
ОТКРЫТАЯ НАУКА

Научная статья

УДК 541.64

DOI: 10.15372/KhUR2025665

EDN: AUYYIS

Синтез нанокompозитных криогелей на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок

А. Л. ПЫКИН¹ , Н. Н. БОРИСОВА², С. И. ЖЕРЕБЦОВ¹¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия²Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, Кемерово, РоссияE-mail: pkinaleksey@icloud.com[✉], borinn@kemcardio.ru, sizh@yandex.ru

Аннотация

Синтезированы и исследованы нанокompозитные криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) и углеродных нанотрубок (УНТ) с высокими пределами прочности. С целью преодоления проблем, связанных с агрегацией УНТ в полярных растворителях, что ограничивает их равномерное распределение в полимерной матрице, проведена оптимизация состава криогеля для достижения высоких прочностных характеристик материалов. Для получения однородных дисперсий УНТ применялась гомогенизация в растворителях (вода, диметилсульфоксид (ДМСО) и смесь ДМСО/вода = 80 : 20 по объему) в сочетании с ультразвуковой обработкой. В ходе эксперимента проведено одноосное растяжение образцов криогелей, что позволило получить значения предела прочности для каждого образца. Обработка данных осуществлена с использованием программного обеспечения STATISTICA 10. С применением регрессионного моделирования установлены зависимости между пределом прочности нанокompозитов и параметрами синтеза (концентрация исходного раствора ПВС, его молекулярная масса, содержание воды в растворителе и концентрация УНТ). Получено адекватное по F-критерию Фишера регрессионное уравнение с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.81$, что подтверждает точность модели и ее применимость для предсказания прочностных характеристик криогелей. В дополнение к регрессионному анализу проведен анализ графиков зависимости функции желательности Харрингтона от параметров синтеза. Этот подход позволил выделить оптимальное соотношение компонентов для получения нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС, что значительно повысило эффективность разработки материалов с высокими прочностными свойствами. Результаты исследования подчеркивают важность учета различных факторов при оптимизации условий синтеза, а также открывают новые перспективы для дальнейших исследований в области полимерных композитов.

Ключевые слова: криогели, поливиниловый спирт, углеродные нанотрубки, оптимизация

Для цитирования: Пыкин А. Л., Борисова Н. Н., Жеребцов С. И. Синтез нанокompозитных криогелей на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 3. С. 405–411. DOI: 10.15372/KhUR2025665. EDN: AUYYIS.

Synthesis of nanocomposite cryogels based on polyvinyl alcohol and carbon nanotubes

A. L. PYKIN¹ , N. N. BORISOVA², S. I. ZHEREBTSOV¹

¹*Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Kemerovo, Russia*

²*Research Institute of Complex Problems of Cardiovascular Diseases, Kemerovo, Russia*

E-mail: pkinaleksey@icloud.com, borinn@kemcardio.ru, sizh@yandex.ru

Abstract

The high-strength nanocomposite cryogels based on polyvinyl alcohol (PVA) and carbon nanotubes (CNTs) have been synthesised and studied. To overcome the problems related to CNTs agglomeration in polar solvents, which limits their uniform distribution over the polymer matrix, cryogel composition was optimised to achieve high strength characteristics. To obtain uniform CNT dispersions, homogenisation in solvents (water, dimethyl sulphoxide (DMSO) and a mixture of DMSO/water = 80 : 20 by volume) in combination with ultrasonic treatment was used. During the experiment, cryogel samples were stretched uniaxially, which allowed us to obtain the ultimate strength values for each sample. Data processing was performed using STATISTICA 10 software. Using regression modelling, the Dependences between the ultimate strength of nanocomposites and synthesis parameters (the concentration of initial PVA solution, its molecular weight, water content in the solvent, and the concentration of CNTs) were established using regression modelling. The obtained regression equation was adequate with respect to Fisher's criterion, and determination coefficient was $R^2 = 0.81$, which confirms the accuracy of the model and its applicability for predicting the strength characteristics of cryogels. In addition to regression analysis, the dependences of the Harrington desirability function on synthesis parameters were analysed. This approach allowed us to identify optimal components ratio for obtaining PVA/CNT nanocomposite cryogels, which significantly increased the efficiency of developing materials with high strength properties. The results of the study emphasise the importance of taking into account various factors when optimising synthesis conditions and also offer new prospects for further research in the area of polymer composites.

