

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 541.64

**ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА
И ПОЛИ-ХЛОР-П-КСИЛИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ОСАЖДЕНИЕМ
В ПОТОКЕ АЗОТА**

© 2020 г. А. А. Несмелов^{1,*}, С. А. Завьялов¹, Д. Р. Стрельцов^{1,2}, С. Н. Малахов¹,
П. В. Дмитрияков¹, А. В. Бакиров^{2,1}, Т. Е. Григорьев¹, С. Н. Чвалун^{1,2}

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

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

*E-mail: aanesmelov@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП) в вакууме и осаждением в потоке азота получены тонкопленочные защитные покрытия на основе поли-п-ксилилена (ППК) и поли-хлор-п-ксилилена (ПХПК). Сравнение характеристик ППК-покрытий, проведенное методами атомно-силовой микроскопии, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа, показало, что пленки, полученные в потоке азота, в отличие от пленок, полученных методом ГПП в вакууме, содержат большое количество низкомолекулярных фракций, ухудшающих их защитные характеристики. Кроме того, скорость роста данных пленок слишком низка для практических применений. Исследование покрытий на основе ПХПК, полученных данными методами, показало большое сходство состава и структуры при сопоставимой скорости роста покрытия. Высокая прозрачность и гидрофобность ПХПК-покрытия, полученного осаждением в потоке азота, позволяют использовать его для консервации исторических артефактов и памятников письменности на бумажных носителях.

DOI: 10.1134/S199272232005009X

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение сохранности исторических артефактов имеет огромное значение для изучения и использования культурного наследия. Для этого применяются различные методики консервации. Вследствие разнообразия артефактов (различающихся по материалам, условиям хранения, сохранности, размерам и т.д.) не существует универсального метода консервации. Поэтому актуален поиск новых методов консервации и материалов для таких целей.

В последнее время для защиты исторических документов на бумажных носителях от внешних воздействий широко используются полимерные покрытия. Известные методы консервации бумаги путем ламинирования пленками на основе производных целлюлозы, поливинилацетата, полиэтилена, полиамида и т.д. [1] требуют применения высокой температуры (до 200°C), а также различных растворителей, что не всегда положительно сказывается на сохранности документа. Покрытия из поли-п-ксилилена (ППК), синтезированные методом полимеризации из газовой фазы на поверхности, свободны от этих недостатков.

ППК – это кристаллический полимер, обладающий высокими барьерными и диэлектрическими свойствами, стойкостью к растворителям, хорошей биосовместимостью, что привело к его активному использованию в качестве защитных покрытий изделий микроэлектроники [2, 3], биосовместимых покрытий медицинских имплантатов [4–6], покрытий для оптических систем [7–9], компонентов микроэлектромеханических систем [10–12], а также органических полупроводниковых устройств [13, 14].

ППК также применяют в качестве защитных покрытий документов на бумажных носителях. В [15] исследовали возможность применения ППК для консервации хрупких документов, пострадавших во время пожара. В исследовании [1] изучали биостойкость ППК как защитного покрытия для документов библиотечных фондов. Установлено, что исследуемые полимерные покрытия препятствовали развитию на бумаге микромицетов, при этом ППК-покрытие обладало такой же грибостойкостью, как и рекомендуемая для консервации документов полиэтиленовая пленка, толщина которой в 6–15 раз больше.

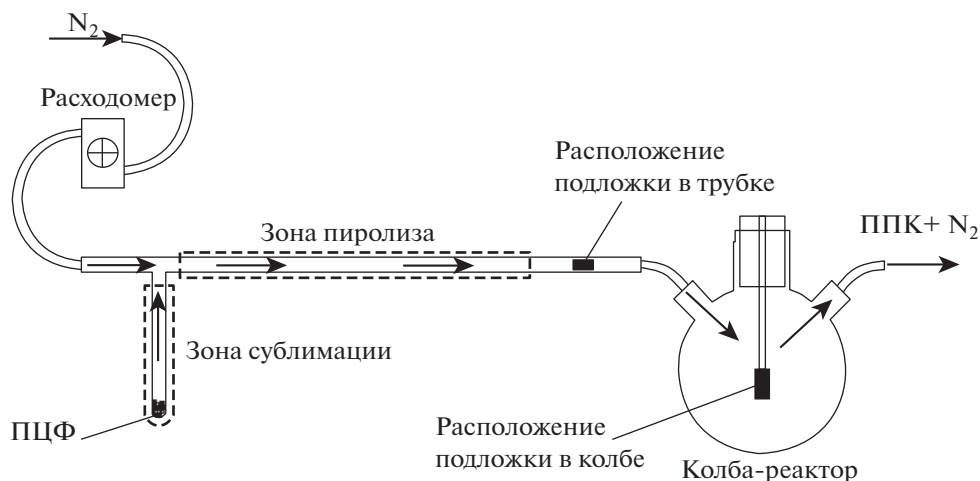


Рис. 1. Установка для синтеза ППК-покрытий в потоке азота.

