

## ГИБКИЕ ГКР-АКТИВНЫЕ ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ВЫРАЩЕННЫХ В ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ, ПРИВИТОЙ К ПЛЕНКЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А. А. Горбачев, И. А. Ходасевич, О. Н. Третинников\*

УДК 535.371:546.57

Институт физики НАН Беларуси,  
220072, Минск, Беларусь; e-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 27 января 2020)

*Гибкие ГКР-подложки получены фотоактивированным синтезом наночастиц серебра в тонком (10—170 нм) слое полиакриловой кислоты, химически привитой к поверхности пленки полипропилена. Плазмонное поглощение и ГКР-активность подложек исследованы в зависимости от толщины привитого слоя для фиксированного времени синтеза наночастиц. Полученные результаты указывают на плотную трехмерную упаковку плазмонных наночастиц в привитом полимере. Подложки имеют устойчивую к хранению и равномерную по поверхности ГКР-активность.*

**Ключевые слова:** ГКР-подложки, плазмонные наночастицы серебра, полиакриловая кислота, полипропилен.

*Flexible SERS substrates were obtained by the photo-activated synthesis of silver nanoparticles in a thin (10—170 nm) layer of poly(acrylic acid) chemically grafted to the surface of a polypropylene film. The plasmonic absorption and the SERS activity of the substrates were studied depending on the thickness of the grafted layer for a fixed time of nanoparticle synthesis. The results indicate dense three-dimensional packing of plasmonic nanoparticles in the grafted polymer layer. The substrates have a storage-stable and surface-uniform SERS activity.*

**Keywords:** SERS substrates, plasmonic nanoparticles, silver, poly(acrylic acid), polypropylene.

**Введение.** Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) — уникальный метод, позволяющий детектировать и анализировать химические соединения в следовых количествах вплоть до единичных молекул по их колебательным спектрам [1]. Сверхвысокая чувствительность метода преимущественно обусловлена огромным (до  $10^{10}$ ) усилением КР для молекул вблизи или на поверхности плазмонных материалов за счет интенсивных электромагнитных полей, индуцируемых резонансным возбуждением локализованных поверхностных плазмонов падающим светом [2, 3]. Эти наведенные электромагнитные поля сосредоточены в так называемых горячих точках (hot spots) — нанометровых (<10 нм) зазорах между плазмонными структурами нанотекстурированных поверхностей или между плазмонными наночастицами (НЧ) [4—7]. Поэтому ключевым фактором достижения высокой активности подложек для ГКР-спектроскопии является высокая концентрация горячих точек [8, 9]. Важно также, чтобы горячие точки были однородными по размеру и форме и равномерно распределялись по поверхности подложки. Это достигается методами электронно-лучевой литографии в сочетании с термическим вакуумным испарением и реактивным ионным травлением на жестких неорганических носителях, таких как стекло, кремний, оксид алюминия (см., например, [10, 11]). Однако эти методы требуют сложного оборудования, имеют низкую производительность и, соответственно, мало пригодны для производства ГКР-подложек в больших масштабах и с низкой стоимостью.

---

## FLEXIBLE SERS-ACTIVE SUBSTRATES BASED ON SILVER NANOPARTICLES GROWN IN POLY(ACRYLIC ACID) GRAFTED TO A POLYPROPYLENE FILM

A. A. Gorbachev, I. A. Khodasevich, O. N. Tretinnikov\* (B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of the Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by)

Менее дорогой и более производительной альтернативой литографическим способам является использование плазмонных НЧ, синтезируемых в растворах методами коллоидной химии. Для получения двух- и трехмерной плотной упаковки коллоидных НЧ серебра и золота на твердых неорганических подложках разработаны подходы, основанные на применении полимерных электролитов. Один подход заключается в многократном послойном нанесении растворов НЧ и противоположно заряженных полиэлектролитов. При этом НЧ иммобилизуются в сетке полимерных цепей за счет сильных электростатических взаимодействий [12, 13]. Слабость этого подхода в том, что полиэлектролит вместе с иммобилизованными НЧ может отслаиваться от подложки под действием влаги, растворителей, механических воздействий. Слой полиэлектролита, связанный с подложкой химически (а значит, необратимо), можно получить методами поверхностной прививочной полимеризации [14]. Образующийся на поверхности слой полимера представляет собой полимерную “щетку” (polymer brush), состоит из полимерных цепей, у которых один конец свободен, а другой ковалентно связан с поверхностью. Синтез и ГКР-активность НЧ серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитых полиэлектролитах на подложках из стекла и кремния, описаны в [15—17].