Keywords: cryogels, polyvinyl alcohol, carbon nanotubes, optimisation

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается значительный интерес к разработке новых композиций с улучшенными механическими и функциональными свойствами, что особенно актуально в области биомедицинских технологий. Одним из наиболее перспективных направлений считается создание материалов на основе криогелей, которые могут быть использованы в различных сферах, включая тканевую инженерию, системную доставку лекарств и биосовместимые имплантаты. Криогели представляют собой пористые структуры с уникальными свойствами, такими как высокая проницаемость для

жидкостей, легкость и способность к восстановлению после деформации [1]. Тем не менее, традиционные криогели часто обладают ограниченными механическими свойствами, что может препятствовать их применению.

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью разработки новых материалов, которые могут удовлетворить требования современной медицины и обеспечить высокую эффективность в применении.

Поливиниловый спирт (ПВС) – один из наиболее распространенных полимеров для создания криогелей для биомедицинских приложений благодаря своей высокой биосовместимости. Несмотря на положительные характеристики,

криогели на основе ПВС могут демонстрировать недостаточную прочность для ряда применений [2]. В частности, для отдельных областей биомедицины, таких как сердечно-сосудистая хирургия, требуются материалы с прочностью на разрыв в диапазоне от 0.5–5 МПа [3, 4]. Стоит отметить, что нам удалось достигнуть максимального предела прочности (~4 МПа) для криогеля, полученного из 15%-го водного раствора ПВС с молекулярной массой 146 000 Да после пяти циклов замораживания-оттаивания [5].

В последние годы активно исследуется возможность модификации полимерных матриц с помощью углеродных нанотрубок (УНТ). Эти наноструктуры обладают высокой прочностью, легкостью и хорошей проводимостью, что позволяет значительно изменять эксплуатационные свойства композитов [6]. Первые исследования по использованию УНТ в качестве наполнителя для ПВС были проведены в конце XX в. [7]. Авторы статьи [8] создали нанокompозитные пленки УНТ/ПВС (1 мас. % УНТ) и установили, что композитные пленки обладают свойствами, отличными от свойств исходных ПВС и УНТ. Введение УНТ в ПВС придает полимерной матрице электропроводность, открывая новые перспективы применения композитов. Изучению электрических свойств композиционных материалов на основе ПВС и УНТ посвящена работа [8]. Как показано в [9, 10], добавление УНТ к ПВС может изменять и механические свойства полимерного материала. Так, даже небольшое добавление УНТ (до 0.25 мас. %) приводит к улучшению прочностных характеристик нанокompозитов. Таким образом, модифицирование ПВС с помощью УНТ может ускорить процесс получения материалов с улучшенными механическими свойствами, поскольку позволяет достичь требуемой прочности уже после одного цикла замораживания-оттаивания.

В настоящей работе рассматривается возможность создания нанокompозитных криогелей на основе ПВС и УНТ для применения в биомедицине, в частности сердечно-сосудистой хирургии. Такие нанокompозиты должны обладать повышенной прочностью. Поэтому важно не только исследовать прочностные характеристики полученных нанокompозитных криогелей, но и анализировать зависимость предела прочности от параметров синтеза. Это позволит оптимизировать состав криогеля и улучшить характеристики конечного материала. В отличие от предшествующих исследований, где изучалось влияние в основном концентрации УНТ на прочность, данная работа посвящена установ-

лению взаимосвязи между основными параметрами синтеза (концентрация исходного раствора ПВС, состав растворителя, молекулярная масса ПВС, концентрация УНТ) и пределом прочности композитного криогеля.

Цель настоящей работы – получение нанокompозитных криогелей на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок, исследование и анализ их прочностных свойств для оптимизации состава (соотношения компонентов) криогеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали ПВС (степень гидролиза 99.9 %) с разными молекулярными массами – 89 000 Да (ПВС₈₉) и 146 000 Да (ПВС₁₄₆); диметилсульфоксид (ДМСО); одностенные УНТ (диаметр 1.6 ± 0.4 нм, длина более 5 мкм). Все компоненты получены по каталогу Sigma-Aldrich (США). Для синтеза криогелей применяли также бидистиллированную воду.

