температурной зависимости частоты колебательного процесса v = f(T), возбужденного в твердом материале, в диапазоне температур –150—120 °С. После каждого цикла измерения определяли потерю влаги в образце, после чего его снова подвергали нагреванию в приборе. На рис. 1 приведены спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости образцов ПВС и композитной супрамолекулярной системы ПВС-I<sub>2</sub>-KI. Очевидно, что α-процесс релаксации, проявляемый на спектрах внутреннего трения в виде интенсивного диссипативного процесса, а на температурно-частотных зависимостях — в виде дефекта модуля [13, 14], претерпевает существенные изменения при модификации пленок ПВС введением йода в присутствии йодида калия. Эти явления обусловлены изменениями физико-химических свойств материала и отчетливо проявляются в увеличении ширины Δτ непрерывного спектра времен релаксации (таблица).

Изначально содержание остаточной воды в пленках до первого цикла измерения составляло приблизительно 4—7%. При повторных измерения х спектров внутреннего трения в ходе нагревания до 120 °C содержание воды в образцах уменьшалось до 4 и 0,5% по массе, температура  $T_{\alpha_{\text{max}}}$  смещалась в сторону повышения. Кроме того, ширина  $\alpha$ -пика значительно увеличивалась в образцах ПВС—I<sub>2</sub>—KI при каждом последующем цикле (см. рис. 1— $\theta$ ). Подобное расширение пика диссипативных потерь свидетельствует о расширении непрерывного спектра времени релакса-



Рис. 1. Спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  (*a*, *в*) и температурно-частотные зависимости v = f(T) (*б*, *г*) образцов ПВС (*a*, *б*) и ПВС—I<sub>2</sub>—КІ (*в*, *г*) в процессе трех циклов измерения (последовательно кривые 1, 2, 3). Точками и штриховыми линиями отмечена полувысота  $\lambda$ ; пересечение штриховых линий на рис. *б*, *г* обозначает точки  $v_0$  и  $v_{end}$  для процессов α-релаксации.

ции, увеличении  $\Delta \tau$  при определении этой величины на уровне  $\lambda_{max}$  / 2 и соответственно релаксационной микронеоднородности в структурной подвижности элементов данного процесса при их стремлении к возврату в положение механического и термодинамического равновесия. Такая неоднородность обусловлена структурированием макромолекул ПВС в присутствии введенного йода при удалении влаги из пленок ПВС в процессе повторного нагревания в ходе эксперимента до 120 °С. По данным рентгеновской спектроскопии, компьютерного моделирования известно, что ПВС образует кристаллические комплексы с ионами йода, в которых линейные ионы  $I_3^-$  превращаются в столбчатые массивы и связываются с соседними цепями ПВС плоскозигзагообразной конформации посредством переноса заряда между ОН-группами и ионами  $I_3^-$ . Эти процессы происходят именно при удалении воды, молекулы которой, внедряясь между полимерными цепями, препятствуют их упорядочению. В пленке, состоящей из чистого ПВС, эффект существенного расширения области проявления α-пика релаксации не наблюдали (см. рис.1—а и таблицу).

Цикл нагрева	Содержа- ние воды в образце, % по массе	$T_{\alpha_{\max}}, \circ_{C}$	$\lambda_{\max}$	$ au_{lpha_{ m max}}$ , c	$\Delta T$ при $\lambda = \lambda_{\text{max}}/2$	v <sub>0</sub>	v <sub>end</sub>	$\Delta G$	<i>U<sub>α</sub></i> , кДж/ моль	Δτ, c
ПВС										
1	4,5	36	0,46	0,101	15	2,3	1,2	0,73	60,88	0,15
2	4	55	0,44	0,102	21	2,4	1,25	0,73	64,81	0,20
3	0,5	65	0,42	0,105	21	2,3	1,2	0,73	66,69	0,19
ПВС—І <sub>2</sub> —КІ										
1	7	29	0,66	0,07	19	3,0	1,2	0,84	58,6	0,12
2	4	53	0,59	0,07	38		1,2	0,86	63,2	0,23
3	0,5	70	0,44	0,09	44		1,2	0,79	67,2	0,43

Физико-химические и физико-механические характеристики образцов ПВС и ПВС—I<sub>2</sub>—КІ

Наиболее широкий спектр времен релаксации характерен для системы ПВС—йод в третьем цикле измерения.

