

УДК 541.64:532.73:546.264-31

Золото- и серебросодержащий волокнисто-пористый политетрафторэтилен, полученный с использованием лазерного излучения, сверхкритического диоксида углерода и металло-парового синтеза

А.Ю. Васильков¹, Л.Н. Никитин¹, А.В. Наумкин¹, И.О. Волков¹, М.И. Бузин¹, С.С. Абрамчук¹, Ю.Н. Бубнов¹, Е.М. Толстопятов², П.Н. Гракович², Ю.М. Плескачевский²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

² Государственное научное учреждение Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, 246050, Гомель, ул. Кирова, 32а

E-mail: alexandervasilkov@yandex.ru

Поступила в редакцию: 18.05.2009

Принята в печать: 05.08.2009

Разработан комплексный подход к синтезу функциональных нанокompозитных материалов на основе волокнисто-пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученного воздействием излучения CO₂-лазера на блочный фторопласт-4. Волокнисто-пористый материал (ВПМ) – вата или войлок – был модифицирован сверхкритическим диоксидом углерода (СК CO₂) для создания в поверхностных слоях ВПМ нано- и микропор. Золото- и серебросодержащие нанокompозиты получены обработкой наноструктурированных ВПМ органосолями наночастиц металлов в изопропанол, приготовленными методом металло-парового синтеза. Состав и строение металлосодержащих фторполимеров были исследованы методами рентгеновской диагностики и электронной микроскопии.

GOLD-AND SILVER-CONTAINING FIBROPOROUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE, OBTAINED WITH COMBINATION OF LASER IRRADIATION, SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE TREATMENT AND METAL-VAPOUR SYNTHESIS

The combined approach to the synthesis of functional nanocomposite materials based on fibroporous polytetrafluoroethylene (PTFE) prepared by CO₂-laser irradiation of the block polytetrafluoroethylene sample (fluoroplast-4) has been developed. Fibroporous materials (FPM) such as cotton or felt were modified by the supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) treatment for the creation of nano- and the micropores in the surface layers of FPM fibres. The gold- and silver-containing fibroporous nanocomposites are obtained by processing of the nanostructured FPM with the organosols of the metal nanoparticles in isopropanol, prepared by the metal-vapour synthesis. Composition and structure of the metal-containing fluoropolymers were investigated by the methods of X-ray analysis and electron microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) относится к биостабильным полимерам и, благодаря своей высокой химической инертности и гидрофобности, широко используется в медицине [1]. Получение ПТФЭ в виде волокнисто-пористых материалов (ВПМ) [2–5] значительно расширило круг задач, в которых он может быть использован в качестве биологических барьерных элементов, obturаторов, изолирующих и перевязочных средств. Эти материалы весьма эффективны для очистки газов от водяных, масляных и кислотных аэрозолей.

Дальнейшее расширение области применения ПТФЭ может быть достигнуто посредством модифицирования ВПМ наночастицами металлов с целью придания им антибактериальных, магнитных и иных свойств. Введению в них необходимого количества наночастиц металлов, а также их эффективной стабилизации в поверхностных слоях, способствует повышение пористости материалов. Одним из методов формирования пористой структуры в ПТФЭ может быть его обработка в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) методом импульсного модифицирования (МИМ) [6].

Использование металло-парового синтеза (МПС) для получения моно- и биметаллических наночастиц различного состава и строения [7–9] совместно с МИМ позволило создать на основе порошкового материала – ультрадисперсного политетрафторэтилена новые гибридные наноматериалы [10].

В данном сообщении впервые представлен комплексный технологический подход к получению металлосодержащих нанокompозитов, основанный на совмещении трех ориги-

нальных методик – лазерной абляции ПТФЭ с образованием волокнисто-пористых материалов, их импульсной обработки в СК CO₂ и модифицировании наночастицами золота и серебра, полученными МПС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Волокнисто-пористый политетрафторэтилен получали методом обработки блочного полимера непрерывным излучением CO₂ лазера в вакууме [2, 3]. Использовали лазеры ЛГН-703 с мощностью излучения 40–45 Вт и ЛГН-709 с мощностью излучения 90–120 Вт. Упрощенная схема камеры абляции приведена на рис. 1. В качестве исходного материала мишени был взят ПТФЭ марки Ф-4 производства ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат».

