

Наноструктурное капсулирование йода в поливиниловом спирте

**Н. Н. Божко, В. П. Столяров, Н. Н. Баранов,
Е. Б. Баблюк, В. Г. Назаров**

Исследовано получение высокомолекулярных соединений включения поливинилового спирта (ПВС) с йодом с использованием водных растворов полимера при их контакте с парами кристаллического йода в нормальных условиях. Визуально зафиксировано, как на начальном этапе бесцветный водный раствор ПВС приобретает тёмно-синий, затем чёрный цвет и становится гелеобразным. Если в водном растворе ПВС присутствует йодид калия (1 – 10 масс. %), гель трансформируется в плотный студень, что сопровождается синерезисом и значительной его усадкой (до 40%). Установлено, что содержание йода в студнях обусловлено начальной концентрацией йодида калия в растворе ПВС и достигает значительных величин. При высыхании студней формируются плёночные образцы черного цвета, содержащие йод, который фактически не возгоняется из них в процессе длительного хранения. Установлено, что содержание йода в студнеобразных и высушенных образцах ПВС в ряде случаев может достигать 75 % масс. в пересчёте на сухую массу полимера. Возможные области применения поливинилспиртовых матриц, содержащих йод: фармацевтика, медицина, ветеринария, в том числе для трансдермальных терапевтических средств.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, йод, гель, студень, фармацевтика, медицина.

We have studied the obtaining high-molecular compounds of polyvinyl alcohol (PVA) and iodine with the use of low concentrations of aqueous solutions of the polymer when exposed to vapors of crystalline iodine in normal conditions. It was visually recorded that initially colorless aqueous solution of PVA becomes dark blue, then black, and becomes a gel. If in an aqueous solution of PVA potassium iodide (1 – 10 % wt.) is presented, the gel is transformed into a tight jelly, which is accompanied by syneresis and its significant shrinkage (up to 40%). It was studied that the content of iodine in the jellies is due to the initial concentration of potassium iodide in a solution of PVA and reaches significant values. After drying jellies formed film samples of black, containing iodine, which is not actually boils out of them in the process of long-term storage. It was found that the iodine content in jellies and dried samples of PVA in some cases can reach 75% of the masses in terms of dry mass of the polymer. Possible applications of polyvinyl alcohol matrices containing iodine are pharmaceuticals, medicine, veterinary medicine, including transdermal therapy.

Keywords: polyvinyl alcohol, iodine, gel, jelly, pharmaceuticals, medicine.

Введение

В водных растворах ПВС подобно амилозе способен образовывать молекулярное соединение включения с йодом [1]. Было показано, что молекулярное соединение включения, имеющее характерный синий цвет ($\lambda_{\text{max}} = 670 - 680 \text{ нм}$) [2], формируется благодаря закручиванию макромолекул полимера в спираль, что происходит только в присутствии йода [3].

В работе [4] установлено, что синее окрашивание системы водный раствор ПВС – йод (комплекс $\text{I}_2 \cdot \text{KI}$) вызвано исключительно взаимодействием йода с ПВС, причём наличие в растворе трийодид иона I_3^- — необходимое условие формирования устойчивого соединения включения, во многом подобного по своему строению соединению включения амилоза – йод. В результате всестороннего изучения природы взаимодействия водного раствора ПВС с йодом [5 – 8] был сделан вывод о нековалентном характере

такого взаимодействия. Установлено, что полийодидные цепочки йода формируются внутри каналов, образуемых закручивающимися в спираль макромолекулами ПВС.

Сопоставляя результаты спектрофотометрического анализа этой системы с данными, полученными для амилозы, Цвик [9] нашёл, что на одну молекулу I_2 приходится 24 мономерных звена ПВС, что составляет два витка спирали. Предполагается, что из линейной полимерной цепи формируются короткие спиральные участки, которые вначале заполняются йодом, а затем идёт медленный процесс дальнейшей “спирализации” соседних участков макромолекулы, сопровождаемый увеличением интенсивности синей окраски раствора.