Во многих современных практических приложениях для реализации аналитического потенциала ГКР-спектроскопии требуются гибкие ГКР-подложки. Разработка и исследование таких подложек являются одним из приоритетных направлений развития ГКР-спектроскопии в последние годы [18]. Для получения гибких ГКР-подложек в [19] методом термического вакуумного испарения на кремниевой пластине формировали столбчатую структуру из наностержней серебра, поверх которой синтезировали пленку полидиметилсилоксана и отрывали ее вместе с наностержнями от пластины. Метод термического вакуумного испарения использован также для получения гибких ГКР-подложек с плотноупакованными сферическими НЧ серебра на пленке полиэтилентерефталата [20] и на нанотекстурированной поверхности пленки полиакрилонитрила [21]. Сообщается об изготовлении гибких ГКР-подложек методами концентрирования коллоидных НЧ серебра и золота на межфазной границе коллоидного раствора НЧ и раствора полимера с последующим формированием полимерной пленки, несущей НЧ [22, 23]. Все описанные выше гибкие ГКР-подложки имеют один общий недостаток. Он связан с тем, что полимеры, используемые для основы ГКР-подложек, по очевидным причинам не должны растворяться в воде, а значит, не должны содержать высокополярные химические группы. Однако неполярные и малополярные полимеры имеют очень низкую адгезию к металлам. Поэтому ГКР-подложки на их основе имеют низкую эксплуатационную стойкость. Удивительно, но возможность получения гибких ГКР-активных подложек с прочно связанными плазмонными НЧ путем иммобилизации последних в поверхностно-привитых высокополярных полимерах до настоящего времени не рассматривалась.

Цель настоящей работы — получение и исследование гибких ГКР-активных подложек с прочно связанными и плотно упакованными плазмонными НЧ путем фотохимической модификации поверхности пленки полипропилена (ПП) привитой полиакриловой кислотой (ПАК) и последующего синтеза НЧ серебра в слое поверхностно-привитой ПАК.

**Эксперимент. Материалы.** Использованы двухосно ориентированные пленки ПП толщиной 40 мкм, полученные от местного производителя. Перед применением пленки очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Акриловая кислота (АК) (Sigma-Aldrich, 99 %), бензофенон (БФ) (Sigma-Aldrich, 99 %), родамин Б (RhB) ( $\geq 95$  %, Sigma) и нитрат серебра (ХЧ, “Реахим”) применялись без дополнительной очистки.

*Прививочная полимеризация АК на поверхности пленок ПП.* Поверхностную функционализацию пленок ПП химически привитой ПАК проводили с помощью УФ-индуцированной поверхностной прививочной полимеризации. Использовали разработанный ранее метод [24, 25], объединяющий два подхода — прививку в тонком жидком слое реагентов [26] и прививку из водного раствора мономера с предварительно нанесенным на поверхность не растворимым в воде фотоинициатором [27]. Пленку ПП помещали в 5 %-ный раствор БФ в ацетоне на 5 мин, сушили не менее 20 мин на воздухе, укладывали на кварцевую пластину, наносили на поверхность пленки каплю недеаэрированного 20 %-ного водного раствора АК заданного объема и накрывали второй кварцевой пластиной так, чтобы раствор равномерно распределился по всей поверхности пленки. При таком способе нанесения толщина слоя раствора мономера 7—10 мкм. Полученную кювету фиксировали по краям металлическими зажимами и облучали в течение заданного времени УФ излучением с  $\lambda = 365$  нм и плотностью мощности 70 мВт/см<sup>2</sup> при  $T = 42 \pm 1$  °С. После облучения пленку извлекали из кюветы, отмывали от остаточного мономера и частично образующегося гомополимера в дистиллированной воде при ком-

натной температуре в течение 8 ч при непрерывном перемешивании с заменой воды каждые 2 ч. После этого пленки споласкивали в растворе соляной кислоты с pH 5 и сушили в течение 24 ч на воздухе.

