

УДК 546.741:66:678

О. В. Алексеева¹, Н. А. Багровская¹, О. Г. Ситникова², С. Б. Назаров²

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И ГИДРОКСИАПАТИТА

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия. E-mail: ova@isc-ras.ru

²Ивановский НИИ материнства и детства им. В. Н. Городкова Минздрава России,
ул. Победы, 20, 153002 Иваново, Россия

*Определены сорбционные и структурные характеристики гидроксиапатита: площадь удельной поверхности, объем пор. Показано, что исследуемый порошок гидроксиапатита относится к мезопористым телам с высокоразвитой поверхностью. Методом механического диспергирования проведена иммобилизация частиц гидроксиапатита в матрице полистирола. Изучено взаимодействие полимерной матрицы с микрочастицами наполнителя методом ИК-спектроскопии. Определены основные показатели хемилюминесценции и спектрофотометрии, характеризующие процесс перекисного окисления липидов в сыворотке крови *in vitro*. Установлено, что полимерные композиты в зависимости от концентрации частиц наполнителя обладают способностью подавлять процессы свободнорадикального окисления липидов сыворотки крови.*

Ключевые слова: полистирол, гидроксиапатит, иммобилизация, антиоксидантная активность, липиды, хемилюминесценция.

O. V. Alekseeva¹, N. A. Bagrovskaya¹, O. G. Sitnikova², S. B. Nazarov²

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYBRID COMPOSITES BASED ON POLYSTYRENE AND HYDROXYAPATITE

¹G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
Akademicheskaya str. 1, 153045 Ivanovo, Russia. E-mail: ova@isc-ras.ru

²Ivanovo Research Institute of Maternity and Childhood named after V. N. Gorodkov,
Pobedy str., 20, 153002 Ivanovo, Russia

*Sorption and structural characteristics of hydroxyapatite: the specific surface area and pore volume were determined. It is shown that the studied powder hydroxyapatite can be attributed to the mesoporous solid with highly developed surface area. Immobilisation of hydroxyapatite particles in polystyrene matrix was carried out by mechanical dispersion method. Interaction of the polymer matrix with filler microparticles was studied by IR spectroscopy. The main indicators of chemiluminescence and spectrophotometry characterising the process of lipid peroxidation in blood serum were determined *in vitro*. It was established that the polymer composites, depending on the concentration of the filler particles have ability to inhibit processes of serum lipids' free radical oxidation.*

Key words: polystyrene, hydroxyapatite, immobilisation, antioxidant activity, lipid, chemiluminescence.

Введение

В настоящее время внимание исследователей привлечено к проблеме получения экологически безопасных гибридных полимерных материалов, содержащих в качестве наполнителей частицы гидроксиапатита (ГАП). Гидроксиапатит является основным минеральным компонентом натуральной костной ткани. Он образует пористую трехмерную матрицу, определяющую высокие физико-механические характеристики кости. Введение частиц гидроксиапатита в полимеры позволяет создавать композиты целевого назначения для биохимии и медицины.

Большинство представленных в литературе работ посвящено композиционным материалам с ГАП, предназначенным для использования в ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и тканевой инженерии [1, 2]. Исследования по влиянию ГАП на биохимические процессы в живых организмах не так многочисленны. Авторами [3] установлена зависимость активности каталазы – фермента, входящего в состав антиоксидантной системы клетки, от содержания ГАП в суспензии, введенной в кровь лабораторных крыс. Показано, что в зависимости от концентрации ГАП изменяется интенсивность процессов перекисного окисления липидов, которые играют важную роль в поддержании жидкокристаллического состояния мембран. В то же время в работе [4] зафиксировано постоянство количества нейтрофилов в крови человека при инкубации биологической жидкости в присутствии ГАП в буферном солевом растворе в течение 24 часов. Следует отметить, что влияние полимерных композитов с ГАП на биохимические показатели крови изучено недостаточно. Имеются отдельные работы, в которых представлены данные по стимулирующему действию композитов на основе природного биополимера каррагинана и ГАП на лейкоцитарные формы крови животных [5].