Схема установки и методика работы со сверхкритическим CO₂ приведены в работе [11, 12]. Навеску полимера (3–5 г) в экстракционном контейнере помещали в автоклав объемом 12 см³, который герметизировали и продували в течение 2–3 мин диоксидом углерода для удаления воздуха и паров воды. После герметизации автоклава термостатировали при 90 °С и создавали давление CO₂ 90 МПа. После экспозиции полимера в данных условиях в течение 3 ч проводили быструю декомпрессию автоклава со скоростью выпуска CO₂ 5 см³/с. Импульсное, с быстрым выпуском CO₂, модифицирование полимеров СК-CO₂ выполняли последовательно дважды. Площадь поверхности пористых ВПМ после данной обработки, измеренная по методу БЭТ, повышалась на 8 % с 2.7 до 2.9 м²/г. В экспериментах применяли CO₂ со степенью

чистоты ~99.995 % (ГОСТ 8050-85).

Наноконкомпозиты на основе золота и серебра получали модифицированием фторполимеров, обработанных СК-СО₂ органоэолями металлов в изопропанолe, полученными МПС [6–9]. Металлы испаряли в вакууме 10⁻⁴ мм рт. ст. с вольфрамового прутка – золото (99.99 %) и с танталовой лодочки – серебро (99.99 %). Изопропанол (99.8 % Fluka) сушили и перегоняли над цеолитами в атмосфере очищенного Ar. Перед синтезом его дегазировали в вакууме чередованием циклов замораживание-размораживание. Пары металла и изопропанола одновременно конденсировали на стенках стеклянного реактора объемом 5 л, охлаждаемых жидким азотом. В типовых опытах мольное соотношение реагентов металл-изопропанол варьировали в пределах 1:300–500.

После окончания синтеза охлаждение снимали, соконденсат разогревали до плавления и полученным органоэолем в вакууме пропитывали фторполимер, который находился в сосуде Шленка. Избыток органоэоля удаляли, а оставшийся продукт сушили в вакууме при 100 °С.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM800 фирмы Kratos (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли магнийевый анод с энергией характеристического излучения MgK_α = 1253.6 эВ. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи: Cu 2p_{3/2} – 932.7 эВ, Ag 3d_{5/2} – 368.3 эВ и Au 4f_{7/2} – 84.0 эВ [13]. Компенсация поверхностной зарядки осуществлялась по пику F 1s, которому была приписана энергия 689.7 эВ, соответствующая ПТФЭ [14]. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности (КЭЧ), входящих в пакет прикладных программ.

ТГА исследования ПТФЭ и металлополимера проводили на дериватографе-К (МОМ, Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин и массе образца ~20 мг.

Микроскопические исследования наноконкомпозитов были выполнены на просвечивающем микроскопе LEO 912AB OMEGA, Zeiss (Германия) и сканирующем микроскопе Hitachi S-520 (Япония). Перед сканированием образцов на РЭМ поверхность пленок покрывалась слоем золота толщиной ~15 нм (IB-3 Ion Coater, Eiko Engineering, Япония).

Дифракционные измерения проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance (λ[CuK_α] = 1.54184 Å) в интервале углов 2θ 2–100°, с шагом 0.02° и временем экспозиции 10 с на шаг при комнатной температуре.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на калориметре DSC-822e (Mettler-Tolledo, Швейцария) при скорости нагревания/охлаждения ±20 °С/мин в атмосфере аргона на образцах массой ~10 мг. Температуру перехода определяли по положению максимума пика на ДСК-термограмме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по воздействию непрерывного излучения СО₂ лазера на политетрафторэтилен показали, что уникальные особенности этого полимера проявляются не только при ультракоротких импульсных воздействиях [15], но и при длительном непрерывном облучении [2].

