

НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ

УДК 66.063.62

**Л.Д. Кістерська¹, М.Я. Співак², В.М. Перевертайло¹,
Л.М. Лазаренко², В.В. Садохін¹, В.П. Садохін³,
О.Б. Логінова¹, Н.Г. Багно¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
м. Київ, вул. Автозаводська, 2, Україна, 04074

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
м. Київ, вул. Академіка Заболотного, 154, Україна, 03143

³Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
м. Київ, вул. Боженка, 11, Україна, 03680

НАНОДИСПЕРСНІ СУСПЕНЗІЇ СРІБЛА ТА ЇХНІ АНТИВІРУСНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ключові слова: срібло, розподіл за розмірами, гідрофільність, біоцидні властивості

Вивчено розподіл за розмірами частинок срібла в колоїдному розчині на базі харчового гліцерину, утворених при іонно-плазмовому диспергуванні металу. Проведено дослідження антимікробної та антивірусної активності наносуспензій срібла. На підставі визначення гідрофільності поліефірних волокон надано рекомендації щодо використання отриманих суспензій як біоцидних засобів.

Відомо, що срібло та його сполуки є ефективними антимікробними препаратами, які віддавна застосовувалися в медицині. Історично срібло використовували як у металічному, так і в іонному вигляді. Одним із найпоширеніших препаратів іонного срібла є нітрат срібла (AgNO_3 – ляпіс), який характеризується антисептичною дією. Ще наприкінці XIX століття німецький гінеколог Карл Креде відкрив, що одновідсотковий розчин азотнокислого срібла допомагає лікувати гнійні запалення очей у новонароджених, спричинені гонорейною інфекцією [1], а згодом його син, хірург Бенне Креде запропонував застосовувати препарати колоїдного срібла у гнійній хірургії та при лікуванні септичних інфекцій.

У 1887 р. німецький лікар Еміль Адольф фон Берінг [2] показав, що розчин нітрату срібла у розведенні 1:10000 впродовж 48 год руйнує спори сибірської виразки. У 1970 р. за фінансової підтримки NASA було виконано роботи, які підтвердили відкриття шведського ботаніка Карла Вільгельма фон Нагелі, зроблене ще сто років тому, що олі-

© Л.Д. КІСТЕРСЬКА, М.Я. СПІВАК,
В.М. ПЕРЕВЕРТАЙЛО,
Л.М. ЛАЗАРЕНКО, В.В. САДОХІН,
В.П. САДОХІН, О.Б. ЛОГІНОВА,
Н.Г. БАГНО, 2010

годинамічне срібло (Ag^+) є високоефективним біоцидом [3], а збільшення концентрації срібла до 10 мг/л супроводжується зменшенням часу прояву біоцидної активності до хвилин.

У фармацевтичній промисловості срібло використовують для стабілізації мікстур, настоянок, різних вакцин. Воно успішно застосовується в офтальмології, стоматології, дерматології, венерології, а також при лікуванні хворих із опіковими ранами, фістулами та виразками [4–5].

Відомо, що препарати срібла мають також значну противірусну дію. Л.А. Кульський зазначав, що, за даними Ліппельта, 1 мг срібла, розчинений в 1 л води, протягом 30 с викликає цілковиту інактивацію вірусів грипу штамів А1, В і містрис-штаму [6]. Сульфадіазин срібла (AgSD), запроваджений у клінічну практику ще 1968 року, характеризується як активний противірусний препарат і використовується при лікуванні хворих на офтальмологічні інфекції вірусного генезу, а цистенат срібла – для знищення вірусу імунодефіциту людини.

За даними ВООЗ, щороку кожен третій житель планети хворіє на гострі респіраторні вірусні інфекції (ГРВІ). ГРВІ – це група найпоширеніших захворювань, близьких за клінічними ознаками та епідеміологічними характеристиками. Етіологія ГРВІ дуже різноманітна, їх викликають понад 200 різних представників чотирьох сімейств РНК-вмісних вірусів (ортоміксо-, параміксо-, корона- та пікорнавіруси) та двох сімейств ДНК-вмісних вірусів (адено- та герпесвіруси). Така поліетіологічність спричинює серйозні труднощі щодо терапії хворих на ГРВІ та профілактики цих недуг. Тому велике значення в період епідемії мають засоби індивідуального захисту людей, передусім захисні маски, які значною мірою можуть забезпечити або підвищити рівень захищеності людини від вірусної інфекції, збудники якої передаються повітряно-крапельним шляхом.