Антиоксидантная активность композитов с ГАП основе синтетических полимеров практически не изучена. В то же время в работе [6] показано, что композиты на основе полистирола и неорганического наполнителя, фуллерена, способны проявлять антиоксидантные свойства в процессе перекисного окисления липидов в сыворотке крови. Поэтому возникает опреде-

ленный интерес к исследованию влияния синтетических полимерных композитов с ГАП на биохимические процессы в биологических жидкостях.

Целью настоящей работы является определение структурных и сорбционных характеристик гидроксиапатита, получение полимерных материалов на основе полистирола и неорганического наполнителя и исследование биологической активности композитов.

Методика эксперимента

В качестве полимерной матрицы для получения композита был выбран атактический полистирол (ПС) с $M 1 \cdot 10^5$ Aldrich (США). Наполнителем служил порошок гидроксиапатита марки Aldrich (США) общей формулы – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Размер частиц ГАП определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц «Analysette 22» COMPACT с диапазоном измерения от 0,3 до 300 мкм.

Анализ поверхности порошка ГАП определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Расчет удельной поверхности проводили на основе теории Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) из изотерм адсорбции [7]. Общий объем пор ГАП, распределение пор по размерам определяли с применением модели ВЖН.

Растворы ПС в *o*-ксилоле и полимерные системы с ГАП готовили гравиметрически и далее перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин. в течение 72 часов до получения однородного геля. Концентрация ГАП в полимерных системах составляла 0,03; 0,1; 0,5 мас. %. Пленки получали методом полива полимерных растворов на тефлоновую подложку с последующим высушиванием образцов до постоянной массы при 293 К. Толщина пленок составила 60–70 мкм.

ИК-спектры поглощения порошка ГАП в виде таблеток с KBr и полимерных пленок регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с Фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел 4000–500 cm^{-1} .

Биологическая активность полученных композиционных пленок была изучена по отношению к пероксид-радикалам, генерируемым в тесте перекисного окисления липидов (ПОЛ) в сыворотке крови *in vitro*. Для исследования использовали «сливную» сыворотку крови от 10 пациенток клиник Ивановского НИИ материнства и детства им. В. Н. Городкова. Предварительно пробирки, содержащие 1 мл «сливной» сыворотки крови и образцы исходной или композиционной пленок размером 1,5 см² и массой 5 мг с определенной концентрацией ГАП (0,03; 0,1 и 0,5 мас. %), инкубировали при 4 °С с целью снижения микробиологических факторов в течение 1 часа. Исследование влияния концентрации ГАП в композите на свободнорадикальные процессы в сыворотке крови проводили методами индуцированной хемилюминесценции (ХЛ) и спектрофотометрии. В качестве индукторов ХЛ применяли перекись водорода с сульфатом железа FeSO₄. В измерительную кювету вносили 0,1 мл сыворотки крови, 0,4 мл фосфатного буфера (рН = 7,5), 0,4 мл 0,01 М раствора сульфата железа и 0,2 мл 2 %-го раствора H₂O₂. Регистрацию свечения проводили на приборе БХЛ-07 в течение 40 с. Количественно процесс ПОЛ характеризовали максимальной амплитудой свечения (I_{\max}), тангенсом угла наклона кинетической кривой ХЛ (tga), светосуммой свечения (S), являющейся интегральным показателем интенсивности ХЛ и нормированной светосуммой за время измерения (Z), ($Z(t) = S(t)/I_{\max}$). Контролем служила «сливная» сыворотка крови.

Содержание малонового диальдегида (МДА), конечного продукта ПОЛ, определяли по реакции образования триметинового комплекса МДА с 2-тиобарбитуровой кислотой спектрофотометрическим методом при $\lambda = 532$ нм на спектрофотометре СФ-46 по методике [8]. Суммарную антиоксидантную активность (АОА, %) определяли по методу [9] путем измерения концентрации МДА до и после инкубации проб.