Лазерная абляция полимеров представляет собой комплексный процесс,

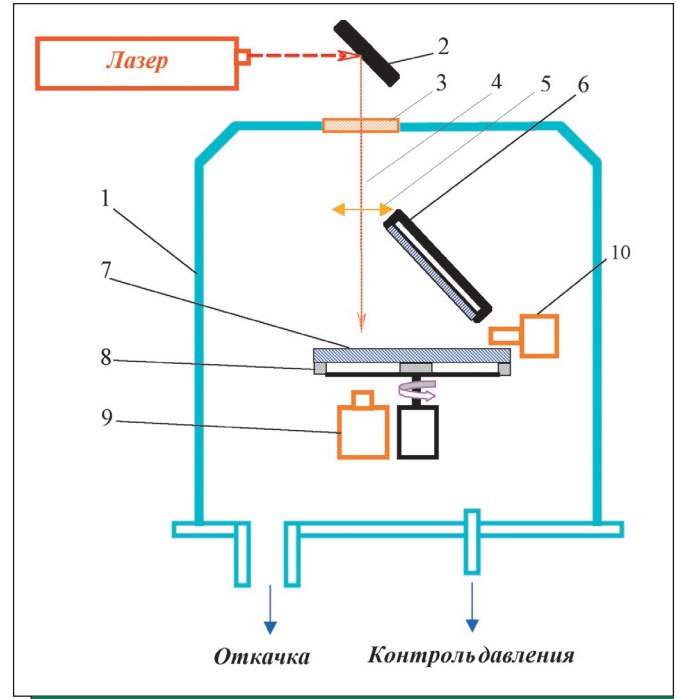


РИСУНОК 1 | Схема основного блока установки лазерной абляции. 1 – вакуумная камера; 2 – зеркало; 3 – вакуум-плотное окно для ввода излучения; 4 – путь лазерного луча; 5 – линза; 6 – подложка сбора продуктов абляции; 7 – ПТФЭ мишень; 8 – держатель мишени; 9 – датчик измерителя мощности излучения; 10 – веб-камера

включающий [16]: оптическое взаимодействие; теплопередачу; фазовые превращения; термическую деструкцию макромолекул; диффузию низкомолекулярных продуктов разложения в зоне лазерного воздействия; термохимические реакции в облучаемом слое полимера и в среде испаренных продуктов разложения полимера; испарение фрагментов макромолекул, которые в результате деструкции достигли массы, способной к сублимации без разложения при температуре, развивающейся на поверхности кратера.

Эксперименты по абляции большинства полимеров излучением СО₂ лазера дали результаты, предсказуемые на основе данных о термической деструкции в вакууме. Из числа промышленно выпускаемых полимеров аномальное поведение обнаружено только у ПТФЭ [2, 17, 18].

Воздействие излучения СО₂-лазера на ПТФЭ приводит к образованию продуктов абляции в двух агрегатных состояниях – в виде газа и в виде вытягиваемых газовым потоком микроскопических струй расплава. В стационарном режиме энергетического воздействия перемычки расплава между микрократерами под действием интенсивного потока горячего газа разрываются и вытягиваются вдоль потока (рис. 2).

При низкой интенсивности излучения волокно отбрасывается на периферию кратера и, оставаясь связанным с мишенью на его границе, образует вату из ПТФЭ. При высокой интенсивности излучения волокна отрываются от мишени и уносятся потоком продуктов деструкции. При попадании на твердую поверхность они сплавляются друг с другом в месте контакта,

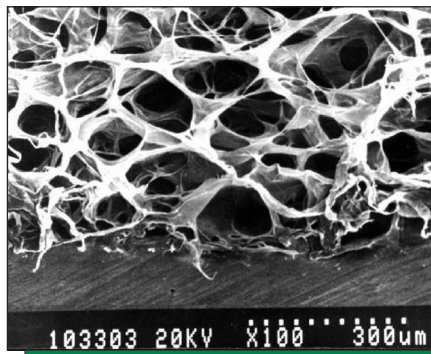


РИСУНОК 2 | Электронная микрофотография поперечного сечения поверхностного слоя кратера абляции

образуя слой войлока (рис. 3). В результате этих воздействий в поверхностном слое волокон образуются участки с измененным химическим строением [18], что показано методом РФЭС.