Подтверждение спиральной конформации макромолекул ПВС в соединении включения с йодом было получено и методом спектроскопии комбинационного рассеяния их водных растворов [10, 11]. Из анализа спектров следует, что йод располагается в каналах спиральных макромолекул ПВС в виде линейной полийодидной цепи, состоящей из “триад”-ионов I_3^- [12]. В то же время расположение катионов калия относительно таких спиральных структур, так же как и молекул воды, специально не обсуждается. Высокомолекулярное соединение включения ПВС с йодом, окрашенное в интенсивный синий цвет, в водном растворе можно получить лишь при использовании хорошо омыленного поливинилацетата (ПВА). Частично омыленный ПВА образует с $I_2 \cdot KI$ комплекс красно-фиолетового цвета, в котором каждая ацетатная группа координируется с одним атомом йода, то есть молярный состав комплекса стехиометричен и равен отношению 1:1. Это комплексное соединение нельзя таким образом отнести к соединениям включения. Максимум поглощения его наблюдается при 488 нм [13].

Как показано в работе [14], йод, включённый в макромолекулу полимеров, обнаруживает высокий антимикробный эффект.

В фармацевтическом аспекте йод широко используется в медицине и ветеринарии и является сам по себе уникальным лекарственным веществом, хотя в чистом виде он практически не применяется [15, 16]. Йод определяет высокую биологическую активность и разностороннее действие лекарственных препаратов на его основе. Одним из таких препаратов является йодиол, представляющий собой водный раствор тёмно-синего цвета, содержащий 0,1 % йода, 0,3 % йодистого калия и 0,9 % поливинилового спирта. Препарат является хорошим антисептиком, нетоксичен, недорог и очень устойчив при длительном хранении. Носитель йода в йодиоле —

водорастворимый ПВС с малым содержанием ацетатных групп, который замедляет выделение йода из раствора, продлевает время его взаимодействия с тканями организма, а также уменьшает раздражающее действие [17–19].

Не только жидкофазные, но и гелеобразные, и твёрдофазные системы ПВС – йод могут представлять интерес как антисептические лекарственные системы, и как системы хранения (капсулирования) йода на молекулярном уровне. Однако такие системы в настоящее время исследованы недостаточно.

Цель работы — исследование кинетики формирования йодсодержащих наноструктурированных гелей, студней и твердых пленок из насыщаемых парами кристаллического йода водных растворов ПВС.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали 5%-ный водный раствор ПВС марки 48/20 немецкого производства (SERVA, Feinbiochemica · Heidelberg), содержащего менее 2 % остаточных ацетатных групп ($MM \sim 90000$), йод кристаллический по ГОСТ 4159–79 марки Ч, калий йодистый по ГОСТ 4232–74, тиосульфат натрия кристаллический ГОСТ 244–76.

Методика насыщения водных растворов ПВС йодом заключалась в следующем.

В стеклянную ёмкость 1 с притёртой крышкой на стеклянной подставке 3 устанавливали горизонтальную стеклянную или полимерную форму 4 с заданным количеством 5%-ного водного раствора ПВС 5, который в ряде экспериментов содержал добавки йодида калия (рис. 1). На дно ёмкости равномерно по окружности помещали частицы кристаллического йода 6, после чего ёмкость герметично закрывали крышкой 2. Использовали также стеклянную ёмкость большего диаметра и тогда в нее устанавливали по кругу несколько одинаковых форм с растворами, что

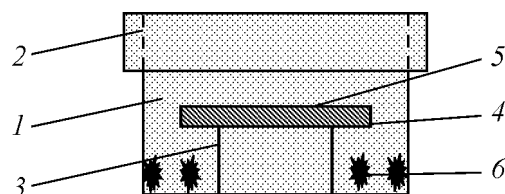


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной ячейки. 1 — стеклянная ёмкость; 2 — стеклянная крышка; 3 — стеклянная подставка; 4 — круглая стеклянная или полимерная форма; 5 — налитый в форму водный раствор ПВС; 6 — частицы кристаллического йода, помещённые на дно стеклянной ёмкости.

ускоряло проведение экспериментальных исследований. Экспозицию форм с растворами ПВС в атмосфере возгоняемого йода проводили при комнатной температуре непрерывно в течение нескольких суток.

С целью определения количества йода, содержащегося в различных образцах на основе ПВС, использовали йодометрическое титрование, для чего сначала экстрагировали йод из образцов в водные растворы 2%-ного йодида калия и затем осуществляли их титрование 0,1 н раствором тиосульфата натрия.

