

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© А. А. Акованцева¹, Н. А. Аксенова², Т. С. Зархина², Л. И. Кротова¹, Н. В. Минаев¹,
А. О. Рыбалтовский³, Б. Ч. Холхоев⁴, И. А. Фарион⁴, В. И. Юсупов¹,
В. Ф. Бурдуковский⁴, В. Н. Баграташвили¹, П. С. Тимашев^{1,5}

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва

² Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва

³ Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского государственного университета, Москва

⁴ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

⁵ Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова, Москва
E-mail: holh_bat@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 июля 2016 г.

Впервые осуществлена импрегнация жесткоцепных термостабильных полимеров на примере поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисбензимидазола серебросодержащим прекурсором в муравьиной кислоте, а также в среде сверхкритического диоксида углерода. Разработана методика, позволяющая проводить восстановление прекурсора до наночастиц серебра как по всему объему при термическом отжиге пленок в интервале температур 100–150°C, так и направленно, с использованием лазеров с длинами волн 405 и 532 нм, что может привести в дальнейшем к разработке технологии создания термостабильных оптических решеток и световодов. Размеры восстановленных наночастиц и их агрегатов определены в интервале 50–200 нм с плазмонной полосой в области 450–460 нм.

Среди известных полимеров особый интерес представляют полибензимидазолы (ПБИ), характеризующиеся выдающимися термическими и механическими свойствами. Благодаря этому они перспективны для создания материалов, используемых в аэрокосмической технике, водородной энергетике, микроэлектронике и т. д. [1, 2]. Наряду с этим в последние годы все большее внимание исследователей привлекают нанокompозиты на основе ПБИ [3, 4] ввиду того, что введением наноразмерных добавок можно придать материалам новые функциональные свойства, что в свою очередь может способствовать существенному расширению возможностей их практического применения.

С этих позиций большой интерес представляют композиты полимеров с наночастицами благородных

металлов. Ввиду уникальных оптических, электронных, магнитных и каталитических свойств таких наночастиц материалы на их основе могут применяться в оптоэлектронике, сенсорике, катализе и др. [3–5]. Так, ранее было показано, что с использованием различных полимерных матриц, импрегнированных наночастицами благородных металлов, могут быть сформированы элементы оптоэлектроники типа брэгговских решеток [6, 7], элементов оптической памяти [8] или сенсорные матрицы для поверхностно усиленной рамановской спектроскопии [9]. Особое внимание также привлекают полимер-модифицированные углеродные материалы с нанесенными наночастицами благородных металлов [10, 11].

К настоящему времени известно несколько подходов к формированию наночастиц металлов в полимерных

матрицах [12–14]. Все они, как правило, основаны на химических или физических процессах восстановления различных прекурсоров, вводимых в матрицу полимера, при этом формирование наночастиц происходит в порах или зазорах между макромолекулами. Одним из перспективных методов введения прекурсоров металлов в полимерные матрицы является сверхкритическая флюидная (СКФ) импрегнация. Успешность этой технологии для получения нанокомпозитов на основе различных гибкоцепных полимеров была продемонстрирована в работах [13, 14]. Однако в настоящее время отсутствуют сведения по импрегнации жесткоцепных термостойких полигетероариленов (в том числе ПБИ) с использованием этой технологии. В сравнении с многими другими традиционно применяемыми для СКФ импрегнации полимерами ПБИ благодаря наличию бензимидазольных циклов могут координировать ионы металлов, тем самым облегчая иммобилизацию наночастиц в полимерную матрицу [15, 16]. Кроме того, благодаря высокой термостойкости ПБИ становится возможным чисто термическое восстановление прекурсора металла при повышенных температурах, что неосуществимо в случае использования термопластичных гибкоцепных полимеров. В этом случае прекурсор целесообразнее вводить в раствор полимера, так как в этом случае возможно получение высоконаполненных композитов. Подобные композиты могут оказаться перспективными при создании износостойких полимерных изделий (наподобие материалов из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с серебром [17]) или конструировании нелинейных светофильтров для лазерного излучения [6], где процессы, связанные с их нагревом во время эксплуатации, играют не последнюю роль.

