

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТРИКСОВ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2022 г. Е. В. Ястремский^{1,2}, Т. Д. Пацаев¹, А. А. Михуткин¹, Р. В. Шариков¹,
Р. А. Камышинский^{1,2}, К. И. Луканина¹, Н. А. Шарикова¹, Т. Е. Григорьев¹, А. Л. Васильев^{1,2,*}

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

² *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия*

**E-mail: a.vasiliev56@gmail.com*

Поступила в редакцию 14.10.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 26.10.2021 г.

Исследовано влияние обработки плазмой на изменение шероховатости и гидрофильности поверхности полимерных материалов, используемых в качестве биоразлагаемых матриксов – пленок, губок и нетканых волокнистых полотен из полилактида. Для количественной оценки изменений использовано два метода: трехмерная реконструкция поверхности матриксов по данным растровой электронной микроскопии и метод измерения физической адсорбции (БЭТ). По результатам экспериментов установлено, что плазменная обработка формирует нано- и микровпадины на поверхности образцов и увеличивает ее гидрофильность, при этом рельефом поверхности можно управлять, меняя длительность обработки. Показано, что обработка плазмой является эффективным способом контролируемого увеличения шероховатости полимерных материалов, позволяющим улучшить процессы адгезии и пролиферации клеток.

DOI: 10.31857/S0023476122030249

ВВЕДЕНИЕ

Разработка биоразлагаемых искусственных внеклеточных матриксов из полимерных материалов представляет собой одно из активно растущих направлений заместительной и регенеративной медицины. Искусственный матрикс, вживленный в тело в месте повреждения, обрастает клетками, которые, пролиферируя и дифференцируясь, формируют ткань, в то время как сам искусственный матрикс деградирует и заменяется на естественный [1].

Согласно [2–4] морфология внеклеточных матриксов важна для роста и развития клеток и последующего формирования ткани. Клетки взаимодействуют с поверхностью внеклеточного матрикса, который осуществляет поддерживающую функцию, причем микроструктура этой поверхности может существенно влиять на характер такого взаимодействия. Матрикс с микро- и наношероховатостями могут увеличивать способность клеток к дифференциации, при этом по сравнению с более гладкими матриксами адгезия клеток и их рост улучшаются [2, 5]. Клетки более активно пролиферируют и развиваются, тогда как на гладких поверхностях замечено отставание в развитии (например, нейронные клетки имеют округлую форму и слаборазвитую ветвистость на

гладких матриксах) [2, 5–8]. Распространенный метод изменения морфологии поверхности, оставляющий общие свойства материала без изменений, – плазменная обработка, в результате которой соединения на поверхности претерпевают физико-химические изменения [9, 10]. Такие изменения поверхности формируют развитый рельеф, а также приводят к увеличению ее гидрофильности – все это способствует улучшению адгезии и пролиферации клеток [11–18], улучшению биосовместимости искусственных матриксов [7, 8]. Например, в [19] представлены данные о том, что модификация полимерных поверхностей холодной плазмой улучшает процесс пролиферации фибробластов и клеток эндотелия.

Основой искусственного внеклеточного матрикса могут быть различные полимерные материалы – пленки, губки и нетканые волокнистые материалы. Для варьирования микроструктуры их поверхности в настоящей работе предлагается способ изменения шероховатости путем плазменной обработки, который может быть количественно описан с помощью метода восстановления 3D-микроструктуры поверхности по изображениям, полученным с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и методом тематического описания физической адсорбции –

БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер [20]). Кроме этого, методом РЭМ в условиях естественной среды (ЕРЭМ) исследована смачиваемость поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения образцов с различной морфологией использовали полилактид (ПЛА) марки 4032D (NatureWorks, США). В качестве растворителей использовали диоксан (ЧДА, “Компонент-Реактив”), хлороформ и этиловый спирт (ХЧ, “Компонент-Реактив”).

Пленки были получены горячим прессованием полимерных гранул при температуре 190°C и давлении 7 МПа. Контроль аморфного состояния полимерной матрицы обеспечивали посредством ускоренного водяного охлаждения образцов при комнатной температуре. Толщина пленок варьировалась в пределах 70 ± 5 мкм. Характерный геометрический размер пленки – 50×50 мм.