В настоящее время ППК синтезируют из [2, 2]п-циклофанов, используя метод полимеризации из газовой фазы на поверхности (ГПП), также известный как метод Горхэма [16]. При высоких температурах (600–650°C) в вакууме происходит распад напряженного парацicloфанового цикла и образуется высокореакционноспособный интермедиат – п-ксилилен. Адсорбция пара-ксилилена на подложках различной природы сопровождается полимеризацией и образованием ППК-покрытия. Этот метод позволяет получить **конформные** полимерные покрытия со строго контролируемой толщиной, высокой сплошностью и равномерностью нанесения на подложки со сложным рельефом поверхности, при этом осаждение проводят при комнатной (или более низкой) температуре.

Отметим, что для получения качественного покрытия ГПП проводят в условиях достаточно высокого вакуума (10^{-5} – 10^{-6} мм рт.ст). Однако в процессе консервации архивных документов и исторических артефактов не всегда удается подвергать их вакуумированию из-за возможного разрушения и потери свойств. Кроме того, использование сложных вакуумных установок затруднительно в архивных и полевых условиях, а также для защиты объектов больших размеров и памятников архитектуры. Этим трудностям можно избежать, используя альтернативный метод нанесения ППК-покрытий – осаждение в потоке инертного газа. В [17] в потоке азота были получены пленки ППК. Оказалось, что синтезированные в таких условиях пленки в отличие от полученных методом Горхэма [16] содержат значительное количество низкомолекулярной фракции и кислородсодержащих групп, что отрицательно влияет на защитные характеристики покрытия. В [18] было разработано устройство для нанесения покрытий из ППК методом пароструйного осажде-

ния, которое позволяло покрывать достаточно большие поверхности с высокой скоростью. Полученные таким способом пленки по своим характеристикам близки к образцам из работы [17].

В настоящей работе предпринята попытка оптимизировать методику получения тонкопленочных материалов на основе ППК и поли-хлор-п-ксилилена (ПХПК) в потоке азота, а также провести сравнение данных покрытий с аналогами, полученными традиционным методом ГПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ППК-покрытий методом полимеризации в потоке инертного газа была сконструирована экспериментальная установка (рис. 1). В качестве газа-носителя использовали азот высокой чистоты (99.999%), дополнительно пропущенный через осушитель для удаления влаги. Расход газа-носителя контролировали с помощью ротаметра; скорость потока азота варьировали в пределах 2–20 см/с в зависимости от эксперимента.

Исходными веществами для синтеза ППК- и ПХПК-покрытий являлись [2, 2]пара-циклофан (ПЦФ) и дихлоро [2, 2]пара-циклофан (Specialty Coating Systems, США). Установка была изготовлена из кварцевых трубок и состояла из зоны сублимации, в которую помещали ПЦФ, зоны пиролиза и реактора полимеризации, оснащенного держателем подложек. Температуру сублимации варьировали в пределах 160–210°C, температура пиролиза – 650–750°C, температура в реакторе полимеризации – комнатная. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний (Si) для микроскопии и рентгеноструктурного анализа и цветную фотобумагу (Fujifilm) для определения краевых углов смачивания. Подлож-

ки располагали на держателе в реакторе полимеризации или в трубке за зоной пиролиза.

Для синтеза контрольных ППК-покрытий методом ГПП в вакууме применяли лабораторную установку Labcoteg PDS 2010 (SCS, США).

Микрофотографии образцов получали с использованием оптического микроскопа Zeiss AxioImager.M2m, оборудованного камерой AxioCam MRc5 и набором объективов кратностью 5х–100х.

Морфологию тонких пленок ППК на кремниевых подложках исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе “Multimode 8” с контроллером “Nanoscope V” (“Bruker-Nano Inc.”, США) в полуконтактном режиме (Tapping mode) на воздухе при комнатной температуре. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы RTESPA-300 (“Bruker-Nano Inc.”, США) с номинальной резонансной частотой ~300 кГц, силовой константой ~40 Н/м и радиусом кривизны зонда ~8 нм.

ИК-спектроскопию полученных покрытий выполняли на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки на пропускание iD1 и приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) iD5 ATR. Спектральное разрешение 4 см^{-1} , число сканов – 32. При записи НПВО-спектров съемку проводили в области $4000\text{--}525\text{ см}^{-1}$, при записи спектров пропускания – $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Термостабильность образцов исследовали на термогравиметрическом анализаторе Perkin Elmer Pyris1 TGA в динамическом режиме в температурном диапазоне от 30 до 700°C в потоке азота (99.999%) 100 мл/мин при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы располагали в стандартных открытых платиновых чашках. Точность определения температуры 0.1°C . Точность весов – до 1 мкг. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета прикладных программ термического анализа Pyris Software Thermal Analysis.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на станции БиМУР Курчатовского источника синхротронного излучения. Источником излучения служил поворотный магнит в 1.7 Тл на энергии 8 кэВ (1.445 А), разрешение $dE/E 10^{-3}$, поток фотонов 10^9 . Размер пучка на образце $0.3 \times 0.2\text{ мм}^2$; дифрактограммы получены при помощи детектора Dectris Pilatus 1M. Расстояние образец–детектор составляло 170 мм, в качестве эталонов использовали бегенат серебра и NAC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$), экспозиция 300 с. Калибровку и обработку данных проводили в программе Fit2D V18.002.