Одноразові тришарові медичні маски з нетканих матеріалів (НМ) забезпечують триразову фільтрацію вдихуваного повітря, перешкоджають проникненню хвороботворних мікроорганізмів у дихальні шляхи, але мають дуже короткий термін придатності – 4 год. Обробка

медичних гігієнічних масок із НМ сріблом має істотно збільшити термін придатності масок та респіраторів і підвищити рівень захищеності людини від вірусної інфекції.

Упродовж останніх шести-восьми років виробництво НМ для медичної галузі, для засобів гігієни, побутової хімії, професійного одягу переживає розквіт. Ці матеріали міцні, мають високу зносостійкість, добру механічну витривалість, високе вологовбирання та естетичний вигляд. Вони нагадують тканину й широко застосовуються для виробництва одноразового медичного та професійного одягу, засобів догляду за хворими, перев'язувальних медичних матеріалів, постільної білизни. Вироби з цих матеріалів потребують високого ступеня бактерицидності, стерильності, певних противірусних чи антигрибкових характеристик. Термоскріплені синтепон широко використовують як наповнювач та утеплювач для верхнього одягу, матраців, подушок тощо. Він дуже добре зберігає тепло й легко відновлює форму після деформації. Завдяки високому ступеневі розпушеності волокон та застосуванню порожнистого волокна НМ набувають прекрасних повітро-, паро- та водонепроникних властивостей. Тому метою цієї роботи було дослідження впливу обробки НМ нанопрепаратами на зазначені споживчі властивості.

Гідроаерозолі срібла та іонофорез іонізованим розчином срібла успішно застосовували при лікуванні грипу (типу А2 Гонконг і типу В1 Ленінград) [7]. Тому розроблення нових ефективних, простих у застосуванні біоцидних препаратів на основі срібла та ґрунтовне вивчення їхніх біологічних властивостей є актуальним завданням сучасного матеріалознавства й фармацевтики.

Величезне практичне значення мають нові фізичні процеси нанодиспергування електропровідних матеріалів, зокрема іонно-плазмові технології, засновані передусім на імпульсних процесах із високою швидкістю зміни термодинамічних параметрів і високою густиною концентрації енергії. У пропонованій роботі для отримання висококонцентрованих суспензій срібла й для випуску пробних партій біоцидного нанопродукту «Срібний щит-1000» застосовано

розроблені й запатентовані авторами одностадійний спосіб приготування висококонцентрованих суспензій нанорозмірних електропровідних матеріалів на основі водорозчинних і водонерозчинних рідин та пристрій для його здійснення [8]. Наведений спосіб застосовано для одностадійного приготування суспензій нейтральних нанорозмірних частинок електропровідних матеріалів з атомами, молекулами та кластерами (із квазікристалами включно), які синтезуються у процесі плазмової диспергації металів, сплавів електропровідних матеріалів локалізованим плазмовим струменем у вакуумі. В одностадійному технологічному циклі ці наночастинки вносяться (імплантуються) цим струменем у такі рідкі основи, як гліцерин, олії, розчини глюкози, фруктози, розплави парафінів, стеаринів та воску, в гелі, полімерні компаунди та інші рідини, розміщені в тій самій вакуумній камері безпосередньо під потоком диспергованих наночастинок. Скорочення та здешевлення технологічних циклів виготовлення наносуспензій і застосування найпоширеніших рідин-носіїв (водорозчинних та водонерозчинних) дає змогу одержувати стабільні концентровані колоїдні розчини, збагачені нанорозмірними частинками різноманітних олігодинамічних металів, які можна включати в рецептуру багатьох продуктів шляхом простого перемішування, розчинення у доступних інгредієнтах без перебудови всього технологічного циклу сучасного виробництва. Це дає змогу вивести спосіб одностадійного виготовлення нанопродуктів із визначеними властивостями на рідкій основі з широким спектром рідин-носіїв у перші лави сучасних нанотехнологій.