Целью представленной работы являлось создание композиционных материалов на основе полибензимидазола и наночастиц серебра и установление их оптических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали: 4,4'-оксибис-(бензойную кислоту) (99%); 3,3'-диаминобензидин (99%); Ag(fod), где fod — 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октадионат; метансульфокислоту (МСК) (≥ 99.5); пентаоксид фосфора ($\geq 98\%$); муравьиную кислоту ($\geq 96\%$) (все реактивы фирмы Sigma-Aldrich). Для получения реагента Итона (РИ) смесь 4.5 г P_2O_5 и 30 мл МСК перемешивали при 60–70°C до полной гомогенизации.

В ходе работы был синтезирован полимер класса полибензимидазолов — поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-бисбензимидазол (ОПБИ) по нижеописанной методике. 7.5 ммоль 4,4'-оксибис-(бензойной кислоты) и 7.5 ммоль 3,3'-диаминобензидаина перемешивали в 30 мл РИ в течение ~0.5 ч при 100°C в атмосфере аргона. После растворения мономеров температуру реакционной смеси повышали до 140°C и вели синтез при этой температуре в течение 2–3 ч. Образовавшийся вязкий раствор разбавляли метансульфокислотой и высаживали в воду. Осажденный полимер промывали водой до нейтральной реакции среды, выдерживали в водном аммиаке (pH 10–11) в течение 1 ч и вновь промывали водой до pH 7. Полученный полимер сушили в вакууме при 80°C в течение 24 ч.

Найдено (%): С 77.85, Н 4.48, N 13.88.

$C_{26}H_{16}N_4O$. Вычислено (%): С 78.00, Н 4.00, N 14.00.

Температура 10%-ной потери массы на воздухе составляет около 500°C. Пленки ОПБИ получали методом полива из раствора. Для этого 0.2 г ОПБИ растворяли в 10 мл муравьиной кислоты (2 мас%/об.). Полученный раствор выливали в чашку Петри, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 сут.

Импрегнацию полимера Ag(fod) проводили двумя способами. Первый способ осуществлялся при пластификации полимера в среде сверхкритического диоксида углерода ($scCO_2$), второй — методом полива из раствора в муравьиной кислоте.

Методика эксперимента в среде $scCO_2$ и установка подробно описаны в работе [13]. В установке использовалась камера объемом 7 см³, параметры импрегнации: 50°C, 22 МПа. Время импрегнации варьировалось в интервале 60–150 мин. Количество Ag(fod), помещенного в ячейку, составляло 5–20 мг на 65 мг отлитой пленки.

Импрегнацию ОПБИ при растворении его в муравьиной кислоте проводили следующим образом. В 2%-ный раствор полимера вносили прекурсор серебра (0.3–3 мг·мл⁻¹) и для гомогенного распределения подвергали обработке в ультразвуковой ванне. Полученный раствор с введенным прекурсором выливали в чашку Петри и сушили в течение 2 сут. Сформированные образцы представляли собой пленки желто-коричневого оттенка диаметром 35 мм и толщиной 60 мкм.

Для восстановления прекурсора импрегнированные пленки ОПБИ облучали полупроводниковыми лазерными источниками KLM-405-200 и KLM-532-200 (Sintec Optronics Technology Pte Ltd) с длинами волн соответственно 405 и 532 нм. Интенсивность лазерного облучения на поверхности пленки составляла $15 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

ИК спектры ОПБИ регистрировали на спектрофотометре Alpha (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы снимали в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР полимеров регистрировали на спектрометрах WP-200 SY, 200.13 МГц (Bruker) и VXR-500S (Varian), 500 МГц. В качестве растворителя использовался ДМСО- d_6 , внутренний стандарт — TMS.

Оценку термической устойчивости полученных материалов с использованием методов ТГА/ДТА проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 (Netzsch). Навески образцов составляли 10–12 мг. Процесс проводили в атмосфере воздуха при скорости потока газа $30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ и линейной скорости нагрева $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Изменения потери массы регистрировали с точностью до 10^{-3} мг , относительная погрешность измерения температуры составляла $\pm 1.5^\circ\text{C}$.