Краевые углы смачивания на цветной фотобумаге измеряли с помощью системы анализа фор-

мы капли KRUSS DSA30E. Жидкая фаза – вода, объем капли – 5 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкопленочные ППК-покрытия в потоке азота получали на экспериментальной установке (рис. 1). Отличие данной установки от применяемых в [17, 18] заключается в отдельной зоне сублимации, расположенной перпендикулярно потоку газа-носителя. Пары ПЦФ поступают в диффузионном режиме в зону пиролиза в поток азота. Такое устройство установки позволяет регулировать в широких пределах концентрацию паров ПЦФ в зоне пиролиза. При этом при оптимальных условиях можно снизить число непрореагировавших молекул ПЦФ в реакторе полимеризации и таким образом улучшить качество ППК-покрытия. Получение покрытий на основе ППК проводили при комнатной температуре подложек в диапазоне скоростей роста от 2 до 120 нм/ч, что достигали варьированием температуры сублимации и скорости потока азота.

Образцы, полученные при скорости роста пленки 120 нм/ч (температура сублимации – 210°C , скорость потока азота – 10 см/с), что сопоставимо с синтезом методом ГПП в традиционных условиях [19], представляют собой пленки ППК толщиной ~800 нм, на поверхности которых располагались структуры неправильной формы размером до 30 мкм (рис. 2а).

На рис. 2 также представлены АСМ-изображения участков поверхности, соответствующих видимым на оптических микрофотографиях микронным структурам (рис. 2б) и участкам между ними (рис. 2в). Видно, что эти структуры характеризуются крупногранулярной морфологией с размером отдельных гранул до микрометра и с четко выраженной огранкой, что позволяет предположить высокую степень кристалличности материала в этих структурах. В то же время на участках подложки между крупногранулярными структурами формируется полимерная пленка с мелкогранулярной морфологией и среднеквадратичной шероховатостью поверхности порядка $3\text{ нм}/10\text{ мкм}^2$ (рис. 2в).

Снижение скорости роста пленки до 2 нм/ч за счет уменьшения температуры сублимации ПЦФ до 175°C и скорости потока азота до 2 см/с привело к существенному снижению размера и концентрации крупногранулярных структур. Оптическая микрофотография и АСМ-изображения поверхности ППК-покрытия толщиной ~200 нм, полученного в этих условиях осаждения, показаны на рис. 2г–2е. Полимерная пленка обладает мелкогранулярной морфологией, типичной для пленок ППК, полученных осаждением методом ГПП, а значение среднеквадратичной шерохова-