За описаним вище способом виготовлено концентрований колоїдний розчин срібла в харчовому гліцерині з концентрацією наносрібла 100 мг/л та контрольованим розподілом розмірів наночастинок. Цей продукт зареєстровано під торговою маркою «Срібний щит-1000». Згідно з попередньо проведеними дослідженнями, суспензії срібла в гліцерині та водно-гліцериновому середовищі стабільні кінетично й агрегативно, що забезпечується розміром частинок твердої фази, високими значеннями ефективної в'язкості дисперсійного середовища та наявністю вира-

женого адсорбційно-структурного фактора стійкості суспензій срібла як у чистому гліцерині, так і у водно-гліцеринових системах [9]. Тому їх можна додавати до продуктів сучасної побутової хімії у гідрофобні та гідрофільні середовища шляхом простого змішування без зміни традиційної технології виробництва, що сприяє широкому практичному застосуванню таких наносистем.

Відповідно до експертного санітарно-гігієнічного висновку Інституту екогігієни й токсикології ім. Л.І. Медведя МООЗ України, суспензія «Срібний щит-1000» є нетоксичною для людей та тварин. Вона не подразнює шкірні покриви і слизову оболонку очей, не має шкірно-резорбтивної дії та сенсibiliзуювальних властивостей (4-й клас безпеки згідно з ГОСТ 12.1.007-76).

Отримано експертні висновки Інституту мікробіології й вірусології НАН України щодо антимікробної та противірусної активності нанопродукту «Срібний щит-1000». Установлено, що наносуспензії срібла в концентрації 1,59 мг в 1 л чинили бактеріостатичний вплив (пригнічували ріст стафілококів та ентеропатогенних кишкових паличок), а в концентрації 6,4 мг/л – гальмували ріст грибів роду *Candida* (тобто виявляли фунгістатичну дію). Мінімальні бактерицидні та фунгіцидні концентрації наносрібла щодо референтних штамів, тобто мінімальні концентрації, за яких наносрібло знищувало досліджувані штами бактерій і грибів, становили 9,87–12,75 мг/л. Найчутливішим до антимікробної дії наносуспензій срібла виявився ентеропатогенний штам *E. coli*. На його прикладі показано, що бактерицидна дія нерозведених наносуспензій срібла має короткий термін (5–15 хв) [9].

Установлено, що водні розчини суспензії «Срібний щит-1000» виявляють біоцидну дію щодо низки референтних штамів умовно патогенних бактерій на зволжених зразках НМ. Найчутливішою до дії суспензії срібла виявилася культура *Escherichia coli* ATCC 25922.

Мета роботи полягала у визначенні в колоїдному розчині на базі харчового гліцерину розподілу за розмірами частинок срібла, утворених

при іонно-плазмовому диспергуванні металу, а також у встановленні антивірусної активності суспензій наносрібла щодо РНК- та ДНК-вмісних вірусів і розробленні рекомендацій стосовно умов нанесення суспензії на НМ на основі вивчення гідрофільності вихідних поліефірних волокон та виробів із них.

Дослідження здійснювали методом високошвидкісного центрифугування на приладі «CPS disc centrifuge DC 24000», який дає змогу відокремлювати й аналізувати частинки розміром до 10 нм. Результати розподілу частинок срібла в колоїдному розчині наведено на рис. 1. Як видно з результатів досліджень, суспензія «Срібний шит-1000» є концентрованим колоїдним розчином у гліцерині наночастинок металічного срібла, 86% яких має розмір 35–78 нм.

Аналогічні результати ми одержали при дослідженні зразків суспензії на мікроскопі JSM-35

фірми «Jeol» [9]. Аналіз сумарної діаграми розподілу частинок суспензії за розмірами засвідчив, що 75% частинок мають розмір від 30 до 60 нм, при зберіганні вони утворюють нестійкі агломерати та легко розпадаються на окремі наночастинки при додаванні води в процесі розчинення харчового гліцерину.

Дослідження гідрофільності вихідних поліефірних волокон і виробів із них здійснювали з метою розроблення рекомендацій стосовно умов нанесення суспензії «Срібний шит-1000» на НМ для надання їм потрібних біоцидних властивостей.