Для визуализации наночастиц серебра использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LEO 1450 (Carl Zeiss) с характерным разрешением $\sim 200 \text{ нм}$. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, фокусное расстояние — 5 мм. С помощью СЭМ исследовали импрегнированные пленки ОПБИ после лазерного и термического воздействия. Содержание

серебра в матрице полимера устанавливали на рентгеновском микроанализаторе INCA X-act (Oxford Instrument), входящем в состав электронного микроскопа и позволяющем детектировать содержание элементов с точностью до 0.01%.

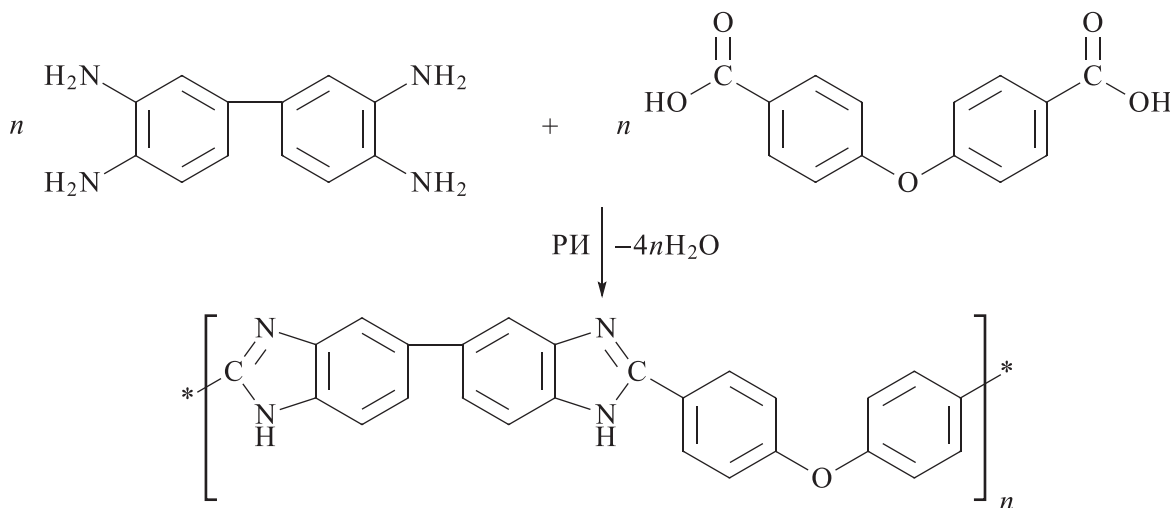
Для исследования спектров поглощения пленок использовали волоконный спектрофотометр Maya 2000Pro (Ocean Optics), оснащенный источником света DH-2000, позволяющий регистрировать сигнал поглощения в диапазоне длин волн 200–800 нм. Структурные изменения в образцах импрегнированных полимерных пленок, происходящие под действием непрерывного лазерного излучения, фиксировались с помощью люминесцентного микроскопа марки MC300 (Micros), снабженного люминесцентным блоком, цифровой камерой и длиннофокусным объективом 10x/0.25 LMPlanFL N (Olympus).

Измерения температурных полей образца в области лазерного облучения пленки проводили с помощью тепловизора FLIR A655se (FLIR Systems AB), который позволяет получить 14-битовые изображения (640×480) с разрешением 17 мкм и чувствительностью менее 50 мкм. Калибровка тепловизора позволяла измерять температуру до 650°C с точностью $\pm 2\%$.