Для получения пористых материалов на основе ПЛА полимер растворяли в 1,4-диоксане при постоянном перемешивании в магнитной мешалке в течение 24 ч. Концентрация раствора составила 3 мас. %. Затем раствор замораживали при температуре -22°C в холодильнике и перемешивали дважды в процессе заморозки для равномерного распределения кристаллов растворителя. После этого образцы лиофилизировали в течение 48 ч на установке Alpha 2-4LSC (Martin Christ, Германия). Диаметр шайбы составлял 25 ± 1 мм при высоте 3 ± 1 мм.

Нетканые материалы получали методом электроформования из раствора ПЛА (9 мас. %) в смеси растворителей: хлороформа и этилового спирта (90 : 10). Электроформование проводили на установке, разработанной в НИЦ “Курчатовский институт”, при комнатной температуре и следующих технологических параметрах: прикладываемое напряжение 12 ± 1 кВ, расстояние между капилляром и осадительным электродом 25 ± 1 см, объемный расход полимерного раствора 5 мл/ч. Характерный геометрический размер нетканого волокнистого материала – 50×50 мм при толщине 550 ± 50 мкм.

Все образцы были подвергнуты плазменной обработке с одной из сторон в установке PELCO easiGlow (Ted Pella, США) при токе 20 мА в течение 30 или 60 мин. Для РЭМ-исследований образцы, включая контрольные (без обработки плазмой), закрепляли на углеродном скотче, затем для улучшения качества изображений проводили напыление на них золота в течение 30 с в установке SPI Sputter Coater (SPI Supplies, США).

Изображения получены в РЭМ Versa 3D Dual-Beam (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе пучка электронов 130 пА для пленок; 5 кВ, 27 пА для волокон и губок.

Для численной оценки параметров рельефа по высоте и реальной площади объектов использовали метод 3D-реконструкции поверхности. Подробное описание метода 3D-реконструкции поверхности в РЭМ представлено в [21]. Метод заключается в регистрации пар изображений (стереопары) при эуцентрическом наклоне образца, т.е. наклоне с минимальным движением по оси, параллельной пучку электронов, на углы, составляющие $\pm 10^\circ$ в эксперименте восстановления поверхности пленок. Обработку изображений, 3D-реконструкцию поверхности и численный анализ проводили с помощью программного обеспечения MeX (Bruker Alicona, Австрия).

По 3D-моделям вычисляли следующие параметры: отношение реальной площади поверхности рельефа к площади проекции области R_s , необходимое для определения увеличения реальной площади поверхности при ее модификации плазмой, а также параметры, характеризующие разброс по высоте рельефа поверхности, т.е. шероховатость. Были определены среднее квадратичное отклонение Sq и наибольшая высота неровностей Sz , т.е. расстояние от самой низкой точки поверхности до самой высокой. Измерения отклонения высоты и глубины проводили от базовой плоскости, наиболее точно аппроксимирующей поверхность.

Измерения удельной площади поверхности методом БЭТ проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, США) по результатам обработки изотермы адсорбции паров криптона при температуре 77 К в интервале относительных давлений p/p_0 от 0.05 до 0.3. Перед каждым измерением проводили дегазацию образца при температуре 50°C в течение 16 ч в условиях высокого вакуума. Пленки разрезали на кусочки размером 5×5 мм, вклад образовавшихся торцов в удельную площадь составил $\sim 1\%$.

При помощи ЕРЭМ получены изображения ПЛА-пленок (образцы до и после обработки плазмой) во время конденсации капель воды. Изображения получены без напыления золота. Для этого в ЕРЭМ выбирали значение целевой влажности 100% при фиксированной температуре 10°C . Регулировка изменения давления в камере ЕРЭМ приводила к оседанию капель воды на поверхности пленок. Серии изображений получены при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе 93 пА с шагом в одну минуту в течение 7 мин с начала повышения влажности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ-изображения образцов пленок, губок и нетканых волокнистых полотен до и после обработки плазмой в течение 30 и 60 мин, полученные