Для того щоб наносрібло закріплювалося на поверхні нетканого матеріалу (адгезія), треба, щоб його поверхня змочувалася водним розчином суспензії, яка містить наносрібло. Основними способами оцінки гідрофільності (здатності до змочування) природних і синтетичних воло-

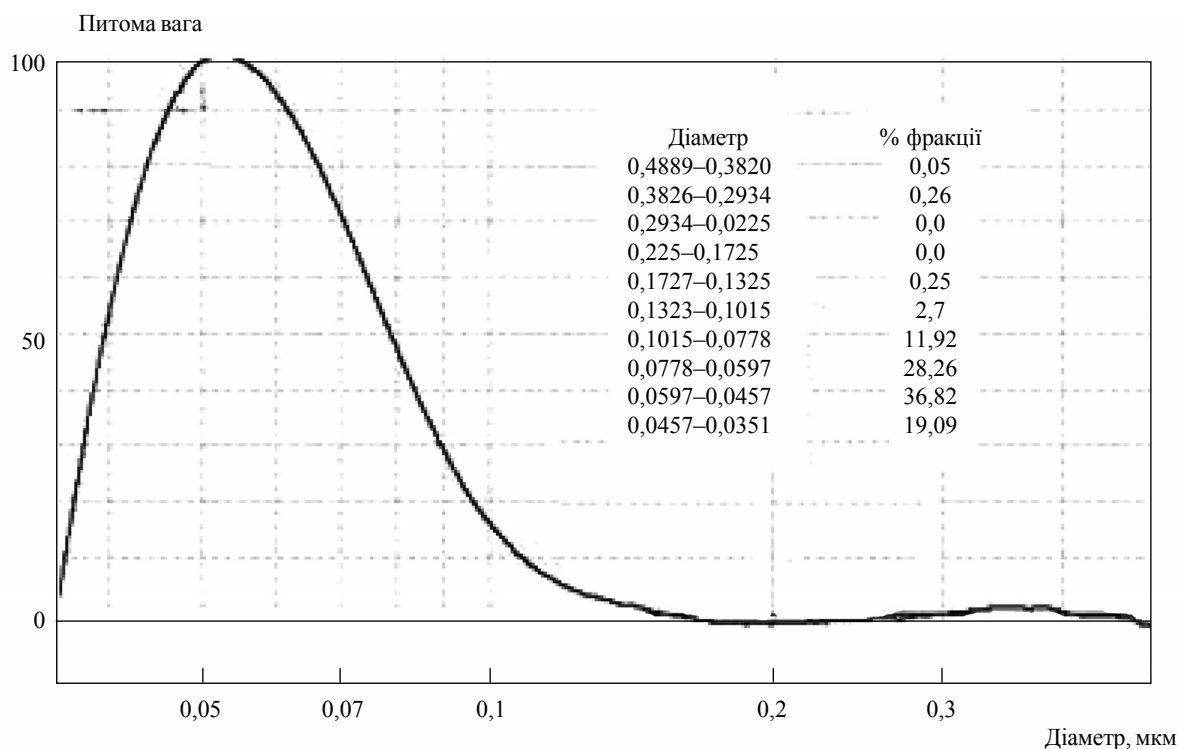


Рис. 1. Розподіл частинок срібла в колоїдному розчині

кон можуть слугувати метод Вільгельмі з одиничним волокном або метод сидячої краплі для вимірювання кута натікання й відтікання на окремих волокнах. У цій роботі кути змочування різними рідкими середовищами (натікання й відтікання) волокон, які входять до складу НМ, й отриманого з них термоскріпленого синтепону визначали методом сидячої краплі.

Як об'єкти для змочування використовували вихідні поліефірні волокна та вироби з них (зовнішній і внутрішній шари хірургічної захисної

маски, термоскріплений синтепон). Як середовище для змочування застосовували дистильовану воду, водний розчин катіонно-активного ПАР, вихідну суспензію срібла в гліцерині та водний розчин катіонно-активного ПАР, що містить 10 мг срібла в 1 л розчину.