Обсуждение результатов

Исходный ОПБИ получали высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-оксибис-(бензойной кислоты) и 3,3'-диаминобензидина с использованием реагента Итона в качестве конденсирующей среды (см. схему). Состав и строение были подтверждены метода-

Схема получения поли-2,2'-*n*-оксифенилен-5,5'-бисбензимидазола



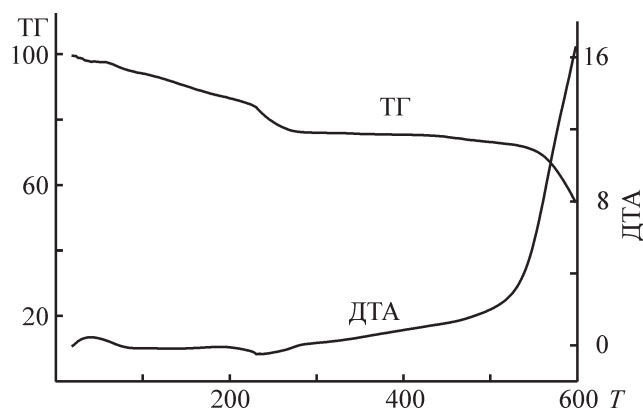


Рис. 1. Кривые ТГ (%) и ДТА ($\text{мВт} \cdot \text{мг}^{-1}$) термоокислительной деструкции пленки ОПБИ, полученной из раствора в муравьиной кислоте.
 T — температура ($^{\circ}\text{C}$).

ми элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. сВ ИК спектре исследуемого образца наблюдаются характеристические полосы поглощения ν (см^{-1}) при 3422 (N–H), 1626 (C=N), 1601 (C=CAr), 1420 (2,6-дизамещенные бензимидазольные циклы) и 1232 (C–O). Наиболее доказательными являются данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C (δ , м.д.). В спектре ЯМР ^1H присутствует резонанс бензимидазольного атома водорода при 13.0, тогда как в спектре ЯМР ^{13}C атомы углерода *орто*-замещенного ароматического ядра резонируют при 134.6, а бензимидазольного — при 152.1.

Следующим этапом работы была импрегнация пленок прекурсором серебра. Количество вводимого прекурсора серебра варьировалось от 0.3 до 3 $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ для метода полива из раствора и от 5 до 20 мг на 65 мг пленки ОПБИ для импрегнации в сверхкритической среде. Было показано, что большое содержание (от 2 $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) в пленках молекул $\text{Ag}(\text{fod})$ приводит к самовосстановлению серебра при комнатной температуре. В то же время содержание серебра менее 0.3 $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ не позволяет четко идентифицировать эффекты, возникающие при образовании наночастиц. Поскольку ОПБИ обладает достаточно высокой плотностью (до 1.4 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$), импрегнация в среде scCO_2 была затруднена. В связи с этим для получения менее плотной структуры в пленке полимера сохранялось определенное содержание муравьиной кислоты, и количество прекурсора серебра, помещаемого в ячейку, достигало 20 мг . Количество растворителя определяли из данных ТГА по зависимостям потери массы (рис. 1) в области температур 200–230 $^{\circ}\text{C}$, оно составляло порядка 10 мас%. Такая высокая температура

испарения муравьиной кислоты может быть связана с протонированием бензимидазольных циклов [18].

Были проведены эксперименты по подбору параметров лазерного излучения, позволяющие формировать наночастицы в импрегнированных образцах, избегая деструкции полимера. Площадь облучаемого участка пленки составляла 20 мм^2 . Интенсивность лазерного излучения на поверхности пленки достигала 15 $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. При облучении лазером с длиной волны 405 и 532 нм происходило фотовосстановление молекул прекурсора до атомов серебра с образованием наночастиц, сопровождающееся частичным затемнением пленки в области облучения.

Известно, что наличие наночастиц серебра вызывает появление полосы плазмонного резонанса [13], которая наблюдается в спектрах поглощения облученной области полученных пленок (рис. 2, кривая 3). Аналогичное поведение наблюдается и для облученных образцов, импрегнированных в среде scCO_2 (рис. 2, кривая 3).