Получение нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС

Для получения нанокompозитов УНТ/ПВС навеску УНТ дезинтегрировали в одном из растворителей (вода, ДМСО или смесь ДМСО/вода в соотношении 80 : 20 по объему) в течение 15 мин под действием ультразвукового гомогенизатора Q500 (Qsonica, США) с выходной мощностью 500 Вт, частотой 20 кГц. К полученной однородной дисперсии УНТ темного цвета добавляли навеску сухого ПВС для достижения концентраций 7, 10, 12 и 15 мас. % (для ПВС₁₄₆) и 10, 15 и 20 мас. % (для ПВС₈₉). Выбор указанных концентраций ПВС основывался на данных, представленных в [5]. Кроме того, варьировались концентрации УНТ (0.1, 0.5 и 1 мас. %) и воды (100, 20, 0 % по объему). Смесь перемешивали при нагревании до полного растворения полимера, далее смесь охлаждали до комнатной температуры. После этого суспензию разливали между двумя стеклами с зазором 1 мм для стандартизации толщины образцов и подвергали однократному циклу замораживания-оттаивания (криоструктурирования), который включал охлаждение до -40 °С (24 ч), выдерживание при $(-2)–(-5)$ °С (12 ч) и затем при 8 °С (12 ч). После завершения цикла криоструктурирования образцы отмывали бидистиллированной водой от остатков полимера и ДМСО в течение 24 ч.

Оценка механических свойств

Механические свойства полученных материалов оценивали в условиях одноосного растяжения в соответствии с ISO 37:2017 при температуре 37 °С. Образцы для исследования готовили с помощью вырубного пресса ZCP 020 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) с использованием ножа специальной формы (B083, соответствует стандарту ISO 37:2017) без учета выбора направления ввиду изотропного характера свойств материалов. Исследование проводили на универсальной испытательной машине серии Z (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) при использовании датчика с номинальной силой 50 Н, выбранная скорость перемещения траверсы 50 мм/мин. Предел прочности материала оценивали по максимальному напряжению при растяжении (МПа) с учетом площади поперечного сечения образца. Упруго-деформативные свойства образцов оценивали по относительно удлинению, скорректированному с учетом характера разрушения образцов (%), и модулю Юнга. Для измерения толщины образцов использовали толщиномер TP 10-60 (Россия) с пределом допустимой погрешности ± 0.01 мм (прижимное усилие не более 1.5 Н).

Статистический анализ данных

Методом одноосного растяжения исследовано 32 образца нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС, для каждого из которых было выполнено 5 параллельных измерений предела прочности. Статистический анализ полученных данных проводили с использованием программного пакета STATISTICA 10 (Statsoft Inc., США). Для оптимизации механических свойств применялся метод функции желательности, заключающийся в преобразовании функции отклика (предела прочности) в безразмерную шкалу желательности (D), значения которой варьируются от 0 (абсолютно неприемлемое значение) до 1 (оптимальное значение). В пакете STATISTICA 10 индивидуальные функции желательности для каждого параметра рассчитывались автоматически, а общая функция желательности вычислялась как геометрическое среднее индивидуальных функций желательности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При получении криогелевых нанокompозитов на основе ПВС и УНТ исследователи сталкиваются с проблемой неравномерного распре-

деления УНТ в гидрофильных растворителях и полимерах. Это связано с гидрофобной природой поверхности наночастиц, что приводит к их агрегации и образованию клубков. Для решения данной проблемы применяются различные методы, такие как химическая функционализация УНТ (например, окисление) и ультразвуковая обработка [11]. Однако использование агрессивных химических веществ может негативно отразиться на свойствах нанотрубок, вызывая их повреждение и укорочение, что в свою очередь может снижать прочностные свойства материала [12].