Було встановлено, що вихідне поліефірне волокно не змочується дистильованою водою (рис. 2). На рис. 3 наведено фотографію краплі води на поверхні одиничного поліефірного волокна. Як видно з рис. 2 й 3, краплі води на поверхні оди-

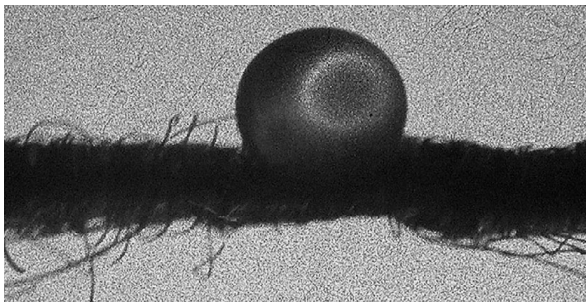


Рис. 2. Крапля води на поверхні поліефірного волокна

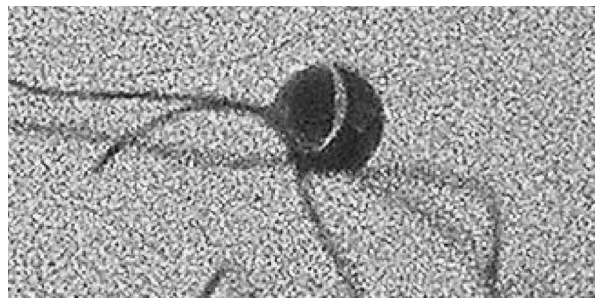


Рис. 3. Крапля води на поверхні одиничного поліефірного волокна

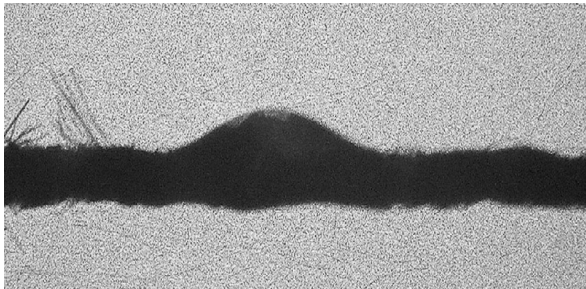


Рис. 4. Крапля води на поверхні бікомпонентного волокна

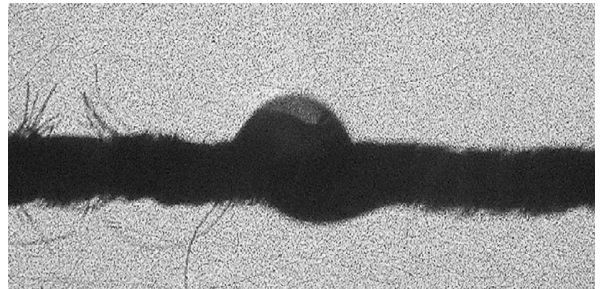


Рис. 5. Крапля води на поверхні бікомпонентного волокна (кут натікання – вгорі, кут відтікання – внизу)

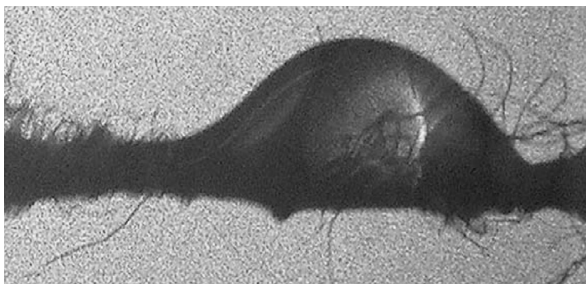


Рис. 6. Крапля водного розчину ПАР на поверхні поліефірного волокна

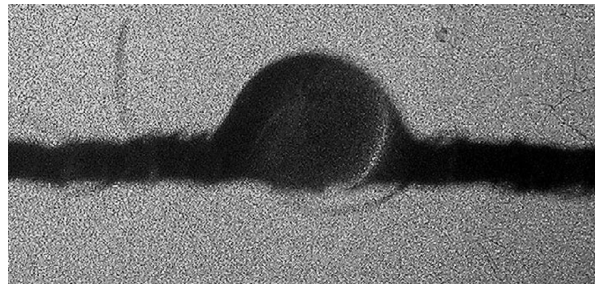


Рис. 7. Крапля водного розчину ПАР із суспензією срібла на поверхні поліефірного волокна