Показатели «сливной» сыворотки (контроль) были приняты за 100 %.

Статистическую обработку данных проводили с помощью стандартного пакета программ *SDS* и *Microsoft Excel*. Учитывая характер распределения, отличный от нормального, описание представлено в виде медианы – середины распределения изучаемого признака и интерквартильного интервала ($ME[Q_{25}; Q_{75}]$). Сравнение средних величин в группах

проводили с использованием критерия Wilcoxon. Статистически значимыми считали различия при $p < 0,05$ [10].

Обсуждение результатов

Результаты распределения размеров частиц порошка ГАП представлены в виде гистограммы на рис. 1. Как следует из рисунка, образцы ГАП, в основном, содержат микрочастицы с размерами от 60 до 90 мкм.

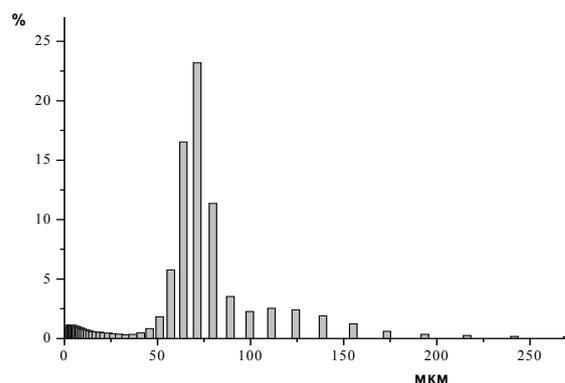


Рис. 1. Распределение частиц порошка ГАП по размерам

Для определения структурно-сорбционных характеристик порошка ГАП были получены изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К. Изотерма адсорбции азота на ГАП относится к IV типу по классификации IUPAC [11] (рис. 2). Такого вида изотермы характерны для твердых тел, имеющих мезопоры. Представленная изотерма образует петлю гистерезиса, основание которой соответствует относительному давлению $p/p_0 = 0,60$. При значении p/p_0 близком к 1 (рис. 2), наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, что можно объяснить наличием в образце крупных пор. Распределение пор по размерам носит унимодальный характер (рис. 3). По результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота были рассчитаны сорбционные и структурные характеристики образца ГАП: площадь удельной поверхности $S_{\text{уд.}} = 35,84$ м²/г; средний поперечный размер пор $D_{\text{пор}} = 3,60$ нм; суммарный объем пор $\Sigma V_{\text{пор}} = 0,113$ см³/г. На основании полученных данных исследуемый порошок ГАП можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор и имеющим высокоразвитую поверхность.

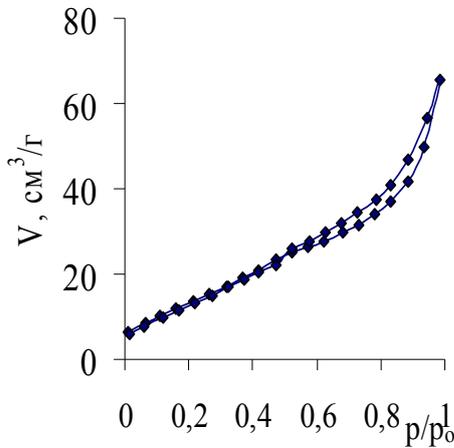


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота на образце ГАП

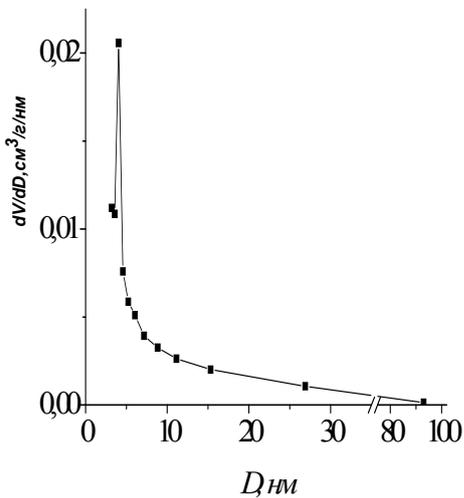


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения объема пор в порошке ГАП по размерам

Методом механического диспергирования проведена иммобилизация частиц гидроксиапатита в матрице полистирола и получены полимерные пленочные материалы.