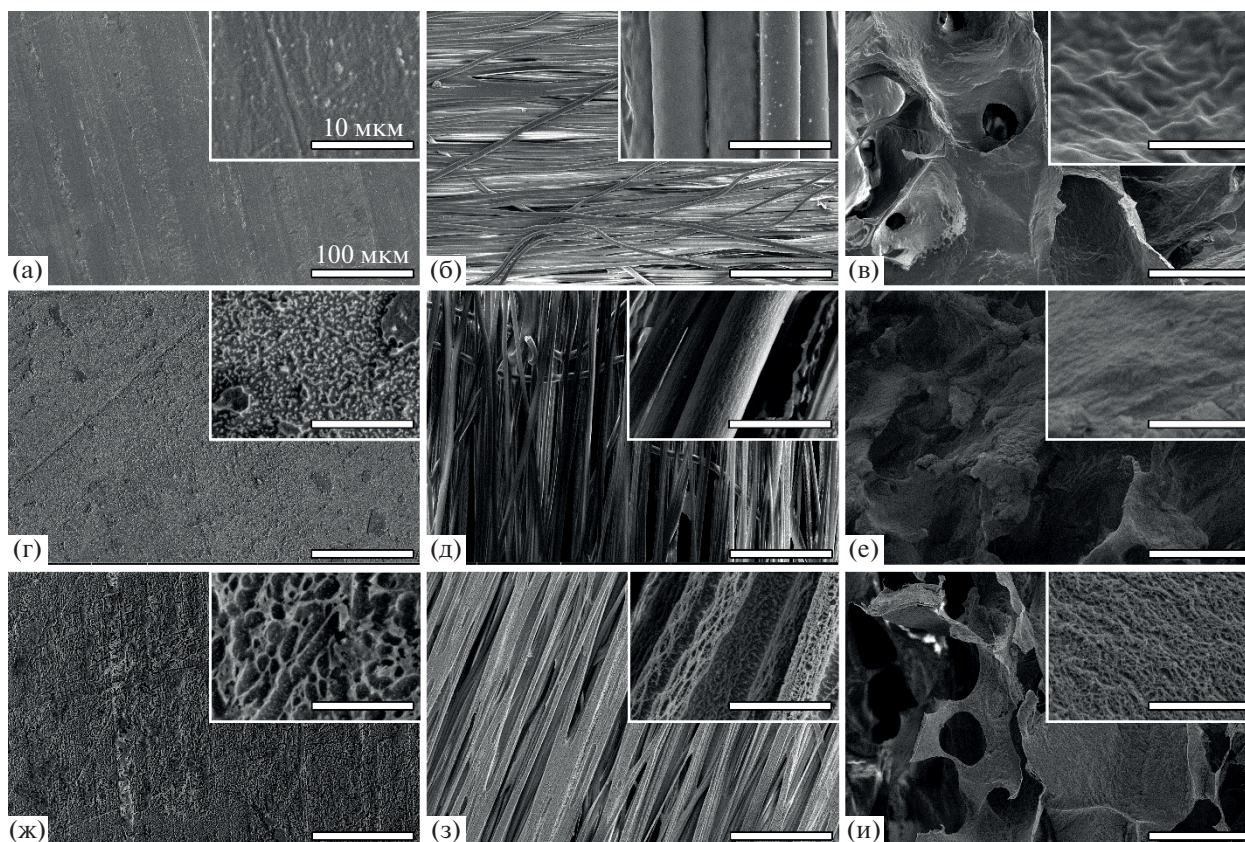


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов матриксов (на вставках – увеличенные фрагменты изображений): а, б, в – исходные образцы – пленка, нетканый волокнистый материал и губка соответственно; г, д, е – те же образцы после обработки плазмой в течение 30 мин; ж, з, и – те же образцы после обработки плазмой в течение 60 мин. Масштабные метки одинаковы для всех изображений.

с помощью регистрации вторичных электронов, представлены на рис. 1. У всех обработанных образцов можно наблюдать значительные изменения шероховатости поверхностей. Наиболее отчетливо изменения морфологии поверхности проявляются в пленках, обработанных плазмой как в течение 30, так и 60 мин. Это связано с тем, что обработка плазмой является поверхностным методом, наиболее эффективным именно для обработки пленок, в то время как воздействие плазмы на внутренние поверхности губчатых и нетканых волокнистых материалов слабее. На гладких поверхностях пленочных матриксов адгезия клеток минимальна [22], поэтому увеличение шероховатости пленок может значительно усилить процессы адгезии и пролиферации клеток. В губках увеличение шероховатости проявляется значительно слабее вследствие экранировки пор стенками губки.