В спектре С 1s волокон выделены четыре состояния, соответствующие группам $CF_2-CF_2-CF_2$ (292.5 эВ), $CF_2-C-F-CF_2$ (290.4 эВ), $C-C-F_2-C$ (290.4 эВ), $C-C-F-C$ (288.1 эВ), и $C-C,H$ (285.0 эВ), а в спектре F1s – два, с энергиями связи 689.7 и 688.7 эВ. Количественный анализ методом РФЭС дает состав $C_{0.36}F_{0.66}$, близкий к стехиометрической формуле ПТФЭ – CF_2 . Исследование методом ТГА показало, что термическая стойкость исходного ПТФЭ и продуктов лазерной абляции одинакова и температура 5 % потери массы составляет 510 °С.

ИК-спектры исходного ПТФЭ и материала волокон идентичны, за исключением участка, ответственно-го за колебания в аморфном и кристаллическом состояниях.

Войлок имеет два уровня пористой структуры: один образован межволоконными промежутками, а второй определяется структурой волокон и включает внутренние нанопоры до 40 нм. Отдельные волокна, в основном войлока, оказываются перфорированными поверхностными нанопорами, что видно на рис. 3.

Анализ полученных результатов позволил предположить, что пористость второго уровня может быть развита в ещё большей степени при обработке в СК CO_2 и будет иметь более высокое сродство к наночастицам металлов, полученных методом металло-парового синтеза.

Выход ВПМ составляет 10–15 % при стандартных условиях облучения и возрастает до 24–26 % с увеличением температуры дополнительного нагрева мишени до 680 К.

Существенное влияние на форму волокон оказывает интенсивность лазерного излучения. При интенсивности излучения 0.6 МВт/м² волокна имеют преимущественно гладкую поверхность. Увеличение интенсивности до 50–100 МВт/м² приводит к волокнам с множеством ветвлений, отверстий нерегулярной формы (рис. 3).

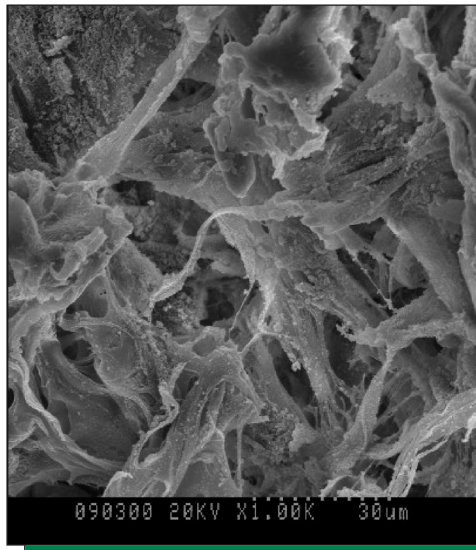


РИСУНОК 3 | Электронная микрофотография структуры поверхности войлока из ПТФЭ

Кристаллическое состояние волокнистой фракции продуктов абляции по данным рентгенодифракционных измерений, проведенных для различных условий процесса [16, 18], идентично промышленному ПТФЭ.

Аналогичный вывод может быть сделан по результатам исследования волокнистых продуктов методом ДСК. Теплофизические характеристики исследованных образцов ПТФЭ представлены в табл. 1, а на рис. 4 приведены типичные ДСК кривые для образца войлока при первом и втором нагревании. На термограммах присутствуют 2 эндотермических пика, первый из которых в области 20–30 °С отвечает переходу кристалл-кристалл, а второй, расположенный в интервале температур 300–340 °С, плавлению кристаллической фазы ПТФЭ.

Степень кристалличности (табл. 1), рассчитанная из данных ДСК, для исходного фторопласта Ф-4 и ваты практически одинакова, но различается у материалов – ваты и войлока, и, по-видимому, зависит от интенсивности лазерного излучения. Степень кристалличности ваты выше, чем войлока. Однако после кристаллизации в одинаковых условиях в ячейке микрокалориметра степень кристалличности образцов ваты и войлока возрастает и становится практически одинаковой (табл. 1). Об увеличении степени кристалличности свидетельствует также повышение температуры и возрастание теплоты низкотемпературного перехода кристалл-кристалл. Обработка войлока СК- CO_2 не вносит существенных изменений в его кристалличность, и для такого образца сохраняются все перечисленные выше особенности термического поведения ПТФЭ.