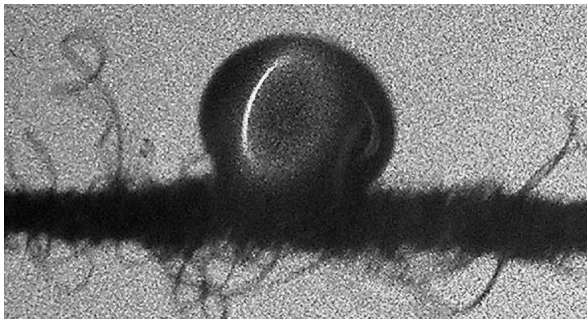


Рис. 8. Крапля води на поверхні синтепону

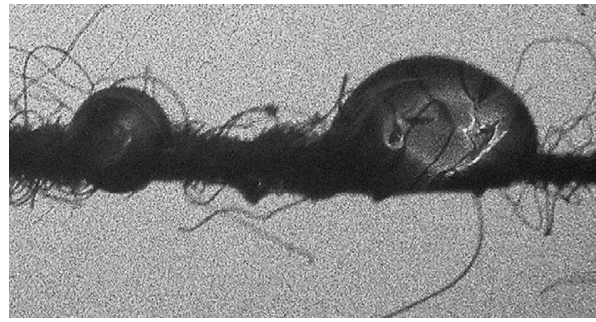


Рис. 9. Крапля водного розчину ПАВ із суспензією срібла на поверхні синтепону



Рис. 10. Крапля води на зовнішній поверхні нетканого матеріалу



Рис. 11. Крапля води (ліворуч) і водного розчину суспензії срібла з ПАВ (праворуч) на внутрішній поверхні нетканого матеріалу через 30 с після нанесення

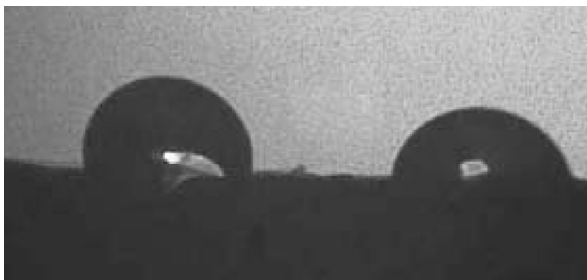


Рис. 12. Крапля води (ліворуч) і водного розчину суспензії срібла з ПАВ (праворуч) на зовнішній поверхні нетканого матеріалу через 30 с після нанесення



Рис. 13. Крапля води (ліворуч) і водного розчину суспензії срібла з ПАВ (праворуч) на зовнішній поверхні нетканого матеріалу через 120 с після нанесення

ничного волокна та джгутіка з поліефірних волокон утворюють близькі за значеннями контактні кути. Бікомпонентне волокно на основі целюлози добре вбирає воду: кут натікання на поверхні волокна відповідає ~ 45 град, кут відтікання має дещо менше значення (рис. 4, 5).

Додавання ПАВ до води призводить до зниження поверхневого натягу на межі поділу між

рідкою (вода) й твердою (поліефірне волокно) фазами, а також забезпечує добре змочування поверхні поліефірного волокна, що має водовідштовхувальні властивості (рис. 6). На поверхні бікомпонентного волокна спостерігають повне розтікання.

Додавання до водного розчину ПАВ суспензії срібла не спричиняє зміни кутів натікання (рис. 7).

Установлено також, що термоскріплений синтепон, отриманий із поліефірного та бікомпонентного волокон, не змочується дистильованою водою (рис. 8), а водний розчин ПАР із суспензією срібла добре змочує синтепон (рис. 9).

Неткане волокно, з якого виготовлено зовнішню частину маски, не змочується дистильованою водою (рис. 10). Внутрішню частину маски виготовлено з НМ, що змочується водою краще (рис. 11). Додавання ПАР до водного розчину суспензії срібла сприяє швидкому розтіканню й доброму змочуванню як внутрішнього (рис. 11), так і зовнішнього (рис. 12, 13) шарів маски. Дослідження швидкості розтікання водного розчину суспензії срібла з додаванням ПАР по поверхні нетканого матеріалу показало, що вже через 3 хв в системі відбувається повне розтікання.