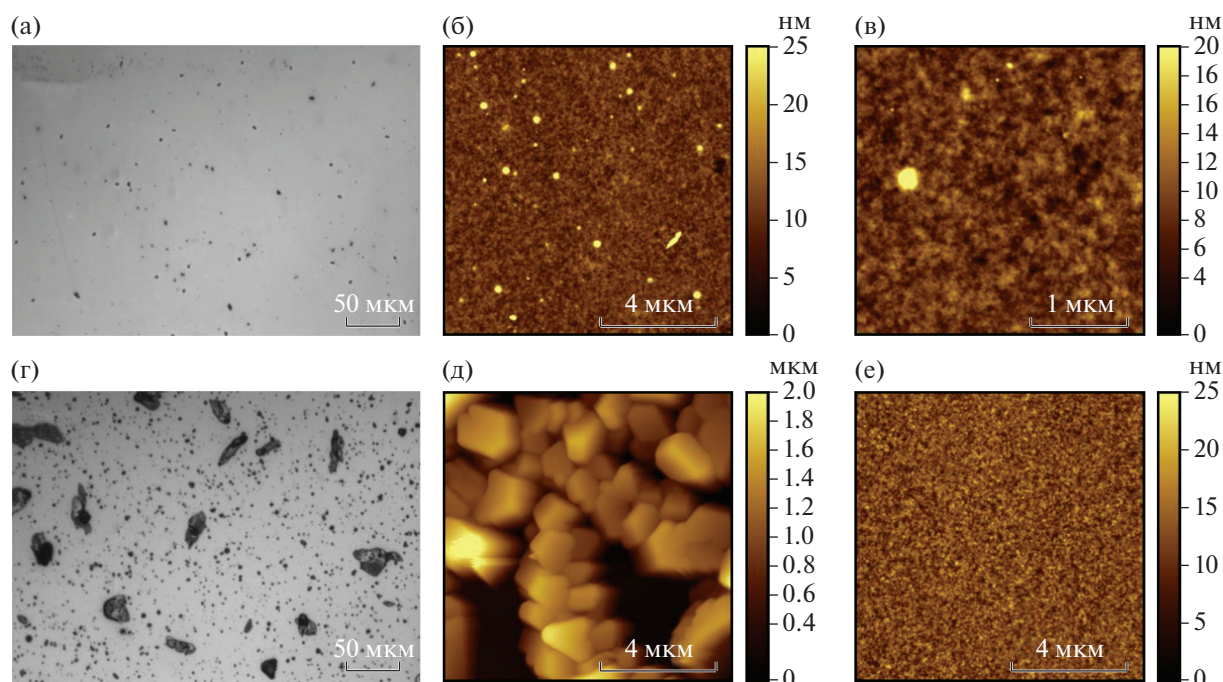


Рис. 2. Оптические микрофотографии (а, г) и АСМ-изображения (б, в, д, е) ППК-покрытий на подложках Si, полученных осаждением в потоке азота. Скорости роста полимерного покрытия – 120 (а–в) и 2 нм/ч (г–е).

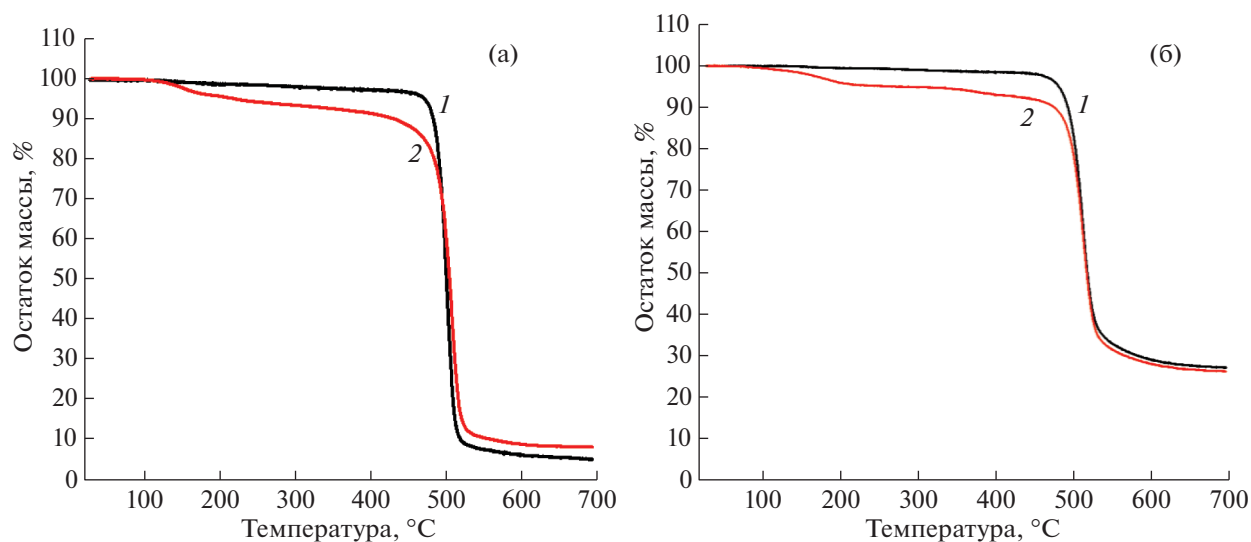


Рис. 3. ТГА-кривые образцов на основе ППК (а) и ПХПК (б), полученных методом ГПП (1) и в потоке азота (2).

тости ее поверхности составляет 2–3 нм/10 мкм², что также соответствует шероховатости пленок ППК, полученных методом ГПП в вакууме [20].

Об улучшении качества покрытия при скорости роста пленки 2 нм/ч также можно судить по данным термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 3а): потеря массы в образцах, связанная с удалением низкомолекулярных фракций, составляла ~7% в диапазоне температур от 20 до 400°C,

тогда как в [17, 18] в этом диапазоне значение этих потерь было от 15 до 30%.

Контрольные покрытия на основе ППК получали методом ГПП в вакууме на установке Labcoater PDS 2010 при температуре сублимации 160°C и температуре пиролиза 650°C. Толщина покрытия составляла ~5 мкм.

Тонкопленочные образцы на основе ППК, полученные в потоке азота при скорости роста