#### Математическая постановка

Расчет физико-химических характеристик наблюдаемого процесса в рамках феноменологического модельного представления о возникновении локальных диссипативных явлений на спектрах внутреннего трения проведен исходя из модели стандартного линейного тела [15]. Данная модель позволяет описать пик потерь, налагаемый на фон спектра  $\lambda = f(T)$ , с использованием дифференциального уравнения [16]

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta}\sigma = \left[ \left( G_1 + G_2 \right) i\omega + \frac{G_1 G_2}{\eta} \right] \gamma_0 e^{i\omega t}, \qquad (1)$$

где  $\sigma$  — напряжения, возникающие в системе;  $G_1$  и  $G_2$  — модуль сдвига подсистемы, вызывающей появление пика потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ , и агрегатной формообразующей подсистемы, вызывающей повышение фона диссипативных потерь на спектре  $\lambda = f(T)$  соответственно;  $\eta$  — вязкость полимерной подсистемы, вызывающей появление пика потерь;  $\omega$  — круговая частота колебательного процесса в системе.

Решение дифференциального уравнения для затухающего колебательного процесса приводит к соотношению вида

$$\lambda_i = 2\lambda_{\max} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2},\tag{2}$$

где  $\lambda_i$  и  $\lambda_{\max}$  — текущее и максимальное значения логарифмического

коэффициента затухающего колебательного процесса;  $\tau = \frac{\eta}{G_1}$  — время

релаксации подсистемы, вызывающей появление пика диссипативных потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ .

Из соотношения (2) следует, что текущее по температуре значение  $\lambda_i$  достигает своего максимума в пике потерь при таком значении температуры, при котором выполняется условие

$$\lambda_i = \lambda_{\max}$$
 при  $\omega \tau = 1$ , (3)

где время релаксации есть функция температуры, т.е.

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i} \,, \tag{4}$$

U — энергия активации диссипативного процесса;  $\tau_0 \sim 5 \cdot 10^{-12}$  с – теоретическое значение предэкспоненциального коэффициента, характеризующего колебательный процесс релаксирующей частицы на дне потенциальной ямы.

Учитывая связь частоты  $\omega$  с частотой затухающего колебательного процесса v в виде  $\omega = 2\pi v$ , из соотношения (3) можно определить время релаксации  $\tau_{\rm max}$  в пике локальных диссипативных потерь по соотношению

$$2\pi v \tau_{\max} = 1 \rightarrow \tau_{\max} = \frac{1}{2\pi v_{(T=T_{\max})}}.$$
(5)

Рассчитанные по соотношению (5) дискретные значения времени  $\alpha$ -релаксации для изучаемых систем (см. таблицу) показывают некоторое увеличение  $\tau_{\alpha_{\max}}$  с проведением трех циклов измерений.

Энергию активации данного процесса возможно определить из аррениусовской зависимости времени релаксации т от температуры (соотношение 4) с учетом (5) в виде

$$U_{\alpha} = RT_{\max} \ln \frac{\tau_{\alpha_{\max}}}{\tau_0} \,. \tag{6}$$

Величина энергии активации  $U_{\alpha}$  увеличивается для системы ПВС—йод в зависимости от циклов термообработки, коррелируя по изменению с изменениями величины  $T_{\alpha_{\max}}$  и  $\tau_{\max}$  (см. таблицу) и изменением массы остаточной воды в структуре системы.

Таким образом, теоретический анализ пиков локальных диссипативных потерь, обнаруженных на спектрах внутреннего трения, позволяет рассмотреть влияние введения в ПВС молекул йода и рассчитать физико-химические характеристики полученных супрамолекулярных композитных структур. Кроме того, может быть дана качественная оценка степени релаксационной микронеоднородности α-процесса релаксации в системе ПВС—йод в зависимости как от наличия в структуре молекул йода, так и от трехкратного повторения эксперимента.

Физико-механические характеристики системы ПВС—йод определяем из экспериментальных температурных зависимостей частоты свободно затухающего колебательного процесса, возбужденного в системе ПВС—йод (см. рис. 1—г). Именно эти характеристики позволяют выявить упругую и неупругую реакцию системы на внешнее воздействие, выводящее все структурно-кинетические элементы системы из состояния механического и термодинамического равновесия. Кроме того, трехкратное нагревание системы в процессе эксперимента позволяет определять изменение температурных интервалов и соотношения упругого и вязкоупругого состояния системы.

В динамическом режиме внешнего воздействия связь между частотой колебательного процесса, возбуждаемого в системе, геометрическими характеристиками образца и модулем сдвига материала образца определяем как [12]

$$v = \frac{1}{4} \left[ G \frac{I_a}{l(I_s + 2I)} \right]^{1/2},$$
(7)

где G — модуль сдвига материала;  $I_a$  — полярный момент инерции поперечного сечения образца;  $I_s$  — полярный момент инерции образца; I = полярный момент инерции колебательной системы устройства; l = длина образца.

В первом приближении температурными изменениями геометрических характеристик образца можно пренебречь ввиду малости их изменений относительно первоначальных значений. В этом случае соотношение (7) можно записать как

$$G \approx k_1 v^2 \,, \tag{8}$$

где  $k_1 = \frac{I_a}{16l(I_s + 2I)}$  — постоянный коэффициент.