Для получения плёночных образцов из водных растворов ПВС использовали метод полива на стеклянные или полимерные подложки с последующей сушкой при комнатной температуре до постоянной массы.

Все экспериментальные данные получали на не менее чем пяти образцах, при этом отклонение измеряемых величин от их среднего значения составляло не более $\pm 10\%$.

Результаты и их обсуждение

Одним из способов получения высокомолекулярного соединения включения ПВС-йод, максимально насыщенного йодом, является способ непосредственной диффузии паров молекулярного йода в водный раствор ПВС, находящийся в замкнутом пространстве, в парах свободно испаряющегося кристаллического йода. Именно в этом случае, по-видимому, создаются оптимальные условия для получения со временем в водных растворах ПВС равновесных структур, формирующихся в объёме раствора полимера, при неограниченной диффузии в него паров йода. Разумеется, этот процесс является не столь быстрым, как в случае прямого смешивания водного раствора ПВС с комплексом $I_2 \cdot KI$ [7, 9]. Однако диффузионный способ получения соединения ПВС с йодом даёт возможность не только получать равновесные высококонцентрированные йодсодержащие полимерные системы, но и непосредственно наблюдать визуально во времени процесс возникновения окрашенного соединения включения ПВС с йодом и последующие этапы трансформирования этой жидкофазной системы.

Визуальные наблюдения показывают, что возгонка йода и диффузия паров йода в раствор ПВС сопровождается изменением цвета первоначально бесцветного водного раствора ПВС, проходящего с особой интенсивностью в присутствии в растворе йодида калия. Изменение цвета 5%-ного водного раствора ПВС, содержащего 2 % йодида калия,

происходит интенсивно и через час жидкость приобретает тёмно-синий цвет, затем она становится тёмной и непрозрачной, тогда как в отсутствие KI изменение цвета протекает существенно медленнее.

Параллельно с потемнением раствора ПВС, содержащего йодид калия, наблюдается гелеобразование, а в последующем и формирование из геля студня. Студнеобразование, наступающее примерно через сутки после контакта с парами йода, сопровождается синерезисом системы (синерезис — самопроизвольное уменьшение объёма студней или гелей, сопровождающееся отделением жидкости) и усадкой, уплотнением студня с сохранением его формы и образованием жидкой фазы.

Усадка при синерезисе, судя по соотношению площадей форм и сформировавшихся в них студней, во всех случаях составляет $\sim 40\%$.

При отсутствии в водном растворе ПВС йодида калия даже при весьма длительном его пребывании в контакте с парами йода (более 10 суток) формирования студня, сопровождаемого явлением синерезиса, не наблюдали. По-видимому, это можно связать с дефицитом йода в системе из-за весьма незначительной растворимости йода в воде. Продукт взаимодействия ПВС с йодом в водном растворе в этом случае представляет собой тёмную гелеобразную липкую массу.

После завершения процесса синерезиса образцы представляют собой студни чёрного цвета, обладающие высокоэластическими свойствами, упругие на ощупь с характерным и ярко выраженным запахом йода. При прикосновении к ним на коже остаются характерные следы йода [20]. Экспериментальные данные по оценке массы студней, количества отделенной жидкости при синерезисе в процессе их формирования, а также количеству йода, содержащегося в студнях, представлены в таблице.

Для большей наглядности зависимость количества йода в студнях от концентрации йодида калия в растворе ПВС представлена на рис. 2.

Полученные образцы студней через десять суток после начала эксперимента сушили на воздухе при комнатной температуре. Жидкость, выделившуюся при синерезисе, не удаляли, так что весь йодид калия, содержащийся в водном растворе ПВС, оставался в объёме высушенных образцов и частично выделялся на их поверхности. Типичная интегральная кинетическая зависимость десорбции воды и йода из студня, сопровождающаяся уменьшением массы образца, представлена на рис. 3.