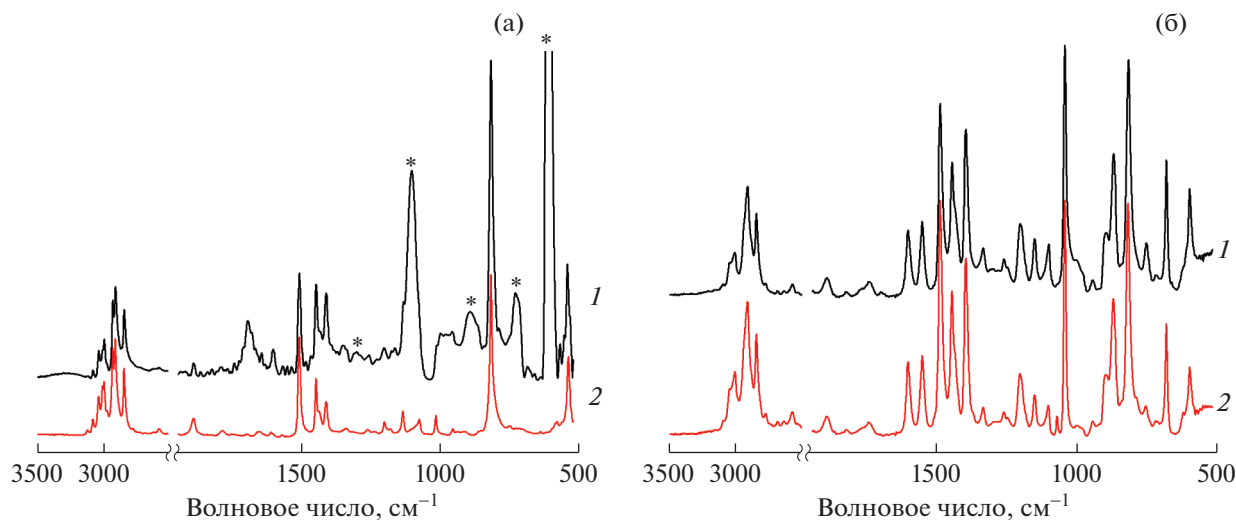


Рис. 4. ИК-спектры образцов на основе ППК (а) и ПХПК (б), полученных в потоке азота (1) и методом ГПП (2). Символом * на спектре ППК, полученного в потоке азота, отмечены полосы подложки.

2 нм/ч, и контрольные образцы, полученные методом ГПП в вакууме, были исследованы методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Результаты представлены на рис. 4а.

В ИК-спектре образца ППК, полученного методом ГПП в вакууме (рис. 4а, кривая 2), наблюдаются все полосы, типичные для данного полимера [17, 21, 22]: 3128, 3089, 3046, 3016, 3004 (валентные колебания связей С–Н в ароматическом кольце), 2940, 2921, 2855 (валентные колебания связей С–Н в метиленовых группах), 1894, 1790, 1614, 1513, 1425, 1442, 1415, 1342 (валентные С–С-колебания и деформационные (ножничные, крутильные и веерные) колебания метильных групп), 1205, 1183, 1139, 1080, 1020, 822 (деформационные плоскостные и внеплоскостные колебания С–Н в 1,4-дизамещенном бензольном кольце), 541 см⁻¹ (внеплоскостное колебание ароматического кольца). Отсутствие значимых полос поглощения при 622 и 720 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии в исследуемой пленке существенных количеств ПЦФ.

В то же время ИК-спектр образца, полученного в потоке азота (рис. 4а, кривая 1), имеет существенные отличия от образца, синтезированного методом ГПП в вакууме. Например, полоса с максимумом при 1698 см⁻¹ может быть отнесена к поглощению карбонильной группы, а появление полосы при 1607 см⁻¹ свидетельствует об изменении в конфигурации заместителей кольца, когда ароматические звенья теряют симметрию. Кроме того, в ИК-спектре данного образца присутствует широкая полоса поглощения с максимумом в области 3300 см⁻¹ (отсутствующая при синтезе методом ГПП), которая может быть отнесена к ва-

лентным колебаниям ОН-групп. Появление данных полос поглощения типично для процессов окисления ППК [23]. Полосу при 1005 см⁻¹ авторы [17] отнесли к колебаниям группы О–О в ароматических перекисях, которые со временем переходят в ароматические кислоты. Интенсивные полосы при 610, 734, 892, 1107 и 1307 см⁻¹ (отмечены знаком * на рис. 4а) могут быть отнесены к поглощению подложки, на которую был нанесен образец, и проявляются в спектре по причине малой толщины слоя ППК.

Анализ полученных результатов показывает, что, несмотря на использование широкого диапазона условий синтеза, во всех случаях ППК-покрытия, полученные в потоке азота, значительно отличаются от аналогичных покрытий, синтезированных методом ГПП в вакууме. Как и в [17, 18], наличие высокой доли низкомолекулярных фракций и кислородсодержащих групп существенно снижает качество полученных покрытий. Также отметим, что скорость роста ППК-покрытия 2 нм/ч слишком низка для практических применений, в частности для консервации памятников письменности и исторических артефактов.

Этих недостатков можно избежать, используя ПХПК в качестве защитного покрытия. Известно, что пленки ПХПК по сравнению с пленками ППК обладают более высокой механической прочностью, более высокой прозрачностью, стойкостью к УФ- и мягкому рентгеновскому излучению [24, 25]. Кроме того, скорость роста пленок ПХПК при комнатной температуре в сопоставимых условиях в 3–4 раза выше, чем у пленок ППК [2], что является важным фактором для практического применения.