В данной работе для достижения равномерного распределения УНТ в полимерной матрице в качестве растворителей были выбраны ДМСО и его смесь с водой (80 : 20). Это позволило под действием ультразвука получить однородные дисперсии УНТ. При распределении УНТ в воде (без ДМСО) с помощью ультразвука удалось добиться устойчивых дисперсий, которые были стабильны в течение нескольких часов, в результате чего также были получены водные нанокompозиты. Соотношение ДМСО/вода (80 : 20 по объему) было выбрано на основании результатов предыдущего исследования [5], показавшего, что в отличие от других исследованных соотношений именно при этом составе растворителей достигаются наивысшие значения предела прочности криогелей ПВС без добавок.

Как было упомянуто ранее, несмотря на высокую биосовместимость, нетоксичность и возможность варьирования механических свойств в широких пределах, что обуславливает привлекательность криогелей на основе ПВС для биомедицинских применений, они не всегда удовлетворяют прочностным требованиям. В частности, для ряда используемых в биомедицине материалов требуется прочность на разрыв порядка 5 МПа, в то время как для криогеля на основе 15%-го водного раствора ПВС₁₄₆, полученного после пяти циклов замораживания-оттаивания, достигнута прочность ~4 МПа. Необходимо подчеркнуть, что существуют физические ограничения, влияющие на результаты эксперимента, которые не позволяют выходить за указанные пределы: концентрация исходного раствора ПВС – от 10 до 20 мас. % для ПВС₈₉ и от 7 до 15 мас. % для ПВС₁₄₆, максимальное содержание УНТ – не более 1 мас. %, молекулярная масса ПВС – в диапазоне 89 000–146 000 Да. Эти ограничения обусловлены несколькими факторами. При низкой концентрации раствора ПВС образуются нестабильные криогели или

они вообще не формируются. С другой стороны, получение высококонцентрированных растворов ПВС затруднено из-за его ограниченной растворимости и высокой вязкости раствора, что усложняет процесс растворения. Высокая концентрация УНТ затрудняет процесс растворения ПВС, создавая дополнительные препятствия для достижения необходимой его концентрации, и это становится еще одним ограничивающим фактором.

В результате испытаний механических характеристик нанокompозитных криогелей, сформированных за один цикл криоструктурирования, были зафиксированы следующие диапазоны значений: прочность на разрыв составила 1.3–3.7 МПа, модуль Юнга варьировался в диапазоне 0.05–0.31 МПа, а относительное удлинение при разрыве измерено в пределах 370–560 %. Следует отметить, что предел прочности нанокompозитов оказался выше, чем для криогелей без добавок. Так, введение 1 мас. % УНТ в 15%-й водный криогель ПВС₈₉ повысило прочностные характеристики в ~15.5 раз, а добавление 0.5 % УНТ в 12%-й ПВС₁₄₆, диспергированный в смеси ДМСО/Н₂O = 80 : 20 по объему, увеличило прочность почти вдвое.

Для выявления зависимости использовался метод регрессионного моделирования, который позволил установить влияние всех параметров, варьируемых в процессе синтеза нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС, на их прочностные характеристики.

Было исследовано влияние на функцию отклика (Y , МПа) – предел прочности нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС, четырех ключевых факторов (параметров):

- 1) X_1 – концентрация исходного раствора ПВС, мас. %;
- 2) X_2 – молекулярная масса ПВС, 10^{-4} г/моль;
- 3) X_3 – содержание воды в растворителе, %;
- 4) X_4 – концентрации УНТ, %.

Эти факторы соответствуют критериям управляемости, независимости и однозначности.

Для разработки регрессионной модели был проведен анализ статистической значимости факторов, влияющих на функцию отклика Y – предел прочности. На рис. 1 представлена диаграмма статистической значимости факторов (совокупности факторов) Парето при уровне значимости $\alpha = 0.1$. Согласно диаграмме Парето, значимыми оказались коэффициенты X_4^2 , X_3 , X_1X_3 и X_3^2 .