Из полученной зависимости следует, что за сутки пребывания на воздухе образцы студней теряют до 80 % начальной массы, что связано с испарением

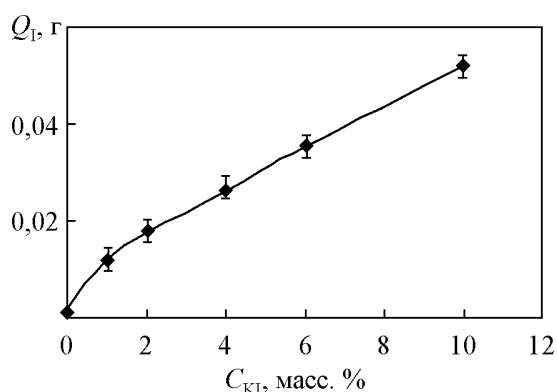


Рис. 2. Зависимость количества йода (Q_I) в студнях на основе ПВС от начальной концентрации йодида калия C_{KI} в водных растворах ПВС. Масса 5 % водных растворов составляла 1 г. Студни формировали в цилиндрических формах из оргстекла диаметром 30 мм, высотой 2 мм при комнатной температуре в парах йода течение 10 суток. Давление насыщенных паров йода при 20°C – 22,4 Па [22].

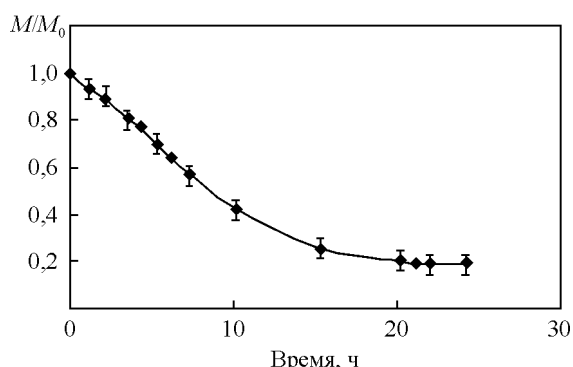


Рис. 3. Интегральная кинетическая кривая изменения массы образцом студня при сушке на воздухе в нормальных условиях (начальная масса образца студня, полученного в парах йода из 5% водного раствора ПВС, содержащего 3% йодида калия – 0,986 г).

йода и оставшейся в образцах воды. В зависимости от объёма и формы образцов студней их высыхание в формах до постоянной массы происходило в течение десятков часов. Если образцы сушить на поверхности стекла, то после сушки и снятия их со

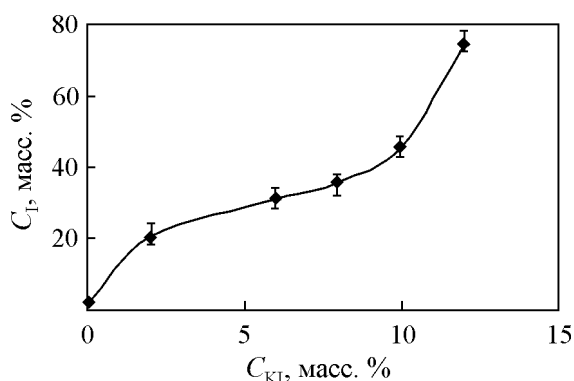


Рис. 4. Зависимость содержания йода (C_I) в твердых пленочных образцах ПВС, полученных после сушки студней на воздухе, от начальной концентрации йодида калия (C_{KI}) в водном растворе ПВС (Экспозиция растворов ПВС в парах йода – 10 суток).

стеклянных подложек они представляют собой темные прочные стеклообразные плёнки.

Характерно, что йодсодержащий образец, полученный в отсутствие йодида калия, прозрачен и имеет тёмно-фиолетовую окраску, тогда как образец, полученный после высыхания студней, имеет чёрный цвет.

Гравиметрическое определение количества йода в высушенных студнях, полученных из водных растворов ПВС с различной концентрацией йодида калия, позволило получить зависимость содержания в них йода от начальной концентрации йодида калия, представленную на рис. 4.

Зависимость имеет вид восходящей кривой с перегибом при концентрации KI в исходных образцах 4–7 масс. %. Такой вид кривой, по-видимому, связан с увеличивающимся содержанием йодида калия в исходном растворе ПВС. Наблюдали, как по мере увеличения содержания йодида калия в составе водного раствора ПВС, после формирования из него студня и последующей сушки, на поверхности сухого образца появлялся матовый налёт, который наиболее заметен для образцов, полученных из растворов с концентрацией KI более 4–5 масс. %. При микроско-

Таблица

Параметры, характеризующие образование студней из водных растворов ПВС с различным содержанием в них йодида калия (экспозиция в парах йода – 10 суток)