Характер взаимодействия полимерной матрицы с микрочастицами ГАП исследовали методом ИК-спектроскопии. Для анализа изменений, происходящих в полистироле в результате его модификации, использовали характеристические полосы поглощения полимера. На рисунке 4 представлены колебательные спектры ГАП, исходного полистирола и композита, содержащего 0,5 мас. % ГАП. ИК-спектры порошка ГАП характеризуются полосами поглощения основных структурных компонентов

ГАП – тетраэдров PO_4^{3-} ($1038, 572, 606 \text{ см}^{-1}$), на которые могут накладываться валентные колебания связей Са–О; гидроксильных групп OH^- , а также адсорбированной воды H_2O ($1647, 3469 \text{ см}^{-1}$) и карбонатных групп CO_3^{2-} (1458 см^{-1}) за счет поглощения CO_2 окружающей атмосферы [12].

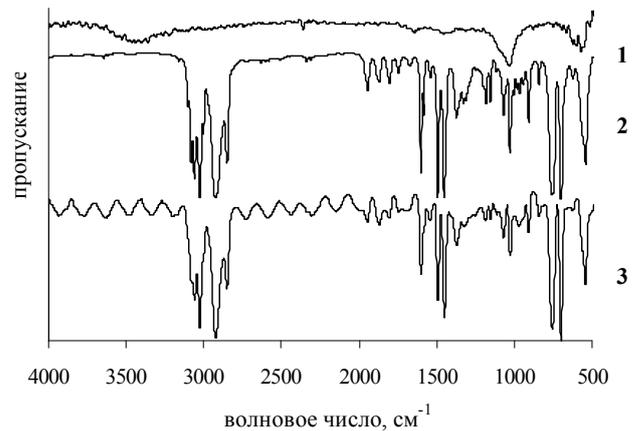


Рис. 4. ИК-спектры:

1 – порошок ГАП; 2 – ПС-пленка; 3 – композиционная пленка с содержанием ГАП 0,5 мас. %

В ИК-спектре полистирола в виде дублетов проявляются полосы валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца в областях $1600\text{--}1585 \text{ см}^{-1}$ и $1500\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Полосы плоскостных деформационных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ цикла находятся в области $1300\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$. Внеплоскостные деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ цикла проявляются при $900\text{--}675 \text{ см}^{-1}$ [13]. Полосы валентных колебаний в фенильных кольцах обычно оказываются очень чувствительны к возможности сопряжения π -электронной плотности кольца с реакционноспособными группами.

В ИК-спектрах пленок, допированных ГАП, по сравнению с исходной ПС-пленкой, наблюдаются изменения контуров полос в области $1340\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ и $1020\text{--}910 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). В работе проведен полуколичественный анализ ИК-спектров образцов пленок с использованием метода базовой линии и внутреннего стандарта, в качестве которого была выбрана полоса поглощения связи $\text{C}-\text{H}$ с максимумом при 908 см^{-1} [14]. В таблице 1 представлены отношения оптических плотностей характеристических полос поглощения при 1452 см^{-1} и 1601 см^{-1} к оптической плотности полосы при 908 см^{-1} .