Таким чином, при розпиленні водної суспензії на поверхню НМ із природних і гідрофільних поліефірних волокон можна досягти закріплення наночастинок срібла на поверхні волокна без використання поверхнево-активних речовин (ПАР). Для надання гідрофільності НМ на поліефірній основі потрібне додавання ПАР у водний розчин суспензії наносрібла, що також гарантує закріплення срібла на волокні приблизно через 3 хв після обробки волокна водною суспензією. Обробка волокон НМ нанорозмірними частинками срібла надає нетканим матеріалам потрібних біоцидних властивостей.

Вивчення біологічних властивостей суспензії «Срібний щит-1000» здійснювалося в Інституті мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАНУ. Визначали токсичну, віруліцидну та противірусну дію суспензії наносрібла. Дослідження провадили на моделях клітин різних ліній: первинної культури недиференційованих фібробластів миші (L-929) та культури іморталізованих ембріональних фібробластоподібних клітин щурів лінії Вістар, чутливих до вірусів простого герпесу (ВПГ). Лінії клітин отримано з музею клітинних культур Інституту експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України. У роботі використовували такі віруси: ВПГ-I (лабораторний штам, отриманий із музею вірусів

Інституту вірусології ім. Д.І. Івановського РАМН), вірус везикулярного стоматиту (ВВС, штат Індіана, отриманий із депозитарію Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАНУ) та вірус грипу AFM1/47 H1N1 (із колекції культур вірусів лабораторії Інституту молекулярної біології і генетики НАНУ).

При вивченні токсичності колоїдного розчину «Срібний щит-1000» визначали CC_{50} – концентрацію, яка викликає загибель клітин у 50% випадків, а також CC_0 – мінімальну концентрацію, що не викликає зміни моношару клітин. Установлено, що для культури клітин недиференційованих фібробластів миші (L-929) CC_{50} становила 2,5–5,0 мг/л, а CC_0 – 0,85 мг/л; для культури іморталізованих ембріональних фібробластоподібних клітин щурів лінії Вістар CC_{50} становила 7,5 мг/л, а CC_0 – 1,3 мг/л.

Віруліцидну дію колоїдного розчину «Срібний щит-1000» вивчали щодо ВВС, інфекційний титр вірусу діагностували в культурі недиференційованих фібробластів миші (L-929). У результаті проведених досліджень установлено, що двогодинна інкубація суспензії ВВС із колоїдним розчином «Срібний щит-1000» (препарати № 3 та № 4 із вмістом колоїдного срібла відповідно 2,5 мг/л та 7,5 мг/л) забезпечувала ефективне зниження віруліцидності цього вірусу на 2,0 lg ЕІД₅₀.

Колоїдний розчин «Срібний щит-1000» також мав віруліцидну дію щодо вірусу грипу AFM1/47 H1N1. Так, під впливом суспензій наносрібла спостерігали зміну гемаглютинувальної та нейромінідазної активності цього вірусу. При проведенні реакції гемаглютинації виявилось, що колоїдний розчин «Срібний щит-1000» (препарати № 3 та № 4 із вмістом колоїдного срібла відповідно 2,5 мг/л та 7,5 мг/л) пригнічував здатність вірусу грипу AFM1/47 H1N1 до гемаглютинації. Разом із тим спостерігалось стовідсоткове пригнічення активності його нейрамінідази. Відомо, що Н1 (гемаглютинін) та N1 (нейрамінідаза) є основними детермінантами вірусу грипу AFM1/47 H1N1, тому суттєве пригнічення його гемаглютинувальної та нейромінідазної активності під впливом колоїдного розчину «Срібний щит-1000» свідчить про високу віруліцидну активність останнього щодо цього вірусу.