Параметры	Концентрация йодида калия в 5% водном растворе ПВС, масс. %					
	0	1	2	4	6	10
Масса студня, г	—	0,522	0,526	0,529	0,533	0,592
Количество отделившейся жидкости, мл	0	0,23 – 0,27	0,33 – 0,38	0,38 – 0,42	0,42 – 0,45	0,5 – 0,54
Количество йода в студнях по отношению к сухой массе полимера, г/г	0,028 – 0,032	0,21 – 0,24	0,34 – 0,38	0,45 – 0,48	0,63 – 0,67	0,93 – 0,97

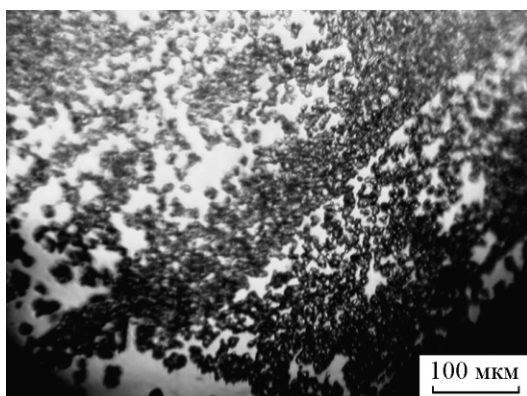


Рис. 5. Кристаллы йодида калия на поверхности плёночных образцов, высушенных студней на основе ПВС.

пическом исследовании этот налёт выглядит как совокупность тёмноокрашенных кристаллов на поверхности высушенных образцов (рис. 5). Эти кристаллы не что иное как кристаллы йодида калия, сорбировавшие йод.

То обстоятельство, что кристаллы йодида калия сорбируют испаряющийся из студня йод, несколько осложняет точную гравиметрическую оценку количества йода, содержащегося непосредственно в объёме высушенных образцов ПВС.

Периодическое взвешивание высушенных плёночных образцов показывает, что уменьшение их массы во время хранения, связанное с испарением содержащегося в них йода, является весьма незначительным. Так, наблюдения за образцом, содержащем до 20 масс. % йода, показали, что за месяц его хранения в нормальных условиях уменьшение массы йода составило примерно 5% от его исходного количества. В последующий период хранения в течение полугода масса образца практически не изменялась, а наблюдали лишь незначительные колебания массы, связанные, по-видимому, с изменениями влажности атмосферного воздуха.

Представляется правомерной следующая структурно-кинетическая схема описанного процесса. При диффузии молекул йода из паровой фазы в водный раствор ПВС, содержащий йодид калия, постепенно формируется спиральная структура супрамолекулярного соединения включения макромолекул ПВС с йодом типа “хозяин – гость”. Взаимодействие йода с йодидом калия в водном растворе: $I_2 + KI \rightarrow I_3^- + K^+$ приводит к образованию трийодионов. При этом вначале возникают короткие спиральные участки макромолекул ПВС, заполняющиеся йодом, а затем идёт медленный процесс “спирализации” соседних участков макромолекул [9]. Йод располагается в

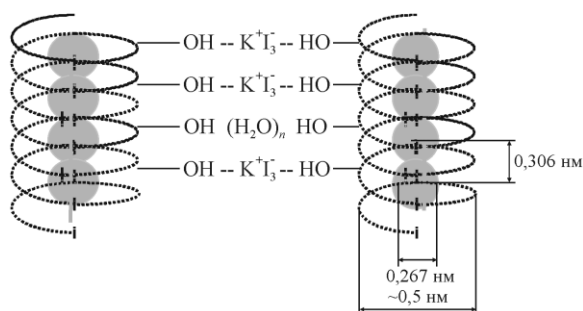


Рис. 6. Схема структуры студнеобразного комплекса ПВС – KI – I_2 , образующегося за счет внедрения трийодид-иона между спиралями ПВС, каналы которых заполнены полийодидными цепями.

каналах спирализующихся в его присутствии макромолекул ПВС диаметром $\sim 0,5$ нм в виде полийодидных цепей. Находясь в канальной полости спиральной макромолекулы ПВС, атомы йода испытывают сильное влияние со стороны своего окружения (ОН-групп), в результате чего увеличивается длина связи I – I до 0,306 нм (в молекуле йода длина связи — 0,267 нм) [21]. Этот этап образования соединения включения ПВС с йодом сопровождается вначале появлением тёмно-синей окраски жидкофазной системы, а в дальнейшем приводит к формированию тёмного геля.