*Определение толщины слоя привитой ПАК.* Плотность прививки (количество привитой ПАК на единицу площади) определяли колориметрическим методом [28] с использованием красителя RhB. Готовили водный раствор с pH 10 и концентрацией красителя 0.5 ммоль/л, помещали в него пленку ПП с поверхностно-привитой ПАК на 5 ч при непрерывном встряхивании. Затем пленку отмывали в водном растворе NaOH с pH 9 от красителя, не связавшегося с привитой ПАК. После этого пленку помещали в 20 %-ный раствор уксусной кислоты на 30 мин при постоянном встряхивании для десорбции красителя. Концентрацию красителя определяли из оптической плотности раствора на  $\lambda = 554$  нм. Для этого использовали заранее полученную калибровочную зависимость оптической плотности раствора от концентрации красителя. Плотность прививки рассчитывали исходя из предположения, что каждая карбоксильная группа привитой ПАК связывается с одной молекулой красителя. Толщину привитого слоя рассчитывали делением плотности прививки на объемную плотность привитой ПАК, полагая ее равной объемной плотности гомополимера ПАК (1.39—1.41 г/см<sup>3</sup>) [29, 30].

*Темплатный синтез НЧ серебра в поверхностно-привитой ПАК.* Для получения НЧ серебра пленки, модифицированные поверхностно-привитой ПАК (пленки ПП-g-ПАК), фиксировали на дне чашки Петри (диаметром 55 мм, высотой 15 мм) модифицированной поверхностью вверх, заливали в чашку раствор нитрата серебра с концентрацией 0.1 М в деионизованной воде, закрывали крышкой, выдерживали в течение 20 мин в темноте и экспонировали в течение 40 мин (в исследовании стабильности образцов при хранении 50 мин) УФ излучением с  $\lambda = 365$  нм и плотностью мощности 50 мВт/см<sup>2</sup>. После этого пленки промывали в дистиллированной воде, споласкивали в новой порции воды и сушили на воздухе. Образцы размером 3.5×4 см<sup>2</sup> хранились в темноте при  $T = 23 \pm 2$  °С.

*Спектральные исследования.* Спектры электронного поглощения зарегистрированы на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500. Для изучения плазмонного усиления КР света готовили раствор красителя RhB в деионизованной воде с концентрацией 10<sup>-5</sup> моль/л в исследовании зависимости ГКР-активности от толщины слоя привитой ПАК и 10<sup>-4</sup> моль/л в исследовании стабильности при хранении и равномерности сигнала ГКР по поверхности образцов. Далее 0.02 мл раствора наносили на пленки с НЧ серебра и сушили в течение  $\geq 12$  ч. Диаметр пятна, образованного красителем, составлял 4—5 мм.

В исследовании ГКР-активности полученных подложек при различных толщинах привитого слоя спектры КР возбуждались излучением гелий-кадмиевого лазера ГКЛ-40И (ОАО “Плазма”, Россия) с  $\lambda = 441.6$  нм. С помощью цилиндрической линзы ( $f = 150$  мм) излучение фокусировалось на образец в полосу длиной 1.5 мм. Подложка крепилась на вращающемся держателе, что обеспечивало усреднение сигнала КР по всей поверхности образца, поэтому геометрия возбуждения/регистрации спектров составляла 45°. Рассеянное излучение собиралось и фокусировалось двухлинзовым объективом на входную щель спектрометра MS3504i (“Солар” ТИИ, Беларусь) через notch-фильтр со стоп-зоной в области 442 нм (Semrock, США), разлагалось на дифракционной решетке 1800 штр/мм и регистрировалось с помощью охлаждаемой жидким азотом ПЗС-камеры Spec 10:256E (Roper Scientific, США) со спектральным разрешением 2.1 см<sup>-1</sup>.

В исследованиях стабильности ГКР-активности подложек при хранении и воспроизводимости сигнала ГКР по поверхности образцов спектры КР зарегистрированы на спектрометре Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенном аргоновым лазером (488 нм, 2 мВт), а также дифракционной решеткой 1200 штр/мм. Эталонном для измерений служил пористый кремний.

**Результаты и их обсуждение.** Прививочная полимеризация АК приводит к образованию на поверхности пленки ПП слоя цепей ПАК, каждая из которых химически связана одним концом с поверхностью пленки. Толщину привитого слоя варьировали от 10 до 170 нм, увеличивая время полимеризации в диапазоне 30—120 с. НЧ серебра в привитом слое получали фотоактивированным синтезом, приводящим к восстановлению ионов серебра, сорбированных привитым полимером из водного раствора AgNO<sub>3</sub>, и образованию серебряных НЧ, стабилизированных цепями ПАК. На рис. 1 показаны спектры плазмонного поглощения НЧ серебра, синтезированных на пленках ПП в слое привитой ПАК разной толщины при одинаковом времени синтеза НЧ. Показан также спектр одной из пленок до синтеза НЧ, по которому видно, что пленки без НЧ практически полностью прозрачны в рассматриваемой области. Обращает на себя внимание, что НЧ, выращенные в слое привитой ПАК толщиной 14 нм, на длине волны максимума плазмонного резонанса (460 нм) поглощают 90 % пада-