Результаты 3D-реконструкции поверхности пленок до и после обработки плазмой в течение 30 и 60 мин представлены на рис. 2. В представленных моделях изменение цвета соответствует высоте рельефа относительно базовой плоскости

(шкалы на соответствующих рисунках). В процессе исследований поверхности пленок выявлено, что высота рельефа и площадь поверхности неоднородны в различных областях, особенно в образцах, обработанных плазмой. Так, на поверхности пленки, обработанной плазмой в течение 60 мин, встречаются области как с более, так и с менее развитым рельефом (рис. 2в), что приводит к заметному разбросу величин площади рельефа. Для оценки разброса величин площади поверхности пленок исследуемую область разбивали на участки размером 10×10 мкм и в каждом участке определяли значение параметра R_s . Полученные таким образом значения позволяют представить разброс величин площади поверхности в зависимости от длительности обработки образцов плазмой. Как и предполагалось, наиболее однородна необработанная плазмой пленка, степень разброса величин площади поверхности увеличивается со временем обработки. Результаты подсчета параметров площади и рельефа (шероховатости) поверхности для оригинальных и модифицированных плазмой в течение 30 и 60 мин пленок представлены в табл. 1 и на рис. 3.

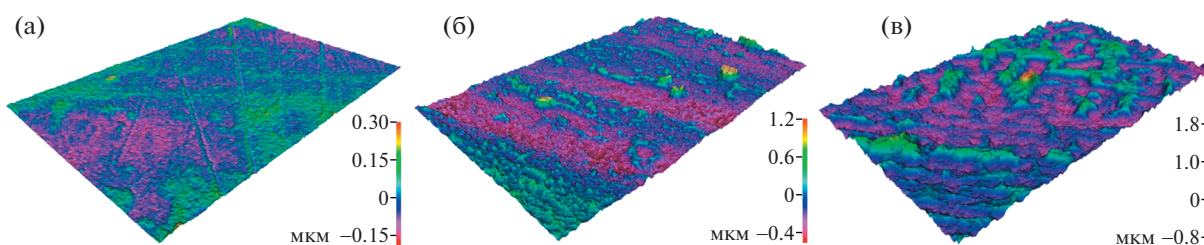


Рис. 2. 3D-модели поверхностей образцов пленок: необработанной (а) и после обработки плазмой в течение 30 (б) и 60 мин (в).

Отметим, что оценка параметров рельефа необработанных плазмой образцов методом восстановления 3D-микроструктуры поверхности по изображениям РЭМ бывает затруднена. Это связано с необходимостью привязки изображений к каким-либо особенностям поверхности. У необработанных плазмой пленок и в меньшей степени волокон таких особенностей или мало, или нет вообще. В результате могут появляться артефакты, приводящие к искаженному, чаще увеличенному по высоте представлению рельефа [23–25]. Метод создания текстуры нанесением золотой пленки с последующим отжигом, использованный в [25], неприменим для исследуемых в настоящей работе полимерных образцов, чувствительных к температурному нагреву. Из-за такого эффекта приходилось выбирать участки необработанного плазмой образца с какими-нибудь особенностями – неровностями или загрязнениями. При модификации образцов плазмой создается достаточно развитый рельеф, позволяющий легко сделать привязку двух изображений друг к другу и реконструировать поверхность с высокой точностью. В то же время наличие на поверхностях глубоких узких бороздок может приводить к некорректным результатам из-за перекрытия электронного пучка краями этого

углубления при выбранном угле получения изображения. В результате значение глубины окажется заниженным. Такой эффект проявлялся на 3D-реконструкциях модифицированных плазмой поверхностей волокон, у которых углубления такой морфологии встречались достаточно часто. Поэтому здесь не приводим результаты 3D-реконструкции поверхности нетканых волокнистых матриксов и губок. В то же время локально поверхность губок и до определенной степени нетканых волокнистых материалов можно считать эквивалентной поверхности пленок, за исключением случая, когда существует упомянутый эффект экранирования из-за высокой нерегулярности пористой структуры.