При отжиге образца, импрегнированного методом полива из раствора, в течение 3 мин при температуре 150 $^{\circ}\text{C}$ наблюдалось заметное потемнение всей поверхности пленки, связанное с термостимулированным восстановлением прекурсора серебра до нано-

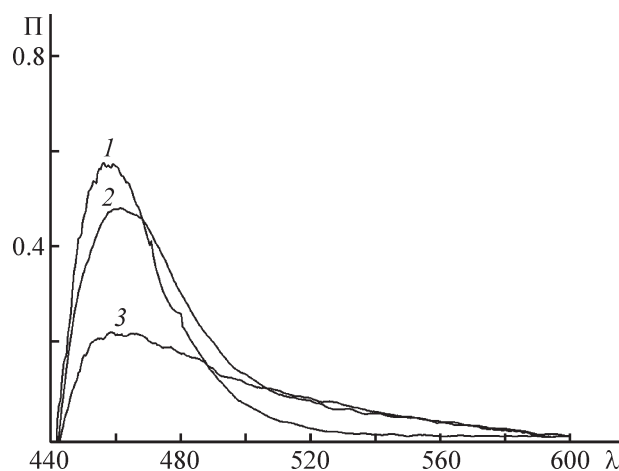


Рис. 2. Плазмонные спектры поглощения Π (отн. ед.) пленок ОПБИ, импрегнированных $\text{Ag}(\text{fod})$ методом полива из раствора $c_{\text{Ag}(\text{fod})} = 1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ с последующим отжигом при 150 $^{\circ}\text{C}$ (1), методом полива из раствора $c_{\text{Ag}(\text{fod})} = 1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ с последующим восстановлением лазерным излучением с длиной волны 405 нм (2), методом сверхкритической импрегнации (1 мг на 65 мг полимерной матрицы) с последующим восстановлением лазерным излучением с длиной волны 405 нм (3).

λ — длина волны (нм).

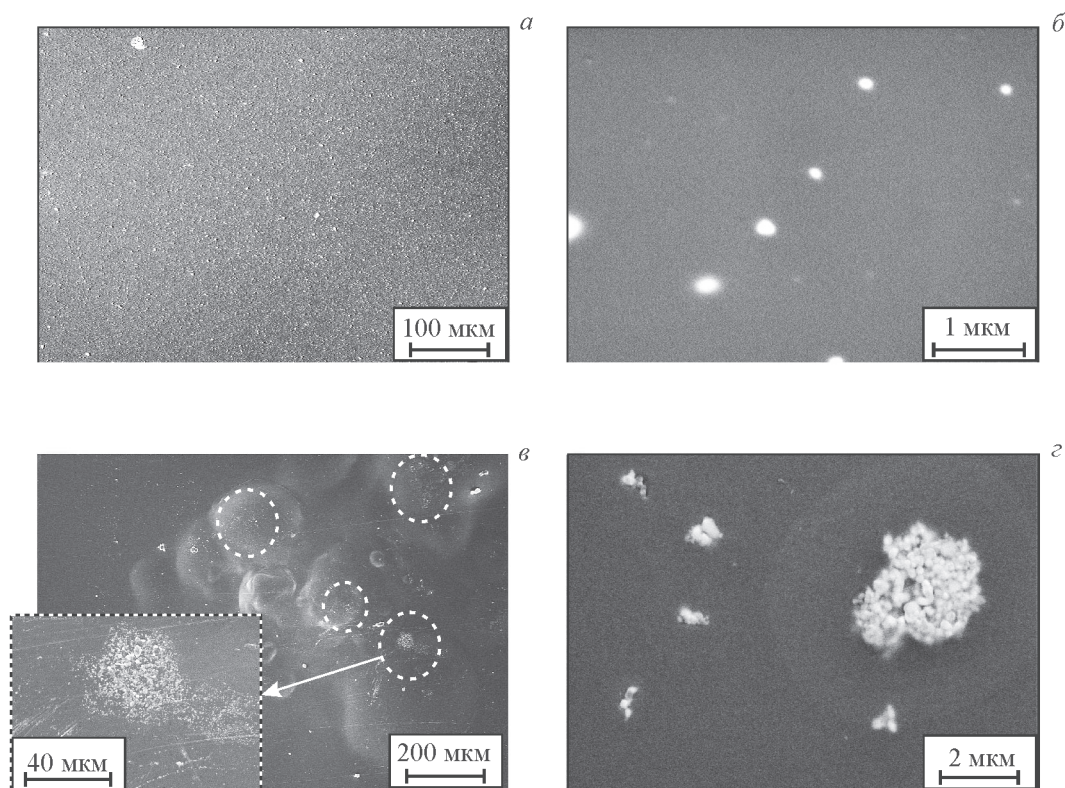


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ, полученные для отожженной при 150°C (а, б) в течение 3 мин импрегнированной пленки и для облученной области пленки ОПБИ (в, з) после воздействия лазерного облучения с длиной волны 405 нм в течение 1 мин.