Температурная зависимость модуля сдвига G(T) должна быть линейной (для образца в кристаллическом состоянии) и повышение температуры на 100 °С соответствует снижению модуля G на 2—4% [17]. В этом случае и частота v является функцией температуры, т.е. v = f(T) = v(T) и будет изменяться пропорционально температурному изменению модуля G(T), т.е.

$$G(T)k_2 \equiv v^2(T)k_1, \qquad (9)$$

где k<sub>1</sub> и k<sub>2</sub> — постоянные коэффициенты.

В безразмерной относительной форме соотношение (9) может быть представлено в виде

$$\frac{k_2 G_i(T_i)}{k_2 G_0(T_0)} = \frac{k_1 v_i^2(T_i)}{k_1 v_0^2(T_0)} \Longrightarrow \Delta G(T) \approx \Delta v^2(T), \qquad (10)$$

где  $G_i(T_i)$  и  $v_i^2(T_i)$  — текущее по температуре  $T_i$  значение модуля сдвига  $G_i$  и квадрата частоты  $v_i^2$ ;  $G_0(T_0)$  и  $v_0^2(T_0)$  — начальные значения при выбранной температуре  $T_0$ .

Таким образом, температурное изменение частоты v колебательного процесса, возбужденного в образце, позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига G материала, из которого изготовлен образец.

Однако экспериментальные данные (см. рис. 1) показывают, что в определенных температурных интервалах, где на спектре  $\lambda = f(T)$  (см. рис. 1—*a*, *в*) наблюдаются пики диссипативных потерь, частота v (см. рис. 1—*b*, *c*) на температурной зависимости v = f(T), а следовательно, и значения модуля G отклоняются от пропорциональной температурной зависимости. Это отклонение, или дефект модуля, определяем как

$$\Delta G(T) = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} = \frac{v_0^2(T_0) - v_i^2(T_i)}{v_0^2(T_0)}.$$
(11)

Рассчитанные величины  $\Delta G(T)$  для системы ПВС—I<sub>2</sub> (см. таблицу) показывают повышенные значения по сравнению со значениями чистого ПВС при одновременном расширении температурного интервала  $\Delta T$  на половине высоты пика потерь  $\lambda = \lambda_{\text{max}} / 2$  (рис. 2). Повышение значений  $\Delta T$  также качественно указывает на увеличение релаксационной микро-



*Рис. 2.* Температурная область проявления α-пика релаксации  $\Delta T$  на высоте  $\lambda/2$  в процессе трех циклов измерения для образцов ПВС (1) и для композитной структуры ПВС—I<sub>2</sub>—KI (2).

неоднородности диссипативного α-процесса при увеличении циклов термообработки.

Для количественного описания увеличения релаксационной микронеоднородности процесса необходимо рассчитать изменение непрерывного спектра времен релаксации  $H(\tau)$ , исходя из полученных физико-химических и физико-механических характеристик процесса в данной системе. Расчет величины  $H(\tau)$  возможно провести несколькими методами:

1 — расчет температурной зависимости времени релаксации по аррениусовскому соотношению (4) и определение величины абсолютного времени релаксации  $\Delta \tau$ , соответствующего интервалу температур  $\Delta T$ для пика потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ ;

2 — определение вида функции, описывающей температурное изменение дефекта модуля и используемой в качестве ядра релаксации в уравнении наследственной вязкоупругости Больцмана—Вольтерра;

3 — теоретический расчет приведенных зависимостей для разных значений ширины непрерывного спектра времени релаксации  $H(\tau)$  и сопоставление этих кривых с экспериментальными данными.



*Рис. 3.* Приведенный спектр внутреннего трения (*a*) и спектр времен релаксации (*б*) на полувысоте α-пика при третьем цикле измерения образца композитной системы ПВС—I<sub>2</sub>—KI.



*Рис. 4.* Изменение времени релаксации  $\Delta \tau$  для ПВС (1) и для системы ПВС—I<sub>2</sub>—KI (2) в процессе трех циклов измерения.

Во втором и третьем случаях требуется определение аналитического вида функции релаксации, удовлетворяющей требованиям её применения в динамическом режиме в широком частотном диапазоне внешних воздействий, выводящих структурные элементы исследуемой системы из равновесного состояния.