Оценка изменения численных параметров шероховатости в пленках (рис. 3, табл. 1) однозначно свидетельствует о том, что при обработке плазмой степень шероховатости увеличивается. Так, по данным 3D-реконструкции площадь поверхности пленки уже после 30 мин обработки может увеличиться на 20%, а после 60 мин – приблизительно на 35–40%. В несколько раз возрастают размеры неровностей, причем при возрастании времени обработки размеры неровностей продолжают существенно расти.

Таблица 1. Параметры площади и рельефа (шероховатости) поверхности оригинальной и обработанной плазмой в течение 30 и 60 мин пленок по данным 3D-реконструкции стерео-РЭМ

Параметры	Значения		
	Оригинальная пленка	Обработанная плазмой пленка (30 мин)	Обработанная плазмой пленка (60 мин)
R_S Отношение реальной площади поверхности рельефа к площади проекции области	1.07 ± 0.01	1.23 ± 0.03	1.38 ± 0.06
S_q , нм Среднее квадратичное отклонение от базовой плоскости	53	202	381
S_z , мкм Наибольшая высота неровностей	0.54	1.83	2.80

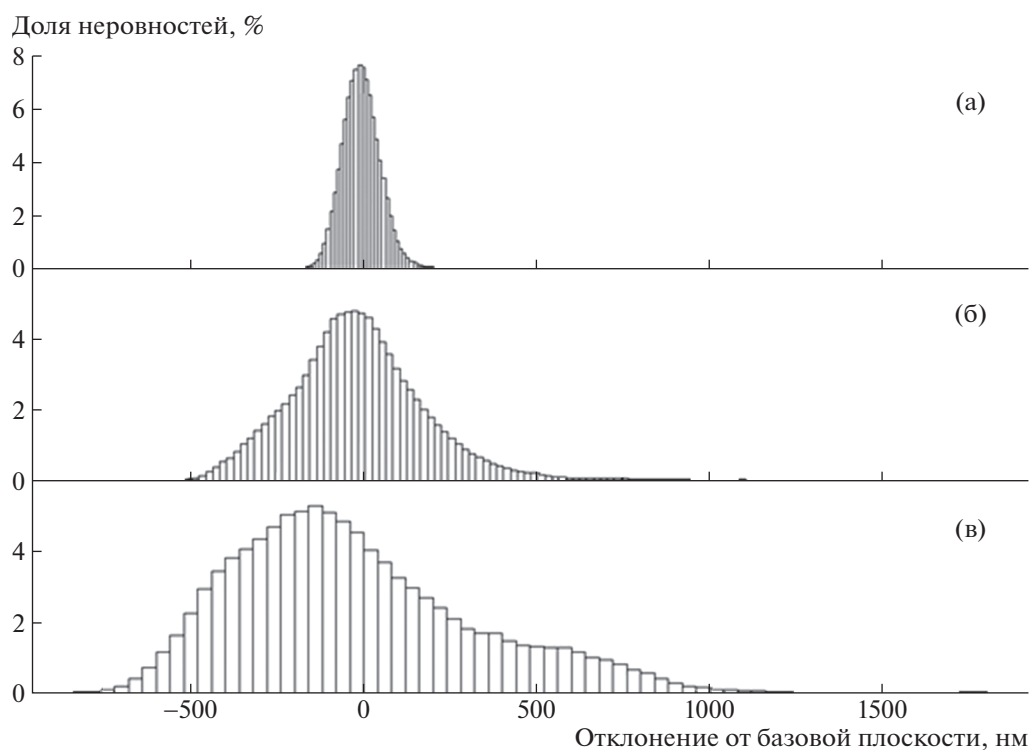


Рис. 3. Гистограммы распределения высот области поверхности пленок: оригинальной (а) и модифицированных плазмой в течение 30 (б) и 60 мин (в).

Результаты оценки изменений морфологии поверхности образцов после обработки их плазмой подтверждаются данными измерений удельной площади поверхности методом БЭТ. Обработка пленки плазмой в течение 60 мин (с одной стороны) приводит к увеличению удельной площади поверхности почти в 1.5 раза – с 0.065 до 0.100 м²/г. Ошибка измерений была оценена как разброс измерений нескольких образцов и составила 8%.