частиц. В спектре поглощения пленок после отжига появляется полоса в районе 460 нм (рис. 2, кривая 1).

Облученные и отожженные участки импрегнированной методом полива из раствора пленки исследовали методом СЭМ. На рис. 3 представлены микрофотографии СЭМ для отожженных и облученных пленок, из которых видно, что образование наночастиц серебра в облученных образцах проявляется в виде отдельных частиц и их агломератов только в месте облучения (рис. 3, в, з). При этом в данной области явно просматривается формирование пузырьков, внутри которых находятся наночастицы и их агломераты (выделенные области на рис. 3, в), в то время как в отожженных пленках восстановление серебра проходит по всей поверхности пленки (рис. 3 а, б). Судя по наличию затянутых длинноволновых «хвостов» [19] на рис. 2 (кривые 2, 3), наибольший вклад крупных агломератов (от 1 мкм и выше) в плазмонный спектр поглощения чаще наблюдается у облученных образцов, чем у отожженных. Определение содержания серебра, проведенное с помощью рентгеновского микроанализатора, показало, что в исследуемых об-

разцах, импрегнированных в среде K_2CO_3 , количество металла составляет 0.5–0.9 мас% в отличие от образцов, полученных методом полива из раствора, где содержание серебра доходило до 3.5 мас%.

Следует также отметить, что на люминесцентном микроскопе в области, прилегающей к облученной,

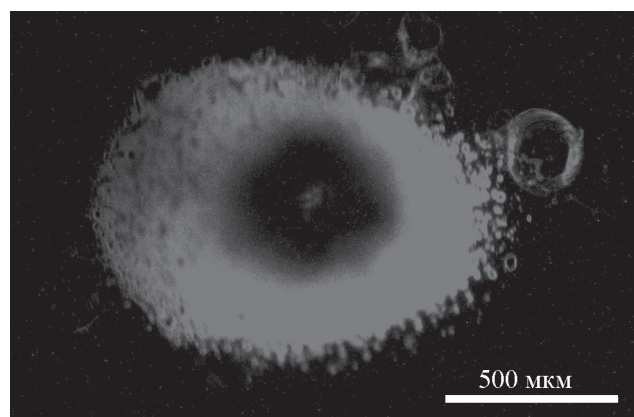


Рис. 4. Фотография с люминесцентного микроскопа облученной области пленки, импрегнированной в среде K_2CO_3 .

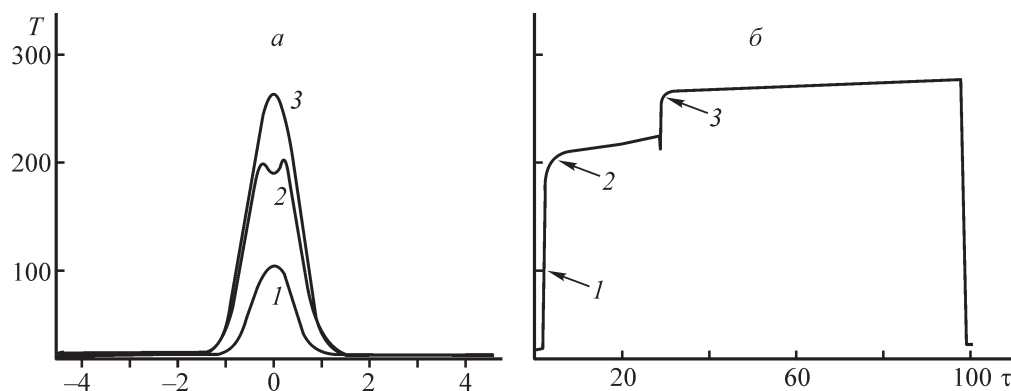


Рис. 5. Профиль изменения температуры T ($^{\circ}\text{C}$) на поверхности пленки ОПБИ (3 мг вводимого прекурсора) в зоне лазерного облучения [$\lambda = 532$ нм, показано расстояние x (мм) от центра зоны] (*а*); изменение температуры в центре зоны облучения со временем экспозиции τ (с) (*б*).