Следует отметить, что ионы I_3^- в растворе ПВС могут образовываться и в отсутствие йодида калия в результате реакции I_2 с водой: $I_2 + H_2O \rightarrow [H^+ + I^-] + HIO$ и далее: $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$. Однако эта реакция в силу малой растворимости йода в воде протекает очень медленно [4, 23]. По-видимому, именно поэтому формирование окрашенного в синий цвет соединения включения в отсутствие в составе раствора ПВС йодида калия протекает так же медленно и заканчивается образованием тёмно-окрашенного геля примерно через 3 суток.

В присутствии же в растворе ПВС йодида калия в дальнейшем наблюдается необратимое структурирование геля, поскольку этот процесс сопровождается синерезисом и фиксируемой визуально усадкой образующегося студня ПВС, что характерно для студней так называемого второго типа, характеризующихся отчетливо выраженным двухфазным состоянием [24]. Йод выступает в данном случае в роли “сшивающего” агента, соединяющего спиральные макромолекулы ПВС и формирующего таким образом непрерывный каркас. По-видимому, молекулы трийодида не только располагаются внутри спирали ПВС, но и за счет водородных связей с группами ОН ПВС связывают с внешней стороны сформировавшиеся спиральные макромолекулы ПВС между

собой, формируя тем самым уплотнённую трёхмерную структурную сетку, в которой часть молекул воды оказывается лишней. Процесс формирования студня на этом этапе структурирования жидкофазной системы, сопровождаемый синерезисом, свидетельствует о переходе ранее сформировавшегося соединения включения в виде геля в новое термодинамически более устойчивое студнеобразное состояние [25], принципиальная предполагаемая структура которого показана на рис. 6. Молекулы воды, находящиеся внутри сформировавшейся макромолекулярной сетки ПВС, по-видимому, принимают участие в образовании сольватированного комплексного аниона по схеме: $I_3^- + nH_2O \leftrightarrow [I_3 \cdot (H_2O)_n]^-$ [26].

Заключение

Образование и последующее структурирование комплекса ПВС – KI – I₂ в условиях неограниченного поступления йода в водные растворы ПВС с йодидом калия завершается формированием студня, который затем может быть высушен до состояния темной твердой пленки, содержащей йод. Йод в студнях может длительное время удерживаться при условии их хранения в герметичной упаковке, а в твердых пленках ПВС он оказывается стабильно закапсулированным в течение длительного периода времени без применения каких-либо специальных мер. Наблюдаемый эффект связан, очевидно, со структурирующим влиянием избыточного количества ионов трийодида калия, которые за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил “сшивают” между собой спиральные молекулы комплекса ПВС – KI – I₂. Полученные пленки и студни можно рассматривать как стабильные наноструктурированные “депо” квазисвязанного активного йода.

Среди потенциальных областей применения поливинилспиртовых матриц, содержащих йод, наиболее перспективными являются фармацевтика, медицина, ветеринария, в том числе и создание трансдермальных терапевтических средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-03-00018а.

Литература

1. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев.: Наукова думка, 1982, 192 с.
2. West C. D., Structure – optical studies. II. Aqueous dispersion of polyvinylborate – iodine and its heat of formation. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, no. 1, p. 219 – 220.