Модифицирование органоэполями золота и серебра СК- CO_2 обработанных ВПМ приводит к однородному материалу с содержанием металла в поверхностном слое от 2 до 9 масс. %. Этот состав регистрируется методом РФЭС. Однако микроанализ материала показывает существенно более низкое содержание металла в пределах 0.4–1.1 масс. %. Это свидетельствует о том, что наночастицы стабилизированы в основном в микро- и нанополостях приповерхностного слоя (до 50 Å), который доступен для диагностики методом РФЭС.

Данные ПЭМ СК- CO_2 обработанного волокна обнаруживают только нанотрещины и «тяги», которые нерегуляр-

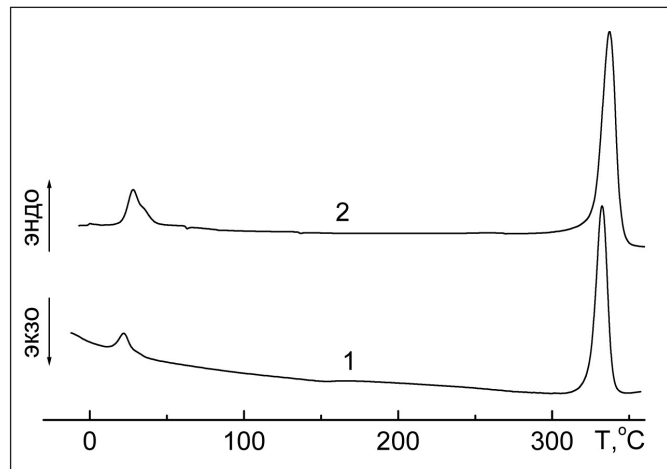


РИСУНОК 4 | ДСК-термограммы для образца материала войлок при первом (1) и повторном (2) нагревании при скорости нагревания 20 °С/мин

ТАБЛИЦА 1 | Термические характеристики образцов ПТФЭ ^{а)}

	$T_{к-к}^a$, °С	$\Delta H_{к-к}^a$, Дж/г	$T_{пл}^a$, °С	$\Delta H_{пл}^a$, Дж/г	α^b , %
Ф-4	22.4/28.1	3.4/8.8	332.5/336.2	46.0/52.0	56.1/63.4
Вата	22.3/28.2	3.5/8.7	332.1/337,2	45.7/51.9	55.7/63.3
Войлок	22.3/28.3	3.4/8.2	332.5/337.3	35.1/51.5	42.8/62.8
Войлок+ CO_2	22.3/28.5	3.2/8.2	333.0/337.6	33.9/51.1	41.3/62.3

^{а)} Параметры при первом/повторном нагревании.

^{б)} Теплота плавления для ПТФЭ со степенью кристалличности 100 % соответствует 82 Дж/г.

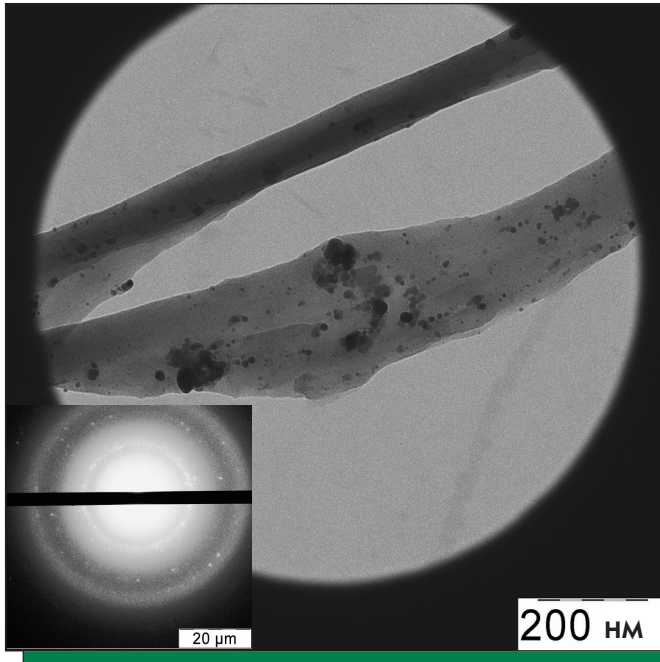


РИСУНОК 5 | На рисунке показаны: ПЭМ-микрофотография серебро-содержащего волокна войлока. В левом нижнем углу представлена его электронограмма

но расположены по поверхности материала. Распределение частиц серебра по поверхности образца (рис. 5) носит бимодальный характер и характеризуется частицами со средним размером 4 и 30 нм. Анализ нанометаллических образований с размерами от 20 до 40 нм показал, что они имеют структуру «виноградной грозди», которая объединяет более мелкие частицы. Наличие крупных частиц может быть обусловлено присутствием в исходном материале микрополостей, способных аккумулировать наночастицы из органозоля.