Эти данные свидетельствуют о том, что в спектрах ПС-пленок, содержащих ГАП, наблюдаются существенные изменения относительных интенсивностей полос поглощения. Совокупность изменений в колебательных спектрах модифицированных пленок дает основание полагать, что в композитах осуществляется электростатическое взаимодействие электронодонорной макромолекулы полистирола с положительно заряженными ионами кальция в молекуле ГАП.

Таблица 1. Относительные интенсивности полос поглощения в спектрах ПС и композиционных пленок

Концентрация ГАП в композите, %	D_{1452}/D_{908}	D_{1601}/D_{908}
0	7,12	2,88
0,5	4,77	2,23

Для выявления биологической активности полученных пленок было изучено влияние концентрации гидроксиапатита в композитах на процесс перекисного окисления липидов в сыворотке крови *in vitro*. Кинетика индуцированной ХЛ, сопровождающая окисление липидов, была исследована в системах после контакта сыворотки крови с ПС и композиционными пленками. На рисунке 5 представлены кинетические хемилюминесцентные зависимости, характеризующие протекание ПОЛ.

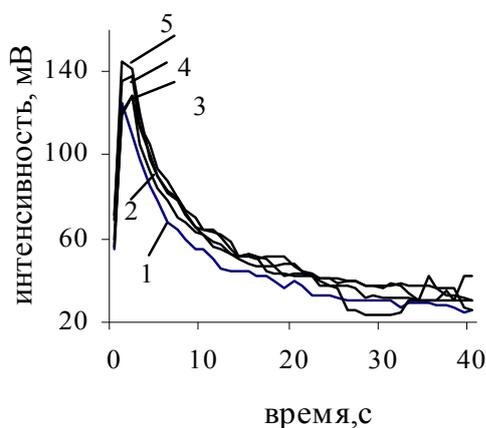


Рис. 5. Кинетика ХЛ в различных системах:

1 — «сливная» сыворотка крови; сыворотка крови после контакта: с 2 — ПС-пленкой; 3, 4, 5 — композитами, содержащими 0,03; 0,1; 0,5 мас. % ГАП, соответственно

В таблице 2 суммированы основные показатели ХЛ для всех исследуемых систем.

Как видно на рис. 5, в течение 2 с от начала реакции на кинетических кривых наблюдается всплеск свечения ХЛ, связанный с выходом свободных радикалов. При этом интенсивность свечения (I_{\max}) по сравнению с аналогичным показателем для контрольной сыворотки крови возрастает с увеличением концентрацией ГАП в композите ($p < 0,05$), (табл. 2). По-видимому, это связано с образованием в биологической жидкости свободных радикалов липидов и активных форм кислорода (HO_2^\cdot , O_2^\cdot , $\text{O}_2^{\cdot-}$, OH^\cdot). Следует отметить, что значения показателей хемилюминесценции t_{ga} , S и Z оказались достоверно увеличенными только в сыворотке крови после воздействия композитов с концентрациями ГАП — 0,1 и 0,5 мас. %, ($p < 0,05$). При воздействии на систему ПС пленки и композита, содержащего 0,03 мас. % ГАП, достоверного увеличения показателей I_{\max} и S не отмечено. Достоверное повышение показателей тангенса угла наклона, t_{ga} , характеризующего максимальную крутизну спада хемилюминесцентной кривой, и снижение величины Z ($p < 0,05$) (табл. 2) свидетельствуют о том, что композиты с концентрацией ГАП 0,1 и 0,5 мас. % могут влиять на реакцию ПОЛ как антиоксиданты. Вероятно, введение в «сливную» сыворотку крови композита с более высоким содержанием ГАП активизирует звенья антиоксидантной защиты крови. Достоверного изменения показателей ХЛ в «сливной» сыворотке крови после воздействия исходной полистирольной пленки (концентрация ГАП 0 мас. %) не выявлено.

Интенсивность ПОЛ была также оценена по содержанию липидных перекисей в сыворотке крови, которые определены в форме малонового диальдегида и показателя суммарной антиоксидантной активности методом спектрофотометрии. Результаты исследований представлены в табл. 3.