наблюдается появление люминесцентного свечения. В люминесцентном свете отчетливо выделяются сферические структуры (свеллинг) [20] размером от нескольких десятков до сотен микрон (рис. 4).

Как известно [21], наночастицы серебра при поглощении энергии проявляют себя как дополнительные источники тепла, которые приводят к повышенному разогреву окружающей полимерной матрицы. Из данных ТГА (рис. 1) видно, что после сушки в полимере остается до 10 мас% муравьиной кислоты. Можно полагать, что лазерно-индуцированный разогрев в области формирования наночастиц повышает скорость удаления остатков муравьиной кислоты, что приводит к образованию пузырей в матрице полимера (рис. 3, в; 4).

Помимо фотографий области облучения, полученных с помощью люминесцентного микроскопа, подтверждением выпаривания муравьиной кислоты являются результаты ТГА и термографических измерений. Термограммы, представленные на рис. 5, снимали в динамическом режиме в процессе облучения пленки ОПБИ. Ранее аналогичная методика применялась при установлении особенностей формирования структур из наночастиц серебра в сополимерах этилметакрилата [12]. Как известно, температура кипения свободной муравьиной кислоты составляет 100.7°C . Однако представленные результаты на рис. 5, *а* по изменению температуры в зоне лазерного облучения ($\lambda_{\text{изл}} = 532$ нм, $P = 15$ Вт·см $^{-2}$) на поверхности пленки показали, что температурный профиль в первые секунды облучения (рис. 5, *а*, кривая 1) соответствует обычному гауссовскому распределению интенсивности лазерного излучения. По истечении 5 с в цент-

ре профиля появляется провал (рис. 6, *а*, кривая 2), связанный с локальным понижением температуры. Этот эффект можно объяснить ускоренным удалением остатков муравьиной кислоты из этого объема полимерной матрицы при достижении температуры $T \sim 200^{\circ}\text{C}$. Указанные изменения совпадают со спадом, наблюдаемым в области $230\text{--}250^{\circ}\text{C}$ на кривой ТГА, также отвечающим за удаление остатков муравьиной кислоты (рис. 1).

Характерный провал в центре зоны облучения на термограмме полностью исчезает к тридцатой секунде облучения (рис. 5, *а*, кривая 3). За всеми описанными выше основными этапами трансформации температуры в центре зоны облучения можно проследить по временному графику, представленному на рис. 5, *б*. После начала лазерного облучения температура быстро увеличивается со скоростью около 160 град·с $^{-1}$ (рис. 5, *б*, кривая 1). При достижении $T \sim 200^{\circ}\text{C}$ рост температуры резко замедляется до скорости ~ 0.9 град·с $^{-1}$ (рис. 5, *б*, кривая 2), что связано с интенсивным испарением муравьиной кислоты в объеме пленки. После окончательного удаления кислоты температура скачкообразно увеличивается до 255°C и затем выходит на плато (рис. 5, *б*, кривая 3).

Выводы

1. Впервые сформированы композиционные материалы на основе термостойкого поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-бисбензимидазола и наночастиц серебра при введении в матрицу полимера прекурсора Ag(fod) в среде сверхкритического диоксида углерода или методом полива из раствора с последующим восстановлением.

2. Методом импрегнации в среде сверхкритического диоксида углерода получены пленки с гомогенным распределением прекурсора в приповерхностных слоях (до 50 мкм). В свою очередь при формировании образцов методом полива из раствора можно создавать материалы с большей концентрацией наночастиц по всему объему образца.