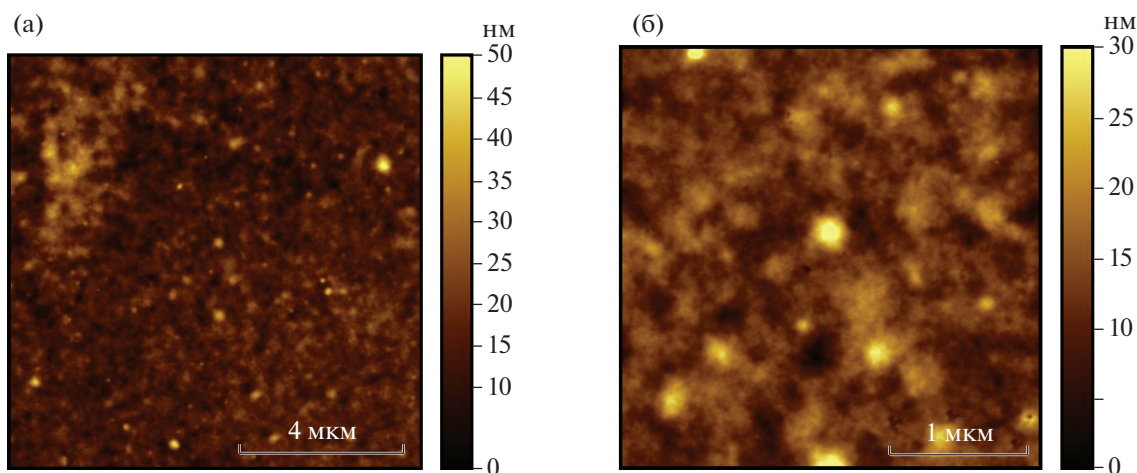


Рис. 5. АСМ-изображения пленки ПХПК толщиной 300 нм, полученной на подложке Si осаждением в потоке азота.

В потоке азота при температуре сублимации 175–185°C и температуре пиролиза 725°C была получена серия ПХПК-покрытий. Их толщина в зависимости от эксперимента составляла 300 нм (для исследования методом АСМ), 10–20 мкм (для ИК-исследований) и 2–3 мкм (для определения краевых углов смачивания). Также на установке Labcoteg методом ГПП при температуре сублимации 175°C и температуре пиролиза 690°C были получены контрольные ПХПК-покрытия толщиной 4–7 мкм.

На рис. 5 приведены АСМ-изображения поверхности пленки ПХПК толщиной 300 нм, полученной на подложке Si осаждением в потоке азота при температуре сублимации 175°C и скорости потока азота 20 см/с. Как и в случае с пленкой ППК, полученной при низкой скорости осаждения (рис. 2д, 2е), пленка обладает мелкогранулярной морфологией, а среднеквадратичная шероховатость ее поверхности составляет порядка 3–4 нм/10 мкм².

Методом ИК-спектроскопии было проведено сравнение покрытий ПХПК, полученных в потоке азота и методом ГПП в вакууме (рис. 4б). ИК-спектр образца ППК-С1, полученного методом ГПП (рис. 4б, кривая 2), характеризуется наличием полос поглощения при 3103, 3061, 3020, 2927, 2861, 1895, 1747, 1608, 1557, 1493, 1451, 1402, 1340, 1267, 1253, 1209, 1157, 1108, 1077, 1049 и 876 (колебание связи С–Сl), 1004, 949, 902, 825, 795, 761, 725, 688, 605 см⁻¹, характерных для данного материала [26–28]. При этом в отличие от ППК пленки ПХПК (рис. 4б, кривая 1), полученные в потоке азота и методом ГПП в вакууме, имеют похожий ИК-спектр. Из различий между спектрами образцов ПХПК можно выделить лишь несколько большую интенсивность плеча при 1004 см⁻¹, а также вырождение полосы при

1077 см⁻¹ (которую относят к плоскостным колебаниям С–Н в ароматических кольцах [22, 27] у пленки, полученной в потоке азота).

Таким образом, исходя из данных ИК-спектроскопии можно предположить, что образцы ПХПК-покрытий, полученные методом ГПП в вакууме и в потоке азота, не имеют значимых различий по составу и структуре.

Этот результат согласуется с данными ТГА. Методом ТГА была исследована термостабильность в инертной атмосфере (азот) покрытий ПХПК, полученных в потоке азота и методом ГПП в вакууме (рис. 3б). Для образцов пленок, полученных в вакууме, потери массы, связанные с содержанием низкомолекулярной фракции, составляли ~1%. Для ПХПК-покрытий, полученных в потоке азота, эти потери достигали ~5%. Термодеструкция пленок начинается при 350°C в инертной атмосфере, потери при 700°C составляют ~73%.