Если предположить, что удельная поверхность одной стороны пленки до воздействия плазмой была равна a/m , где a – площадь одной плоской поверхности образца, m – масса образца, то, пренебрегая торцами образца (толщина пленки 70 мкм при размере 5×5 см, пленка разрезалась на 100 частей), общая удельная поверхность составляет $2a/m = 0.065$ м²/г.

После обработки одной стороны пленки плазмой удельная площадь всей поверхности образца составляет – $(a + b)/m = 0.1$ м²/г, где b – площадь обработанной плазмой поверхности образца. Изменениями массы можно пренебречь.

Отношение удельных площадей поверхностей обработанного (с одной стороны пленки) и необработанного образца составляет

$$(a + b)/m - 2a/m = 0.1 - 0.065,$$

а отношение площадей обработанной и необработанной плазмой поверхностей

$$b/a = 0.2/0.065 - 1 \approx 2.$$

Этот результат оценки площади поверхности превышает оценку, полученную по результатам 3D-реконструкции поверхности. Следовательно, расхождение может быть связано с присутствием нанопор на поверхности пленки, обработанной плазмой, которые не разрешаются в РЭМ при выбранных условиях его работы с полимерными пленками, включающих также напыление тонкого слоя золота. Кроме этого, поверхность относительно глубоких пор с вертикальными стенками может искажаться при реконструкции.

Меньший эффект наблюдается у нетканого волокнистого материала – увеличение площади поверхности после обработки составило 15–20% (с 0.66 до 0.78 м²/г). Это может быть связано с тем, что при обработке плазмой изменение поверхности происходит у части волокон в образце, располагающихся ближе к поверхности. Этот эффект еще сильнее проявляется в образцах губок. Обработка поверхности губчатого материала плазмой не приводила к существенному изменению ее удельной поверхности, так как губка объемнее волокнистого полотна и обладает существенно более развитой поверхностью.

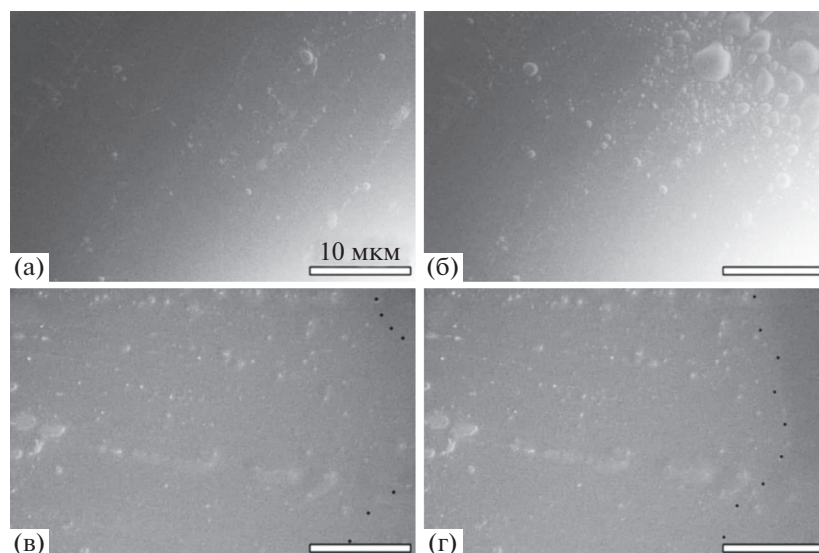


Рис. 4. EPЭМ-изображения процесса конденсации воды на поверхности пленки: а – до обработки плазмой, время осаждения паров воды в EPЭМ 2 мин; б – до обработки плазмой, время осаждения паров воды в EPЭМ 5 мин; в – после 60 мин обработки плазмой, время осаждения паров воды в EPЭМ 2 мин; г – после 60 мин обработки плазмой, время осаждения паров воды в EPЭМ 5 мин. После обработки плазмой капли не наблюдались, однако наблюдались образование и рост слоя воды, который выглядит как темная область в правой части изображений. Граница слоя воды отмечена пунктиром. На всех изображениях масштаб одинаковый.