После нанесения Ag на волокно в обзорном спектре наряду с пиками, характерными для ПТФЭ и Ag, наблюдаются пики, характерные для кислорода. Количественный анализ методом РФЭС дает состав $C_{0.42}F_{0.54}O_{0.03}Ag_{0.01}$. Подача положительного и отрицательного напряжения смещения ($U_{см}$) величиной 7 В на образец приводит к смещению пиков F 1s и F KLL на 2 эВ в сторону больших и меньших величин энергии связи, соответственно, без изменения форм спектральных линий. Это указывает на отсутствие каких-либо физических и химических неоднородностей, связанных с фтором. Это также подтверждает незначительное изменение оже-параметра, находящееся в пределах экспериментальной погрешности. После нанесения Ag в спектрах F 1s исчезает плечо со стороны низких энергий, что отражает выравнивание электронного потенциала на поверхности вблизи атомов фтора. Аналогичное явление наблюдается и после нанесения наночастиц золота на войлок.

Форма спектральной линии Ag 3d не меняется при подаче $U_{см}$. Независимо от полярности прикладываемого напряжения пик Ag 3d_{5/2} смещается на 0.3 эВ в сторону больших энергий. Однако в спектрах C 1s и O 1s при подаче $U_{см}$ наблюдаются изменения как в форме линий, так и в положении пиков (рис. 6, табл. 2), что указывает на присутствие областей, отличающихся по проводимости и эмиссионным свойствам и, соответственно, по составу. Изменения в энергетическом положении пика Ag 3d_{5/2} в зависимости от прикладываемого напряжения смещения при сохранении формы спектральной линии указывают на присутствие заряда на частицах Ag. Наблюдаемый сдвиг пика Ag 3d_{5/2} в сторону высоких энер-

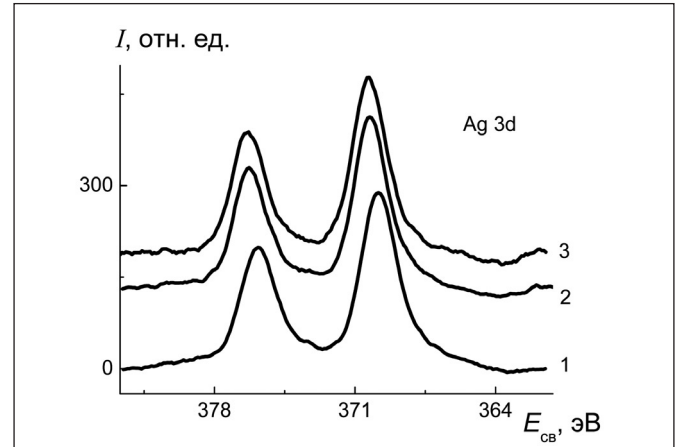


РИСУНОК 6 | Фотоэлектронные спектры Ag 3d образца Ag/волокно, зарегистрированные при $U_{см} = 0$ (1), -7 (2) и $+7$ В (3). Спектры приведены с учетом поверхностной зарядки и нормированы по пику с максимальной интенсивностью

гий может свидетельствовать как о положительном заряде на частицах Ag, так и о размерном эффекте. В спектрах черни Ag наблюдается слабая зависимость величины полной ширины на половине высоты (ПШПВ) пика Ag 3d_{5/2} от $U_{см}$ при сохранении положения пика (после учета величины $U_{см}$). Минимальная величина ПШПВ, равная 1.3 эВ, наблюдается при $U_{см} = 0$ В, а максимальная 1.5 эВ при $U_{см} = -7$ В. При $U_{см} = 7$ В величина ПШПВ принимает промежуточное положение 1.4 эВ. В этом случае уширение спектра происходит как при положительной, так и при отрицательной величине $U_{см}$, что является признаком присутствия заряда на частицах Ag, который, по-видимому, и приводит к изменениям в спектре Ag 3d, описанным выше.