Сравнение структуры пленок ПХПК, полученных разными способами, было проведено методом рентгеновской дифракции в больших углах. На рис. 6 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок ПХПК, полученных в потоке азота и методом ГПП в вакууме. Отмечены положения рефлексов 111, 110 и 201, соответствующие триклинной решетке с параметрами $a = 5.96$, $b = 12.69$, $c = 6.66$ Å, $\beta = 135.2^\circ$ [29]. Степень кристалличности составила 18–19% для обоих образцов. Размер кристаллитов, вычисленный согласно формуле Селякова–Шеррера [30], по рефлексу 110 составил 5 нм для образца, полученного в вакууме, и 5.6 нм для образца в потоке азота. Следовательно, степень кристалличности и размер кристаллитов полученных ПХПК-покрытий не зависят от способа получения образца.

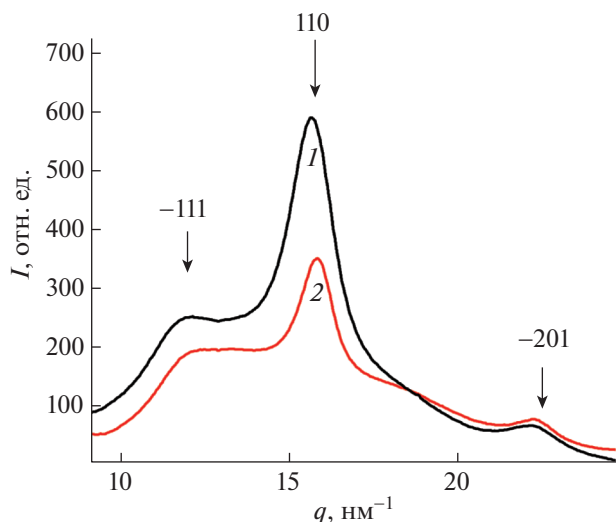


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы ПХПК-покрытия, полученного методом ГПП (1) и в потоке азота (2).

Для оценки эффективности использования покрытия на основе ПХПК для защиты от атмосферных явлений было проведено исследование смачиваемости образцов водой до и после нанесения покрытия. Полученные результаты представлены на рис. 7. Как видно из рис. 7а, исследуемая бумага изначально является очень гидрофильной, краевой угол составляет около 18°. После нанесения ПХПК-покрытия толщиной 2–3 мкм материал приобретает существенную гидрофобность (рис. 7б, 7в): среднее значение краевого угла смачивания при формировании ПХПК-покрытия методом ГПП в вакууме составляет 91°, при синтезе в потоке азота – 102°, что сопоставимо со значениями углов смачивания для полиолефиновых пленок и чуть выше, чем у полиамидных [31, 32]. Различие в значениях краевых углов смачивания для образцов, полученных методом ГПП и в потоке азота, может быть обусловлено различной толщиной и шероховатостью поверхности полученных пленок, в литературе встречаются значения краевых углов смачивания для ПХПК от 85° [33] до 118° [28]. При этом на необработанной бумаге капли воды впитываются в нее, приводя к повреждению пигментного слоя. На образ-

це, защищенном покрытиями на основе ПХПК, при высыхании воды ее впитывания не происходит, как следствие, морфология и окраска образца не изменяются.

Для изучения влияния покрытия на оптические свойства объекта была проведена регистрация спектров отражения тестовых бумаг до и после нанесения покрытия с использованием волоконного спектрометра Ocean Optics Flame. В результате установлено, что спектры до и после нанесения покрытия идентичны по длинам волн, а снижение интенсивности в видимой области спектра не превышает 1–2%.

Таким образом, с учетом высокой прозрачности (не приводящей к искажению восприятия цветов покрываемых объектов) и гидрофобности тонких пленок на основе ПХПК они могут быть использованы в качестве покрытий для защиты исторических объектов от атмосферных воздействий.

ВЫВОДЫ

Сравнительное исследование структуры и свойств ППК-покрытий, синтезированных методом ГПП в вакууме и в потоке азота, показало, что пленки, полученные в потоке азота, содержат большое количество низкомолекулярных фракций, ухудшающих их защитные характеристики, а скорость роста данных пленок слишком низка для практических применений.

Покрытия на основе ПХПК, полученные осаждением в потоке азота, демонстрируют высокую эффективность данного метода. Сравнение этих покрытий с полученными методом ГПП в вакууме показало большое сходство состава и структуры при сопоставимой скорости роста покрытия.

Высокая прозрачность и гидрофобность ПХПК-покрытия, полученного в потоке азота, позволяет использовать его для консервации исторических артефактов и памятников письменности на бумажных носителях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (грант № 18-00-00427) в рамках комплексного проекта РФФИ КОМФИ 18-00-00429(К) с использованием оборудования Ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт”.