Результаты РЭМ-исследований показали, что латеральные размеры впадин на поверхности пленки при обработке в течение 30 мин составляют от 0.3 до 2 мкм (рис. 1г), в течение 60 мин – от 0.5 до 15 мкм (рис. 1ж). Такое значительное увеличение длины канавок происходит вследствие объединения в ряд нескольких соседних впадин.

Оценка неровностей поверхности волокон нетканого волокнистого матрикса показала, что при обработке плазмой в течение 30 мин начинают формироваться впадины, латеральные размеры которых составляют от 0.2 до 1 мкм (рис. 1д). Значительные изменения в нетканом волокнистом материале наблюдаются в образцах, обработанных в течение 60 мин (рис. 1з): латеральные размеры впадин от 0.4 до 6 мкм. В процессе обработки материала сеть стенок, образующих впадины на поверхности волокон, фактически напоминает связку волокон меньшего диаметра, тянущихся вдоль первоначального волокна.

Поверхность губок после обработки плазмой в течение 30 мин (рис. 1е) незначительно отличается от необработанной поверхности, появляются только мелкие (по сравнению с необработанными поверхностями) шероховатости с латеральными размерами от 0.2 до 1.5 мкм. После обработки плазмой в течение 60 мин размеры неровностей незначительно увеличиваются, их плотность растет (рис. 1и), латеральные размеры составляют от 0.2 до 3 мкм.

На следующем этапе было исследовано изменение гидрофильности/гидрофобности поверх-

ности пленок в EPЭМ после обработки плазмой. Изображения капель на поверхностях необработанных плазмой пленок свидетельствуют, что при конденсации паров воды в течение 2 мин в камере EPЭМ формируются капли круглой формы размером от 5 до 15 мкм (рис. 4а). Отметим, что для визуализации капель образец приходилось наклонять на угол $\sim 30^\circ$. При продолжении процесса конденсации до 5 мин капли начинали сливаться, увеличиваясь в диаметре до 40 мкм (рис. 4б). Конденсация паров воды на обработанных плазмой поверхностях пленок выглядит иначе. При конденсации паров в течение 2 мин (рис. 4в) в части поверхности пленки у нижнего края наклоненного образца появляется равномерный слой воды. Это свидетельствует о значительном увеличении гидрофильности пленки, так как капли растекаются по поверхности. Из-за малого значения угла смачивания граница слоя воды очень плохо визуализируется. С увеличением времени конденсации до 5 мин можно наблюдать движение слоя воды по поверхности пленки и увеличение площади пленки воды (рис. 4г). Смачиваемость имеет решающее значение для биосовместимости полимерного материала, так как от параметра гидрофильности/гидрофобности зависит активность функциональных белков. Присутствие на поверхности связанных молекул воды влияет на конформацию адгезивных белков в процессе прикрепления клеток к полимерной матрице. При первом контакте молекулы воды образуют слой на поверхности гидрофильного полимера,