Противірусну дію колоїдного розчину «Срібний щит-1000» (препарати № 3 та № 4) вивчено на моделі прояву цитопатичної дії (ЦПТ) ВПГ-I *in vitro* в культурі іморталізованих ембріональних фібробластоподібних клітин щурів лінії Вістар. Установлено, що попередня 24-годинна обробка моношару клітин колоїдним розчином «Срібний щит-1000» забезпечувала захист клітин від ВПГ-I на рівні 60%.

Таким чином, дані, отримані нами на експериментальних моделях різних ліній клітин, свідчать, що колоїдний розчин «Срібний щит-1000» *in vitro* має віруліцидну дію щодо ВВС та вірусу грипу AFM1/47 H1N1, а також захищає клітини від ЦПД ВПГ-I.

Висновки

1. Дослідження розподілу частинок срібла за розмірами в колоїдному розчині на базі харчового гліцерину, утворених при іонно-плазмовому диспергуванні металу, свідчить, що 86% частинок мають розмір від 35 до 78 нм.

2. При розпиленні водної суспензії на поверхні нетканого матеріалу із природних і гідрофільних поліефірних волокон можна закріпити колоїдним розчином наночастинки срібла на поверхні волокон без використання поверхнево-активних речовин. Для надання гідрофільності нетканим матеріалам на поліефірній основі у водний розчин суспензії наносрібла треба додавати ПАВ, що також гарантує закріплення срібла на волокні приблизно через 3 хв після обробки волокна водною суспензією.

3. Аналіз результатів дослідження противірусної активності водного розчину наносуспензії «Срібний щит-1000» свідчить про практичну придатність його в концентраціях 7,5–10,0 мг/л для профілактики й захисту від вірусів герпесу, вірусу везикулярного стоматиту та вірусу грипу AFM1/47 H1N1.

Изучено распределение по размерам частиц серебра в коллоидном растворе на основе пищевого глицерина, полу-

ченных при ионно-плазменном диспергировании металла. Проведены исследования антимикробной и антивирусной активности наносуспензий серебра. На основании определения гидрофильности полиэфирных волокон даны рекомендации относительно использования полученных суспензий в качестве биоцидных средств.

Ключевые слова: серебро, распределение по размерам, гидрофильность, биоцидные свойства

Size distribution of nanosilver in glycerin-based colloid solution produced by the ionplasmous dispersion method has been studied. Antimicrobial and antibacterial activities of nanosilver dispersion were determined. A recommendation for use of nanosilver dispersion as biocide agents has been proposed based on study of hydrophilic properties.

Key words: silver, size distribution, hydrophilic properties, biocide activity

1. Crede C. Ueber Erwärmungsgerathe für fruhgeborene und schwachliche kleine Kinder // Archiv für Gynakologie. – 1884. – 24. – P. 128–147.
2. Grier N. Silver and Its compounds. In: Disinfection, Sterilization and Preservation. Third Edition. Philadelphia, Lea & Febiger, 1983. – 437 p.
3. Cliver D.O., Foel W.K., Goepfert J.M. Biocidal Effects of Silver: Contract NAS 9-9300 Final Technical Report, University of Wisconsin, February 1970. – P. 5.
4. Мироненко Г.С. Лечение афтозного стоматита с использованием азотнокислого серебра // Сб. научно-практ. работ по стоматологии. – Т. 9. – Л., 1971. – С. 44–49.
5. Володкина В.В. Применение серебряной воды при лечении стоматитов // Вопросы рационализации в стоматологии. – 1967. – Вып. 1. – С. 27–30.
6. Кульский П.А. Серебряная вода. – Изд. 9-е, перераб. и доп. – К.: Наукова думка, 1987. – 134 с.
7. Мироненко Ю.П. Полостной электрофорез. – Медицинская газета. – 1971. – № 82.
8. Пат. 80513 Україна, МПК В 22 F 9/14. Одностадійний спосіб приготування висококонцентрованих суспензій нанорозмірних часток електропровідних матеріалів на основі водорозчинних та водонерозчинних рідин та пристрій для його здійснення / Кістерська Л.Д., Садохін В.П., Дудко Д.А. – Опубл. 25.09.2007, Бюл. № 15.
9. Дослідження фізико-хімічних властивостей та протимікробної активності наносуспензій срібла / Кістерська Л.Д., Зозуля В.В., Перевертайло В.М. та ін. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 33–39.