На основании данных табл. 3 установлено, что после воздействия композита, содержащего 0,5 мас. % ГАП, в «сливной» сыворотке крови происходит снижение уровня МДА и достоверное увеличение АОА ($p < 0,05$), что свидетельствует об антиоксидантном эффекте композита в данной системе по сравнению с контрольной сывороткой крови.

Таблица 2. Показатели хемилюминесценции «сливной» сыворотки крови после контакта с ПС-пленкой и композитами, содержащими ГАП

Концентрация ГАП в композите, %	Показатели хемилюминесценции, % Медиана [25; 75 перцентели]				
	I_{\max}	S	a	Z	tga
Контроль	100 [100; 100]	100 [100; 100]	100 [100; 100]	100 [100; 100]	100 [100; 100]
ПС-пленка	101 [101; 102]	98 [96; 102]	98 [94; 98]	98 [94; 98]	97 [92; 100]
0,03	102 [97; 107]	101 [95; 102]	101 [96; 102]	102 [95; 104]	100 [100; 100]
0,1	113* [105; 121]	110* [104; 121]	98 [96; 100]	98 [96; 100]	116* [104; 127,5]
0,5	112* [107; 120]	110* [100; 114]	95* [89; 101]	94* [86; 103]	123* [112; 146]

число опытов $n = 10$

* – достоверные отличия по отношению к контролю, $*p < 0,05$

Таблица 3. Показатели спектрофотометрии «сливной» сыворотки крови после воздействия композита, содержащего 0,5 мас. % ГАП

Концентрация ГАП в композите, %	Показатели спектрофотометрии, % Медиана, [25; 75 перцентели]	
	МДА	АОА
Контроль	100 [100; 100]	100 [100; 100]
0,5	98 [92; 100]	116* [111; 117]

число опытов $n = 10$;

* – достоверные отличия по отношению к контролю, $*p < 0,05$

Возможно, полимерные композиты с ГАП влияют на жидкокристаллическое поведение липидов крови, степень их упорядоченности и толщину бислоя мембран.

Выводы

Установлено, что исследуемый порошок ГАП можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор и имеющим высокоразвитую поверхность.

Предположено, что при модифицировании полистирола частицами ГАП в композиционной

пленке осуществляется электростатическое взаимодействие донорной макромолекулы полимера с положительно заряженными ионами Ca^{2+} .

Выявлено, что полимерные композиты в зависимости от концентрации частиц ГАП обладают способностью подавлять процессы свободнорадикального окисления липидов сыворотки крови *in vitro*.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97528-р_центр_а.