Наблюдаемый сдвиг Ag 3d_{5/2} относительно положения для эталонного Ag образца, равный 1.5 эВ, обусловлен в основном дифференциальной зарядкой поверхности образца и не является результатом химического взаимодействия между атомами Ag и ПТФЭ. Дифференциальная зарядка проявляется в уширении пика Ag 3d_{5/2} на 0.9 эВ относительно пика черни, ПШПВ которого равна 1.3 эВ при $U_{см} = 0$ В. Уменьшение интенсивности пика с энергией 688.7 эВ в спектре F 1s примерно в два раза может быть вызвано взаимодействием между Ag и F.

Из табл. 2 видно, что при варьировании напряжения смещения изменяются энергии связи всех пиков относительно

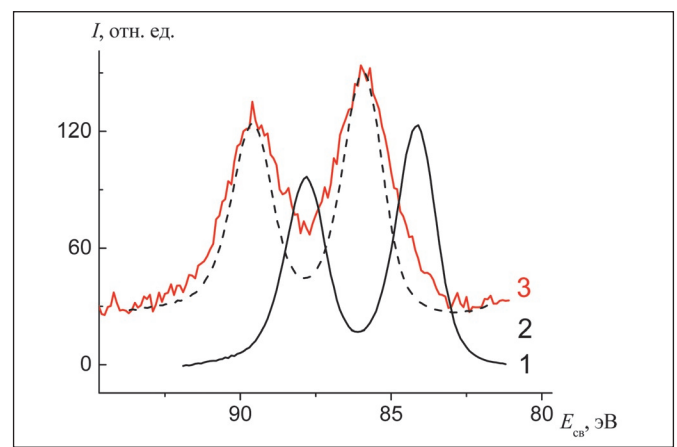


РИСУНОК 7 | Фотоэлектронные спектры Au 4f фольги Au (1), после смещения на 0.9 эВ (2) и образца Au/волокно (3)

ТАБЛИЦА 2 | Энергии связи фотоэлектронных пиков (E_{cb}), кинетические энергии оже-пиков (FKLL) и оже-параметры (α) исходного и металлсодержащих ПТФЭ

Образец	E_{cb} , C1s, эВ	E_{cb} , F1s, эВ	E_{cb} , O1s, эВ	E_{cb} , Ag3d _{5/2} , эВ	E_{cb} , Au 4f _{7/2} , эВ	FKLL, эВ	α , эВ
ПТФЭ	292.50	689.7				651.7	1341.4
Ag чернь	285.0		532.4	368.4			
Ag/волокно, U_{cm}^a (В)							
0	292.9		532.9	369.9		651.5	1341.2
+7	292.9		533.5	370.2		651.5	1341.2
-7	292.7		532.9	370.2		651.5	1341.3
Au/волокно	293.0	689.7			84.9		
Ag, фольга				368.3			
Au, фольга					84.0		

a) U_c — напряжение смещения, подаваемое на образец.

пика F 1s, что также указывает на неоднородность образца, поскольку в случае однородного образца разность энергий связи F 1s – C 1s и других не должны зависеть от прикладываемого напряжения смещения, а являются постоянными.

Введение наночастиц Au приводит к смещению основного пика в спектре C 1s и увеличению его ПШПВ на 0.1 и 0.3 эВ относительно аналогичного пика в спектрах исходного волокна ПТФЭ и образца Au/волокно, ПШПВ которого равна 2.8 эВ. При этом сдвиг пика Au 4f_{7/2} относительно пика фольги Au равен 0.9 эВ, а ПШПВ – 2.4 эВ, в случае фольги Au величина ПШПВ равна 1.6 эВ. На рис. 7 представлены соответствующие спектры Au 4f. Величины сдвига и ПШПВ указывают на проявление размерного эффекта.

Выводы

Разработана комплексная методика получения золото- и серебросодержащих нанокompозитных материалов на основе волокнисто-пористого политетрафторэтилена, полученного лазерной абляцией фторопласта-4.