3. Используемые методы восстановления прекурсора дают возможность варьировать образование наночастиц серебра по объему пленки. Термостойкость полимеров позволила провести восстановление прекурсора серебра до наночастиц путем отжига при температуре 150°C, что не представляется возможным в случае гибкоцепных полимеров. Лазерное восстановление дает возможность создавать локальные области, содержащие наночастицы.

4. Получены композиционные материалы с полосой плазмонного резонанса в области 450 нм. С помощью СЭМ продемонстрировано образование агломератов наночастиц серебра с размерами 50–150 нм в приповерхностных слоях отожженных пленок. Образование наночастиц при непрерывном лазерном облучении на длине волны 405 и 532 нм в пленках также было зафиксировано по появлению темного пятна в месте облучения и плазмонной полосы в спектре поглощения в области 460 нм. Данные СЭМ демонстрируют скопление агломератов наночастиц с размерами 100–200 нм в месте облучения.

5. Установлено влияние остаточных молекул муравьиной кислоты на изменение структурных и теплофизических свойств импрегнированной матрицы полимера в зоне облучения непрерывными лазерными источниками видимого диапазона длин волн. Измерения на пленках, проведенные во время лазерного облучения методами термографии, подтвердили данные ТГА об интенсивном выходе связанных молекул растворителя из матрицы при температуре 230–250°C.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-13-01422 (формирование композитного материала в среде scCO_2 , лазерно- и термоиндуцированное восстановление серебра, характеристика полученных

образцов) и РФФИ 16-33-00298 мол_а (синтез поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-бисбензимидазола).

Список литературы

- [1] Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006. 623 с.
- [2] Subianto S. // Polym. Int. 2014. V. 63. N 7. P. 1134–1144.
- [3] Abdolmaleki A., Molavian M. R. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2015. V. 54. N 12. P. 1241–1250.
- [4] Abdolmaleki A., Molavian M. R. // Compos. Interface. 2015. V. 22. N 3. P. 203–219.
- [5] Изаак Т. И., Бабкина О. В., Латин И. Н. и др. // Нанотехника. 2006. № 8. С. 34–44.
- [6] Chakraborty P. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. N 9. P. 2235–2249.
- [7] Zhou S. F., Reekie L., Chan H. P. et al. // Optics Express. 2012. V. 20. N 9. P. 9564–9571.
- [8] Leng J., Lan X., Liu Y., Du S. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. N 7. P. 1077–1135.
- [9] Sharma B., Frontiera R.R., Henry A.I. et al. // Mater. Today. 2012. V. 15. N 1. P. 16–25.
- [10] Chen Y. C., Young R. J., Macpherson J. V., Wilson N. R. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 44. P. 16167–16173.
- [11] Goncalves G., Marques P. A. // Chem. Mater. 2009. V. 21. N 20. P. 4796–4802.
- [12] Bagratashvili V. N., Rybaltovskii A. O., Ilyukhin S. S. et al. // Laser Phys. 2014. V. 24. N 12. P. 126001–126010.
- [13] Рыбалтовский А. О., Аксенов А. А., Герасимова В. И. и др. // СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 1. С. 50–57.
- [14] Bagratashvili V. N., Minaev N. V., Rybaltovsky A. A. et al. // Laser Phys. 2010. V. 20. N 1. P. 139–143.
- [15] D'Archivio A.A., Galantini L., Biffis A. et al. // Chem.-Eur. J. 2000. V. 6. 794–799.
- [16] Balan B. K., Chaudhari H. D., Kharul U. K., Kurungot S. // RSC Adv. 2013. V. 3. N 7. P. 2428–2436.
- [17] Краснов А. П., Токарева Н. В., Попов В. К. и др. // Трение и износ. 2003. Т. 24. № 4. С. 429–435.
- [18] Walba H., Isensee R. W. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. N 8. P. 2789–2791.
- [19] Тимашев П. С., Минаев Н. В., Терехин Д. В. и др. // СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 1. С. 29–39.
- [20] Битюрин Н. М. // Квант. электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 955–965.
- [21] Richardson H. H., Carlson M. T., Tandler P. J. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. N 3. P. 1139–1146.