Список литературы / References

1. *Chapman M. W., Bucholz R., Cornell C.* Treatment of Acute Fractures with a Collagen-Calcium Phosphate Graft Material. A Randomized Clinical Trial // *J. Bone Joint. Surg. Am.* 1997. Vol. 79, № 4. P. 495–502.
2. *Khairoun I., Boltong M. G., Driessens F. C. M., Planell J. A.* Effect of calcium carbonate on clinical compliance of apatitic calcium phosphate bone cement // *Biomed. Mat. Res.* 1997. Vol. 38, № 4. P. 356–360.
3. *Писарева Е. В., Власов М. Ю., Грибкова О. В., Подковкин В. Г., Волова Л. Т., Архипова Е. Н.* Влияние аллогенного гидроксиапатита на метаболизм костной ткани // Вестник Самарского государственного университета. Естественная серия : Биология. 2007. № 8 (58). С. 191–197. [*Pisareva E. V., Vlasov V. Y., Gribkova O. V., Podkovkin V. G., Volova L. T., Arkhipova E. N.* Vliyanie allogennogo gidroksiapatita na metabolism kostnoy tkani (The effect of allogenic hydroxyapatite on bone tissue's metabolism) // *Vestnik Samarskogo University. Estestvennonauchnaya seriya : Biologiya.* 2007. № 8 (58). P. 191–197 (in Russian)].
4. *Dowsett S. A., Hyyönen P. M. and Kowolik M. J.* Functional integrity of human neutrophils following 24 hour incubation with hydroxyapatite and fluoride // *J. Biolumin. chemilumin.* 1997. Vol. 12, № 4. P. 215–221.
5. *Захаров Н. А., Скибинский К. В., Байриков И. М., Мизина П. Г., Кузьмина В. Е., Ермак И. М., Чалых А. Е., Калинин В. Т.* Синтез и исследование органоминерального нанокompозита гидроксиапатит // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9, № 2. С. 112–124. [*Zakharov N. A., Skibinskii K. V., Bairikov I. M., Mizina P. G., Kuzmina V. E., Ermak I. M., Chalykh A. E., Kalinnikov V. T.* Synthesis and investigation of hydroxyapatite/carrageenan organomineral nanocomposite // *Condensed matter and interphases.* 2007. Vol. 9, № 2. P. 112–124 (in Russian)].
6. *Алексеева О. В., Багровская Н. А., Ситникова О. Г., Назаров С. Б.* Исследование антиоксидантной активности нанокompозитов на основе полистирола // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 90–96. [*Alekseeva O. V., Bagrovskaya N. A., Sitnikova O. G., Nazarov S. B.* Issledovanie antioksidantnoy aktivnosti nanokompozitov na osnove polistirola (Study of antioxidant activity of fullerene-containing nanocomposites) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* (Russ. J. Liq. Cryst. & Appl.). 2011. Iss. 3. P. 90–96 (in Russian)].
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. 2-е изд. М. : Мир, 1984. 306 с. [*Greg S., Sing K.* Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost' (Adsorption specific surface area, porosity): per. s angl. 2-e izd. M. : Mir, 1984. 306 s. (in Russian)].
8. *Ishihara M.* Studies on lipoperoxide of normal pregnant women and of patients with toxemia of pregnancy // *Clin. Chim. Acta.* 1978. Vol. 84, Iss. 1–2. P. 1–9.
9. *Промыслов М. В., Демчук М. Л.* Модификация метода определения суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови // Вопросы медицинской химии. 1990. Т. 36, № 4. С. 90–92. [*Promyslov M. Sh., Demchuk M. L.* A modified method of determination of the total serum antioxidant activity // *Voprosy meditsinskoi khimii.* 1990. Vol. 36, № 4. P. 90–92. (in Russian)].
10. *Реброва О. Ю.* Статистический анализ медицинских данных. Применение пакета прикладных программ STATISTICA. М. : Медиа Сфера, 2002. 312 с. [*Rebrova O. Yu.* Statisticheskiy analiz meditsinskikh dannykh. Primenenie paketa prikladnykh programm STATISTICA (Statistical analysis of medical data. Application of STATISTICA software package). M. : Media Sfera, 2002. 312 p. (in Russian)].
11. *Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure and Appl. Chem.* 1985. Vol. 57, № 4. P. 603–619.
12. *Anunziata O. A., Martinez M. L., Beltramone A. R.* Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nanocomposites: preparation, characterization and applications // *J. Materials.* 2009. Vol. 2, № 4. P. 1508–1519.
13. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. / под ред. А. А. Мальцева. М. : Мир, 1977. 590 с. [*Sil'versteyn R., Bassler G., Morril T.* Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy (Spectrometric Identification of Organic Compounds): per. s angl. / pod red. A. A. Mal'tseva. M. : Mir, 1977. 590 s. (in Russian)].
14. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. / под ред. А. А. Мальцева. М. : Мир, 1982. 328 с. [*Smit A.* Prikladnaya IK-spektroskopiya (Applied IR-spectroscopy): per. s angl. / pod red. A. A. Mal'tseva. M. : Mir, 1982. 328 s. (in Russian)].

Поступила в редакцию 16.05.2014 г.