Установлено, что волокна фторполимера имеют близкое к исходному ПТФЭ химическое строение. Обработка волокнисто-пористого фторполимера в сверхкритическом диоксиде углерода методом импульсного модифицирования приводит к 8 % увеличению удельной поверхности и образованию нанопор в приповеохностном слое. Пористая структура фторматериалов после СК-СО₂ обработки эффективно стабилизирует частицы золота и серебра со средним размером 4 и 30 нм, полученные металло-паровым синтезом.

*Авторы благодарят А.В. Большакову за электронно-микроскопические исследования.
Работа поддержана РФФИ (гранты № 07-03-91584, 08-03-00294, 08-03-90012 и 08-03-00389), РАН (проект по комплексной программе ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло, полимерных и композиционных материалов») и Белорусским республиканским ФФИ (проект № ТО8Р-116).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е., Моисеев Ю.В. // Макрокинетические аспекты биосовместимости и биодеградируемости полимеров. Успехи химии. 1994. Т.63. № 10. С. 905–921.
- Красовский А.М., Толстопятов Е.М. // Использование лазерного излучения для формирования полимерных пленок в вакууме на поверхности твердого тела. Поверхность. Физ., хим., механика. 1985. № 1. С. 143–149.
- Красовский А.М., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф. Способ получения ваты из политетрафторэтилена. Авторское свидетельство СССР № 1461052. 1986.
- Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Получение тонких пленок распыления полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника. 1989.
- Tolstopyatov E.M., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Krasovsky A.M. // Destruction of polytetrafluoroethylene under the action of carbon dioxide laser radiation at low pressure. Proc. SPIE. 1998. V. 3343. Part. 2. P. 1010–17.
- Vasil'kov A., Naumkin A., Nikitin L., Volkov I., Podshibichin V., Lisichkin G. // Ultrahigh molecular weight polyethylene modified with silver nanoparticles prepared by metal-vapour synthesis. AIP Conference Proceeding. 2008. V. 1042. P. 255–257.
- Николаев С.А., Смирнов В.В., Белецкая И.П., Васильков А.Ю., Наумкин А.В., Тюрина Л.А. // Синергизм каталитического действия Au-Ni нанокompозитов в аллильной изомеризации аллилбензола. Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9–10. С. 58–66.
- Vasil'kov A.Yu., Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Naumkin A.V., Volkov I.O., Podshibichin V.L. // An XPS study of the synergetic effect of gold and nickel supported on SiO₂ in the catalytic isomerization of allylbenzene. Mendelevov Communication. 2007. V. 17. № 5. P. 268–270.
- Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Васильков А.Ю., Наумкин А.В., Подшибихин В.Л., Волков И.О. // Электронные и магнитные свойства кластерных нанокompозитов на основе Fe-Au, приготовленных бинарным металло-паровым синтезом. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 76–81.
- Никитин Л.Н., Васильков А.Ю., Хохлов А.Р., Бузник В.М. // Металлополимерные композиты, полученные с помощью сверхкритического диоксида углерода и металло-парового синтеза. ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 501–505.
- Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. // Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением покрытий из сверхкритической двуокиси углерода. Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 1. С. 448–462.
- Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Саид-Галиев Э.Е. Гамзазаде А.И., Хохлов А.Р. // Формирование пористости в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода. Сверхкрит. флюиды. Теория и практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 77–88.
- Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R., Jr. // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003); <http://srdata.nist.gov/xps>.
- Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992.
- Serafetinidis A.A., Makropoulou M.I., Skordoulis C., Kar A.R. // Ultra-short pulsed laser ablation of polymers. Appl. Surf. Sci. 2001. V. 180. P. 42–56.
- Толстопятов Е.М. Докторская диссертация. Физические закономерности диссоциативного формирования тонких полимерных покрытий. Диссертация д.т.н. Гомель, Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси. 2007.
- Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Рябенко И.Л. // О механизме образования волокон при лазерной абляции политетрафторэтилена. Вопросы химии и химической технологии. 2002. № 3. С. 128–131.
- Tolstopyatov E.M. // Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO₂ laser beam. J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1993–1999.