3. Bolevski K., Uchman G. Termodynamike tworzenia sie polaczen 1, klatratowych jodu z amyloz i poli (alkoholem winylowym). Pr. Komis. Farm. PTPN, 1970, V. 8, S. 17 – 25.
4. Година Д. А., Фаерман Г. П., Спектры поглощения водных растворов йодполивинилбората. Журн. общ. химии, 1967, т. 37, № 4, с. 945 – 949.
5. Мохнач В. О., Зуева И. П., Спектрофотометрическое исследование водных растворов йодполивинилбората. Докл. АН СССР, 1964, вып. 155, № 4, с. 846 – 848.
6. Мохнач В.О., Зуева И.П. Спектрофотометрическое исследование водных растворов йодполивинилового спирта. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 4, с. 832 – 835.
7. Zwick M. M. Poly (vinylalcohol) – iodine complex. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, no. 7, p. 2393 – 2424.
8. Гликман С. А., Ушаков С. Н., Корчагина Е. П., Лаврентьева Е. Н., О некоторых свойствах гелей йодполивинилового спирта. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 2, с. 372 – 374.
9. Zwick M. M. The blue complex of iodine with poly (vinylalcohol) and amylase. J. Polym. Sci. A-1, 1966, v. 4, no. 6, p. 1642 – 1644.
10. Inagaki F., Harada I., Shimanouchi T., Tasumi M. Resonance Raman spectrum of the poly(vinylalcohol) – iodine complex. In: Adventure Raman spectroscopy.; Proc. 3rd Intern. Conf. (Reims, 1972). London, 1973, v. 1, p. 370 – 378.
11. Inagaki F., Harada I., Shimanouchi T., Tasumi M. The Resonance Raman spectrum of the poly(vinylalcohol) – iodine complex. Bull. Chem., Soc.Jap., 1972, v. 45, no. 11, p. 3384 – 3388.
12. Tasumi Mitsuo. Resonance Raman spectrum of the starch – iodine complex. Chem. Lett., 1971, no. 1, p. 75 – 78.
13. Hayashi Sadao, Takama Michihiro, Kaneko Ichiro, Hojo Nobumasa. The formation of coloured complex of partially saponified poly(vinylacetate) with iodine in the presence of potassium iodine. Makromol. Chem., 1975, v. 176, no. 11, p. 3221 – 3230.
14. Мохнач В.О. Соединения йода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства. М.- Л.: Изд-во АН СССР, 1962, 178 с.
15. Краткая медицинская энциклопедия, Издание второе, М.: Советская энциклопедия, 1989, т. 1, 624 с.
16. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Пособие для врачей. Изд-во Новая волна, 2008, 1206 с.
17. Мохнач В.О. Теоретические основы биологического действия галоидных соединений. Л.: Наука, 1968, 298 с.
18. Монах В.О. Йод и проблемы жизни. Л.: Наука, 1974, 254 с.
19. Кучерук Н.Х. Применение йодиола при лечении животных и птицы. Ветеринария, 1994, № 5, с.17 – 19.
20. Божко Н.Н., Столяров В.П., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г. Наноструктурное капсулирование йода в поливинилом спирте. Тезисы 24 Симпозиума по реологии. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева, 2008, с. 28.

21. Яковишин Л.А. Избранные главы биоорганической химии. Севастополь: Стрижак-пресс, 2006, 196 с.
22. Дриц М.Е. Свойства элементов: Справочник. М.: Металлургия, 1985, 672 с.
23. Агафонов А.В., Взаимосвязь структурных и термодинамических характеристик комплексов йод-амилоза в растворах. Химия и химическая технология. 2004, т. 47, вып. 9, с. 32 – 34.
24. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974, 255с.
25. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии, 2 изд., М.: Химия, 1975, 481с.
26. Офицеров Е.Н., Михеева Л.А. Комплексообразование в макромолекулах. Часть I. Комплексы пектина амаранта с хитозаном и йодом. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, 2000, т. 1, № 3, с. 75 – 80.

Божко Николай Николаевич — Московский государственный университет печати (МГУП), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области технологии получения и переработки полимерных материалов, физической химии полимеров и их поверхностном модифицировании в низкотемпературной плазме. E-mail: nnbozhko@mail.ru.

Столяров Виктор Петрович — 27 Научный центр Министерства обороны РФ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области фторирования эластомеров, модификации, морфологии и физико-механических свойства полимеров.

Баранов Николай Никитович — 27 Научный центр Министерства обороны РФ, научный сотрудник. Специалист в области свойств и структур полимеров, комплексных соединений, аналитической химии.

Баблюк Евгений Борисович — Московский государственный университет печати (МГУП), доктор технических наук, заведующий кафедрой. Специалист в области полимерных и композиционных наноматериалы, объемной и поверхностной модификации, структуры и свойства полимеров. E-mail: bubliukevgen@mtu-net.ru.

Назаров Виктор Геннадьевич — Московский государственный университет печати (МГУП), доктор технических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией. Специалист в области полимерных и композиционных наноматериалов, объемной и поверхностной модификации, структуры и свойств полимеров. E-mail: nazarov2@mtu-net.ru.