В данной работе рассмотрен первый случай. Рассчитано  $\Delta \tau = f(\Delta T)$  для системы чистый ПВС и ПВС—йод с разным количеством циклов термообработки (см. таблицу). На рис. 3 приведен пример определения релаксационной микронеоднородности α-процесса релаксации по спектрам внутреннего трения (*a*) и температурной зависимости времени релаксации ( $\delta$ ) для третьего цикла нагрева образца ПВС—йод на полувысоте α-пика  $\lambda/2$ . Результаты расчетов можно видеть в таблице и на рис. 4. Обнаружено значительное расширение области времен релаксации  $\Delta \tau$  для системы, содержащей йод, тогда как для пленки из чистого ПВС увеличение  $\Delta \tau$  не наблюдали.

#### Заключение

Полученные экспериментальные результаты и математические расчеты количественно показывают расширение  $\Delta \tau$  спектра времени релаксации с каждым циклом термообработки, т.е. циклическое температурное воздействие на систему ПВС—йод приводит к структурным изменениям в этой системе. Структурные изменения вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур  $\alpha$ -процесса релаксации.

Работа выполнена в рамках государственного задания.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. — Новосибирск.: Наука, 1998. — 334 с.

2. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения. — Киев: Наукова думка, 1982. — 192 с.

3. *Година Д. А., Файерман Г. П.* Спектры поглощения водных растворов йодополивинилбората // Журн. общ. химии. — 1967. — Т. 37, № 4. — С. 945—950.

4. Божко Н. Н., Столяров В. П., Волков В. В., Назаров В. Г. Мононити на основе поливинилового спирта, допированные йодом // Перспектив. материалы. — 2013. — № 3. — С. 35—40.

5. *Tashiro K., Kusaka K., Yamamoto H. et al.* Introduction of disorder in the crystal structures of atactic poly(vinyl alcohol) and its iodine complex to solve a dilemma between X-ray and neutron diffraction data analyses // Macromolecules. — 2020. —Vol. 53, No. 15. — P. 6656—6671.

6. Tashiro K., Kitai H., Saharin M. S., Shimazu A., and Itou T. Quantitative crystal structure analysis of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes on the basis of 2D X-ray diffraction, Raman spectra, and computer simulation techniques // Macromolecules. — 2015. — Vol. 48, — P. 2138—2148.

7. Zhang R., Zhang Q., Ji Y. et al. Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study // Soft Matter. — 2018. — Vol. 13, No. 14 — P. 2535—2546.

8. Божко Н. Н., Столяров В. П., Баблюк Е. Б., Назаров В. Г., Волков В. В., Амаронтов С. В., Дембо К. А. Исследование структурообразования в системах поливиниловый спирт—йодид калия—йод методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2011. — Т. 53, № 9. — С.1537—1541.

9. Zwick M. M. Poly(vinilalcohol)-iodine complex // J. Appl. Polym. Sci. — 1966. — Vol. 9, No. 7. — P. 2393—2424.

10. *Kida D., Gładysz O., Szulc M., Zborowski Ja., Junka A., Janeczek M., Lipi'nska A., Skalec A., and Karolewicz B.* Development and evaluation of a polyvinylalcohol-cellulose derivative-based film with povidone-iodine predicted for wound treatment // Polymers. — 2020. — Vol. 12. — P.1271—1271.

11. Lomovskoy V. A., Abaturova N. A., Lomovskaya N. Y., Khlebnikova O. A., Galushko T. B. Areas of local inelasticity and relaxation phenomena in poly(vinyl formal)// Polym. Sci. Ser. A. — 2018.— Vol. 60, No. 3. — P. 284—289.

12. Lomovskoy V. A., Abaturova N. A., Lomovskaya N. Yu., Galushko T. B. effect of the ratio of components in a polyvinyl alcohol-chitosan composite on the temperature range of its inelasticity // Mech. Compos. Mater. — 2020. — Vol. 56, No. 1 — P. 27—38.

13. Ломовской В. А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы // Науч. приборостроение. — 2019. — Т. 29, №1. — С. 33—46.

14. Lomovskoy V. A., Nekrasova N. V., Lomovskaya N. Yu, Khlebnikova O. A., Abaturova N. A., Galushko T. B., Gorbunov M. A. Microwave irradiation on the microinhomogeneity of α-relaxation processes in polyvinyl alcohol // Mech. Compos. Mater. — 2020. — Vol. 56, No. 5. — C. 685 — 694.

15. *Тавадзе Ф. М., Постникова В. Н., Гордиенко Л. К.* Механизм внутреннего трения в твердых телах. — М.: Наука, 1976. — 256 с.

16. Гольдберг И. И. Механическое поведение полимерных материалов (математическое описание). — М.: Химия, 1970. — 192 с.

17. Физическая энциклопедия. Т. 3. — М.: Науч. изд-во "Большая Российская энциклопедия", 1992. — С. 176—177.

Поступила в редакцию 02.06.2021 Окончательный вариант поступил 25.10.2021 Received June 2, 2021 (Oct. 25, 2021)