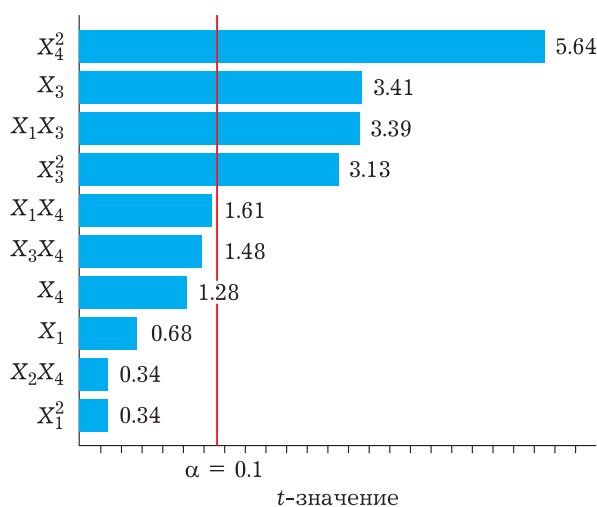


Рис. 1. Диаграмма статистической значимости факторов (совокупности факторов) Парето при уровне значимости $\alpha = 0.1$. Здесь и на рис. 2: Y – предел прочности нанокompозитных криогелей, X_1 – концентрация исходного раствора поливинилового спирта (ПВС), X_2 – молекулярная масса ПВС, X_3 – содержания воды в растворителе, X_4 – концентрация углеродных нанотрубок (УНТ).

В результате математической обработки было получено регрессионное уравнение:

$$Y = -1.62 + 0.52X_1 - 0.02X_1^2 - 1.01X_3 - 7.94X_4 - 1.75X_4^2 + 0.45X_1X_4 + 0.32X_2X_4 + 1.03X_3X_4$$

(коэффициент детерминации $R^2 = 0.81$ при $\alpha = 0.1$), адекватность которого подтверждена с использованием критерия Фишера [13] при уровне значимости $\alpha = 0.1$.

Для оптимизации получения нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС был использован критерий – функция желательности Харрингтона. С ее помощью можно подобрать оптимальные комбинации условий, которые обеспечат получение нанокompозитов с наилучшими характеристиками [14].

На рис. 2 представлены графики зависимости функции желательности от исследуемых параметров.

На основании построенных зависимостей можно выделить несколько значений параметров X_1 , X_2 , X_3 и X_4 , которые являются оптимальными для получения образцов с наибольшими пределами прочности – 3.34, 3.15 и 2.19 МПа. Характеристики указанных образцов приведены в табл. 1. Эти оптимальные значения параметров, с точки зрения физико-химических закономерностей формирования криогелей, обеспечивают следующие преимущества: использование высококонцентрированных растворов ПВС способствует формированию более прочной структуры за счет образования большего количества меж-