который определяет связывание функциональных молекул, например альбуминов [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка полимерных матрицков из полилактида увеличивает шероховатость и гидрофильность поверхности. Особенно сильно этот эффект проявляется в пленках и нетканых волокнистых матриксах. По данным БЭТ площадь пленок после 1 ч обработки может увеличиться в 2 раза, оценки методом 3D-реконструкции поверхности приводят к более скромным результатам: увеличение удельной площади составляет до 40%. По-видимому, разница связана с образованием нанопор, неразличимых методом 3D-реконструкции поверхности по данным РЭМ. Размеры неровностей поверхности пленочного матрикса увеличиваются более чем в 5 раз при обработке плазмой в течение 1 ч. Воздействие плазмы на губки не приводит к существенному увеличению шероховатости, поскольку плазма экранируется верхним слоем материала, а сами губки изначально имеют развитую поверхность. Параметрами модификации поверхности можно управлять, изменяя время воздействия плазмы на образцы. Увеличение шероховатости плазменной обработкой наиболее применимо к пленкам, так как изначально поверхность таких образцов гладкая и плоская, что препятствует адгезии клеток. В дополнение к этому увеличение смачиваемости благотворно скажется на пролиферации клеток. Учитывая проблемы с выживанием и развитием клеточных культур на пленках, данный способ модификации поверхности может существенно улучшить перспективы использования пленочных матрицков для задач тканевой инженерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00321 “Деформационное поведение биоразлагаемых матрицков различного типа при механических нагрузках”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Brien F.J.* // *Mater. Today*. 2011. V. 14. № 3. P. 88. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X)
2. *Chang H.I., Wang Y.* // *Regenerative medicine and tissue engineering – Cells and Biomaterials*. InTechOpen. 2011. <https://doi.org/10.5772/21983>
3. *Narayan D., Venkatraman S.S.* // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2008. V. 87. № 3. P. 710. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31749>
4. *Sunami H., Yokota I., Igarashi Y.* // *Biomater. Sci.* 2014. V. 2. № 3. P. 399. <https://doi.org/10.1039/C3BM60237K>
5. *Khorasani M.T., Mirzadeh H., Irani S.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2008. V. 77. № 3. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.05.013>
6. *Zamani F., Amani-Tehran M., Latifi M. et al.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2013. V. 24. № 6. P. 1551. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4905-6>
7. *Davoodi A., Zadeh H.H., Joupari M.D. et al.* // *AIP Adv.* 2020. P. 10. № 12. P. 125205. <https://doi.org/10.1063/5.0022306>
8. *de Valence S., Tille J.-C., Chaabane C. et al.* // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2013. V. 85. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.06.012>
9. *Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P. et al.* // *Mater. Sci. Eng. R: Reports*. 2002. V. 36. № 5–6. P. 143. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00004-9)
10. *Ozcan C., Zorlutuna P., Hasirci V. et al.* // *Macromolecular symposia*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag. 2008. V. 269. № 1. P. 128. <https://doi.org/10.1002/masy.200850916>
11. *Dewez J.-L., Lhoest J.-B., Detrait E. et al.* // *Biomater.* 1998. V. 19. № 16. P. 1441. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00055-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00055-6)
12. *Williams R.L., Wilson D.J., Rhodes N.P.* // *Biomater.* 2004. V. 25. № 19. P. 4659. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.010>
13. *Rhodes N.P., Wilson D.J., Williams R.L.* // *Biomater.* 2007. V. 28. № 31. P. 4561. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.008>
14. *Khorasani M.T., Mirzadeh H.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2007. V. 76. № 6. P. 1011. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2006.10.002>
15. *Jokinen V., Suvanto P., Franssila S.* // *Biomicrofluidics*. 2012. V. 6. № 1. P. 016501. <https://doi.org/10.1063/1.3673251>
16. *Lopresti F., Campora S., Tirri G. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2021. V. 127. P. 112248. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112248>
17. *Popelka A., Abdulkareem A., Mahmoud A.A. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 400. P. 126216. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126216>
18. *Heidemann H.M., Dotto M.E.R., Laurindo J.B. et al.* // *Colloids Surf. A*. 2019. V. 580. P. 123739. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123739>
19. *Junkar I., Cvelbar U., Lehocký M.* // *Mater. Tehnol.* 2011. V. 45. № 3. P. 221.
20. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит. 1948. Т. 1. С. 783.
21. *Михуткин А.А., Васильев А.Л.* // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 6. С. 999. <https://doi.org/10.1134/S1063774514060212>
22. *Камышинский Р.А., Пацаев Т.Д., Тенчурич Т.Х. и др.* // *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 5. С. 794. <https://doi.org/10.1134/S1063774520050107>
23. *Гавриленко В.П., Карабанов Д.А., Кузин А.Ю. и др.* // *Измерительная техника*. 2015. № 3. С. 15. <https://doi.org/10.1007/s11018-015-0695-1>
24. *Кузин А.Ю., Васильев А.Л., Митюхляев В.Б. и др.* // *Измерительная техника*. 2016. № 3. С. 20. <https://doi.org/10.1007/s11018-016-0948-7>
25. *Кузин А.Ю., Васильев А.Л., Карабанов Д.А. и др.* // *Измерительная техника*. 2016. № 8. С. 21. <https://doi.org/10.1007/s11018-016-1050-x>
26. *Riveiro A., Maçon A.L.B., del Val J. et al.* // *Front. Phys.* 2018. V. 6. P. 16. <https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00016>