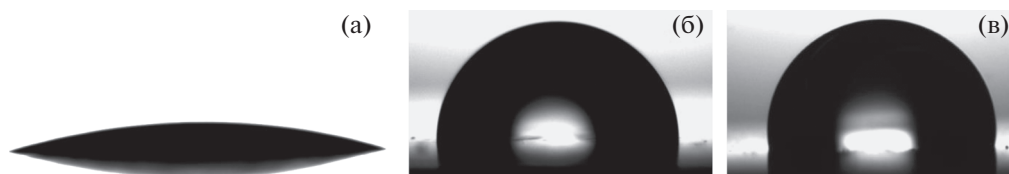


Рис. 7. Капля воды на поверхности исходной бумаги (а) и после нанесения ПХПК-покрытия методом ГПП (б) и в потоке азота (в).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горяева А.Г., Добрусина С.А. // Защита документов от биоповреждения: материалы всероссийского обучающего семинара. СПб.: РНБ, 2005. С. 133.
2. Beach W., Lee C., Bassett D. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Second Edition. US: Wiley, 1989. V. 17. P. 990.
3. Pokhodnya K.I., Bonner M. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 5114.
<https://doi.org/10.1021/cm048872d>
4. Schmidt E., Mcintosh J., Bak M. // Med. Biol. Eng. Comput. 1988. V. 26. P. 96.
5. Mokwa W. // Meas. Sci. Technol. 2007. V. 18. P. R47.
6. Kokko K., Harjunpaa H., Heino P., Kellomaki M. // Microelectron. Reliab. 2009. V. 49. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.microrel.2008.10.016>
7. Jeong Y., Ratier B., Moliton A., Guyard L. // Synth. Met. 2002. V. 127. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00621-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00621-X)
8. Huebers H.-W., Schubert J., Krabbe A. et al. // Infrared Phys. Technol. 2001. V. 42. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4495\(00\)00057-8](https://doi.org/10.1016/S1350-4495(00)00057-8)
9. Ratier B., Jeong Y.S., Moliton A., Audebert P. // Opt. Mater. 1999. V. 12. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00035-X](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00035-X)
10. Yang X., Grosjean C., Tai Y. // Electr. Eng. 1998. V. 136. P. 93.
11. Chen P., Rodger D., Meng E. et al. // Microtechnologies in Medicine and Biology. 2006 International Conference, IEEE. P. 256.
<https://doi.org/10.5573/JSTS.2013.13.4.355>
12. Pornsin-Sirirak T., Tai Y., Nassef H., Ho C. // Micro Electro Mechanical Systems. 2001. MEMS 2001. The 14th IEEE International Conference, IEEE. P. 511.
<https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2001.906556>
13. Chen T.-N., Wu D.-S., Wu C.-C. et al. // Plasma Process Polym. 2007. V. 4. P. 180.
14. Jakabovic J., Kovac J., Weis M. et al. // Microelectron. J. 2009. V. 40. P. 595.
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.06.029>
15. Левашова Л.Г., Вилесова М.С., Журавский В.Б. и др. // Теория и практика сохранения памятников культуры. 1998. Т. 19. С. 128.
16. Gorham W.J. // Polym. Sci. 1966. A-1. V. 4. P. 3027.
<https://doi.org/10.1002/pol.1966.150041209>
17. Князева А.А., Озерин С.А., Григорьев Е.И. и др. // Высокомогл. соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1225.
18. Biswas S., Shalev O., Pipe K.P., Shtein M. // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 5550.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00505>
19. Erjavec J., Sikita J., Beaudoin P.S., Raupp B.G. // Mater. Lett. 1999. V. 39. P. 339.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00031-2)
20. Стрельцов Д.Р., Бузин А.И., Григорьев Е.И. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7–8. С. 115.
21. Иванова О.П., Криничная Е.П., Морозов П.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 5.
<https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-1-2-5-12>
22. Nowlin T.E., Smith Jr D.F., Cieloszyk G.S. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 2103.
<https://doi.org/10.1002/pol.1980.170180707>
23. Bera M., Rivaton A., Gandon C., Gardette J.L. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 9. P. 1753.
[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00258-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00258-X)
24. Szwarc M. // Polym. Eng. 1976. V. 16. № 7. P. 473.
<https://doi.org/10.1002/pen.760160703>
25. Spivac M.A. // Rev. Sci. Instrum. 1972. V. 43. № 7. P. 985.
26. Kahouli A., Sylvestre A., Ortega L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 15. P. 152901.
<https://doi.org/10.1063/1.3114404>
27. Herman M.J., Blair M.W. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 171. P. 109024.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109024>
28. Wahjudi P.N., Oh J. H., Salman S.O. et al. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2009. V. 89. P. 206.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.31929>
29. Isoda S., Ichida T., Kawaguchi A., Katayama K. // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1983. V. 61. № 3. P. 222.
30. Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А. // Заводская лаборатория. 1986. Т. 52. С. 20.
31. Малахов С.Н., Белоусов С.И., Щербина М.А. и др. // Высокомогл. соединения. А. 2016. Т. 58. С. 169.
<https://doi.org/10.7868/S2308112016020152>
32. Малахов С.Н., Белоусов С.И., Орехов А.С., Чвалун С.Н. // Химические волокна. 2018. № 1. С. 29.
<https://doi.org/10.1007/s10692-018-9922-2>
33. Trantidou T., Prodromakis T., Toumazou C. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 261. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.112>