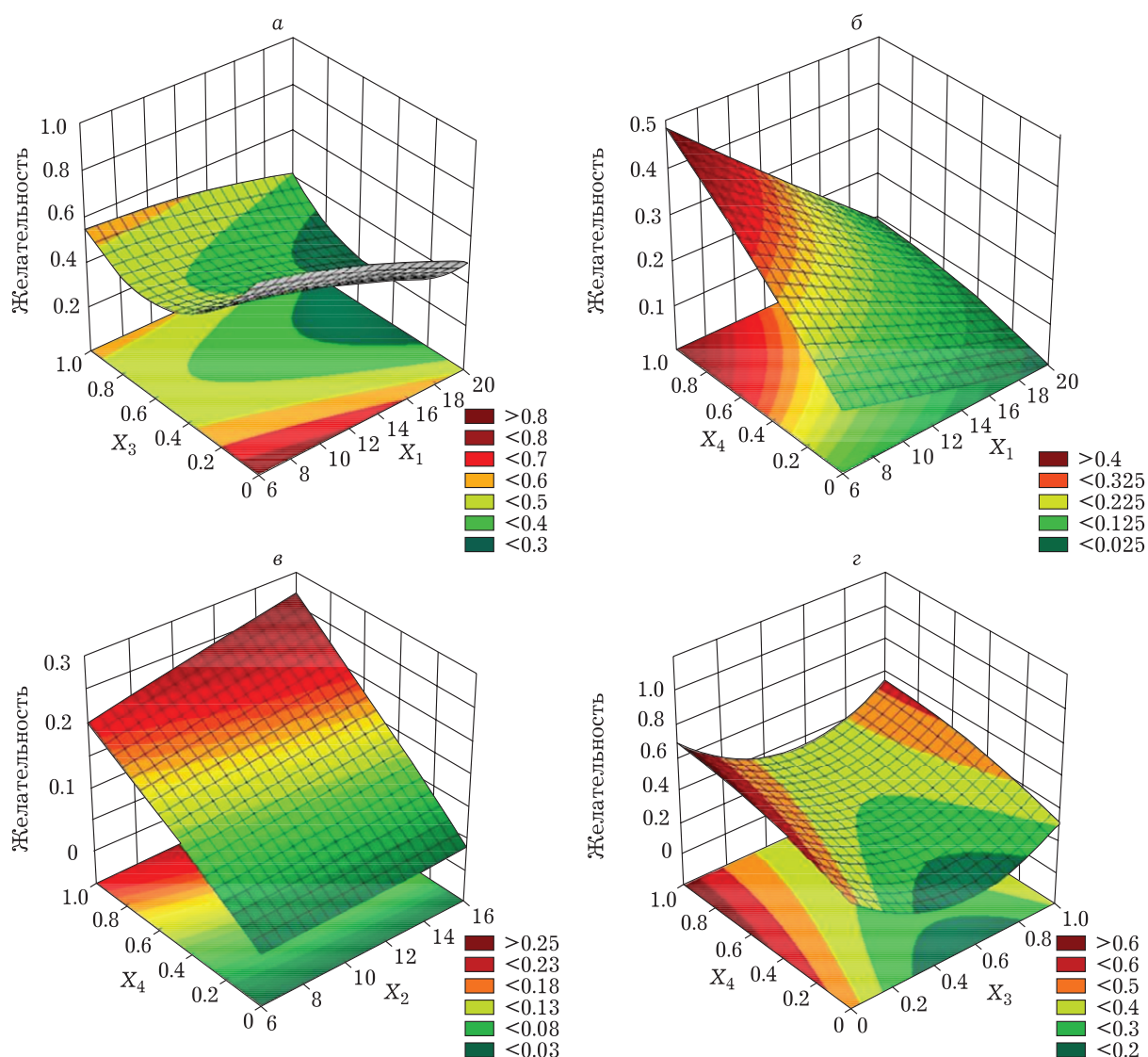


Рис. 2. Графики зависимости функции желательности от параметров: X_1 и X_3 (а), X_1 и X_4 (б), X_2 и X_4 (в), X_3 и X_4 (г). Обозн. см. рис. 1.

молекулярных связей; применение высокой концентрации УНТ позволяет эффективно укрепить полимерную матрицу. Кроме того, использование ДМСО и его смеси с водой значительно улучшает равномерность распределения УНТ и, как следствие, повышает прочность криогеля.

Таким образом, созданная регрессионная модель предоставляет возможность предсказывать прочностные свойства нанокompозитных криогелей на основе УНТ/ПВС в зависимости от условий синтеза. Использование функции Харрингтона в процессе оптимизации позволя-

ТАБЛИЦА 1

Оптимальный состав для получения нанокompозитных криогелей УНТ/ПВС

Концентрация исходного раствора ПВС (X_1), %	Молекулярная масса ПВС (X_2), 10^{-4} г/моль	Содержание воды в растворителе (X_3), %	Концентрация УНТ (X_4), %	Предел прочности (Y), МПа
12	14.6	0	1	2.19
20	8.9	20	1	3.15
20	8.9	0	1	3.34

Примечание. ПВС – поливиниловый спирт; УНТ – углеродные нанотрубки.

ет значительно повысить эффективность разработки новых материалов, отвечающих современным требованиям в различных областях применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были разработаны и синтезированы нанокompозитные криогели на основе ПВС и УНТ с повышенными прочностными характеристиками. Показана целесообразность применения регрессионного моделирования для установления зависимости между пределом прочности полученных материалов и одновременно всеми параметрами (массовая концентрация ПВС в исходном растворе, молекулярная масса ПВС, содержание воды в растворителе и концентрация УНТ), что позволяет предсказывать предел прочности для новых составов криогелей. Разработано адекватное по F-критерию Фишера регрессионное уравнение с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.81$, что подтверждает точность модели. Анализ графика зависимости функции желательности Харрингтона от параметров синтеза позволил определить оптимальное соотношение компонентов для получения нанокompозитных криогелей ПВС/УНТ с повышенными пределами прочности:

- 1) 1 % УНТ + 20 % ПВС₈₉, 100 % ДМСО, предел прочности УНТ/ПВС = 3.34 МПа;
- 2) 1 % УНТ + 20 % ПВС₈₉, ДМСО/Н₂O = 80 : 20 по объему, предел прочности УНТ/ПВС = 3.15 МПа;
- 3) 1 % УНТ + 12 % ПВС₁₄₆, 100 % ДМСО, предел прочности УНТ/ПВС = 2.19 МПа.

Полученные результаты открывают новые перспективы для дальнейших исследований в области разработки высокопрочных материалов на основе полимерных композитов. Полученные данные могут быть использованы для создания высокопрочных материалов, применимых в различных отраслях, включая биомедицину.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Jones L. O., Williams L., Boam T., Kalmet M., Oguike C., Hatton F. L. Cryogels: recent applications in 3D-bioprinting,

- injectable cryogels, drug delivery, and wound healing // Beilstein J. Org. Chem. 2021. Vol. 17. P. 2553–2569.
2. Chen Y., Li J., Lu J., Ding M., Chen Y. Synthesis and properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels with high strength and toughness // Polym. Test. 2022. Vol. 108. Art. 107516.
3. Kuchumov A. G., Khairulin A., Shmurak M., Porodikov A., Merzlyakov A. The effects of the mechanical properties of vascular grafts and an anisotropic hyperelastic aortic model on local hemodynamics during modified Blalock–Taussig shunt operation, assessed using FSI simulation // Materials. 2022. Vol. 15, No. 8. Art. 2719.
4. Camasao D. B., Mantovani D. The mechanical characterization of blood vessels and their substitutes in the continuous quest for physiological-relevant performances. A critical review // Mater. Today Bio. 2021. Vol. 10, No. 12. Art. 100106.
5. Пыкин А. Л., Резцова М. А., Ткаченко Т. Б., Жеребцов С. И., Онищенко П. С., Глушкова Т. Б., Борисова Н. Н., Клышников К. Ю., Акентьева Т. Н., Овчаренко Е. А. Криогели поливинилового спирта как полимерная для разработки биосовместимых материалов медицинского применения // Бутлеровские сообщ. 2025. Т. 81, № 1. С. 80–90.
6. García-Pérez C. A., González-Dueñas V. A., Rodríguez-Macias F. J., Menchaca-Campos C., González-Noriega O. A., Vega-Cantú Y. I. Functional and structural modification of polyvinyl alcohol/carbon nanotubes composite fibers // Results Mater. 2024. Vol. 23. Art. 100603.
7. Shaffer M. S. P., Windle A. H. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites // Adv. Mater. 1999. Vol. 11, No. 11. P. 937–941.
8. Koysuren O. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/carbon nanotube (PVA/CNT) conductive nanofibers // J. Polym. Eng. 2012. Vol. 32, No. 6–7. P. 407–413.
9. Tong X., Zheng J., Lu Y., Zhang Z., Cheng H. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels // Mater. Lett. 2007. Vol. 61, No. 8–9. P. 1704–1706.
10. Ciambelli P., Sarno M., Gorrasi G., Sannino D., Tortora M., Vittoria V. Preparation and physical properties of carbon nanotubes–PVA nanocomposites // J. Macromol. Sci. Part B Phys. 2005. Vol. 44, No. 5. P. 779–795.
11. Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрин Я. И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 11. С. 1027–1064.
12. Хела Р., Боднарлова Л., Яролим Т., Лабай М. Возможность диспергирования углеродных нанотрубок с помощью ультразвука // Строит. материалы. 2017. № 1–2. С. 4–9.
13. Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитина Г. В. Книга для начинающего исследователя-химика. Л.: Химия, 1987. 280 с.
14. Использование функции желательности Харрингтона при решении оптимизационных задач химической технологии: учеб.-метод. пособие. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 2003. 76 с.

Поступила в редакцию 27.03.2025

Одобрена после рецензирования 25.04.2025

Принята к публикации 13.05.2025