ющего излучения ( $A = 1.04$ ). Это свидетельствует о высокой плотности упаковки НЧ. С ростом толщины привитого слоя плазмонное поглощение усиливается, при этом длина волны максимума поглощения и контур полосы не изменяются. Неизменность положения максимума и формы полосы может означать, что при фиксированном времени синтеза толщина слоя привитой ПАК не влияет на распределение по размеру и плотность упаковки образующихся НЧ. Тогда усиление плазмонного поглощения с ростом толщины привитого слоя следует объяснить ростом количества образующихся НЧ, который в свою очередь объясняется тем, что увеличение толщины привитого слоя увеличивает реакционный объем, в котором проводится синтез НЧ.

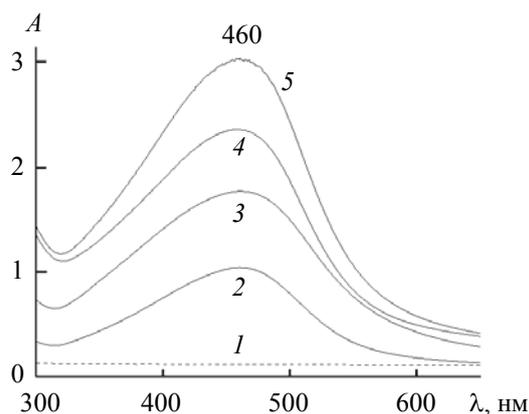


Рис. 1. Спектр поглощения пленки ППА с поверхностно-привитой ПАК (1) и плазмонное поглощение НЧ серебра, выращенных в слое поверхностно-привитой ПАК толщиной 14 (2), 71 (3), 107 (4) и 164 нм (5)

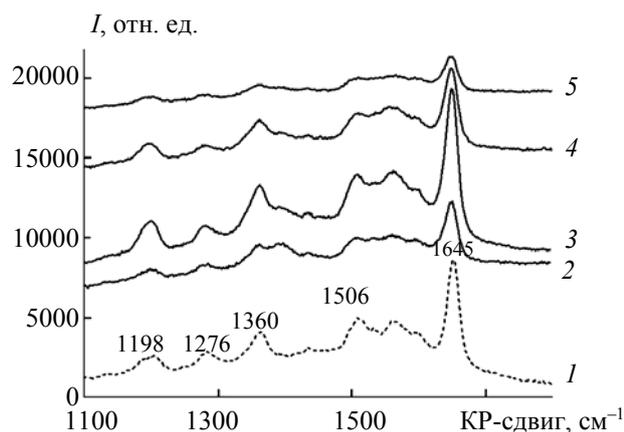


Рис. 2. КР-спектры RhB из водного раствора на пленках ППА с привитой ПАК без НЧ серебра (1) и с НЧ серебра (2—5); концентрация красителя  $10^{-2}$  (1) и  $10^{-5}$  моль/л (2—5); толщина привитого слоя 14 (2), 71 (3), 107 (4) и 164 нм (5); спектры смещены по оси ординат для наглядности

На рис. 2 представлены спектры КР RhB из водного раствора концентрации  $10^{-2}$  моль/л на пленке ППА с привитой ПАК без НЧ серебра и концентрации  $10^{-5}$  моль/л на пленках ППА с привитой ПАК, содержащей НЧ серебра, при разной толщине привитого слоя. Во всех спектрах образцов четко видны полосы при 1198, 1276, 1360, 1506, 1536 и 1645  $\text{см}^{-1}$ , которые по положению, форме и соотношению интенсивностей идентичны полосам RhB [31]. Для определения ГКР-активности из представленных на рис. 2 спектров рассчитан коэффициент усиления ( $EF$ ) сигнала КР на НЧ серебра:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}} \times C_0}{I_0 \times C_{\text{SERS}}},$$

где  $I_{\text{SERS}}$  — интенсивность полосы КР RhB при 1645  $\text{см}^{-1}$  на пленке с НЧ серебра;  $C_{\text{SERS}}$  — концентрация раствора RhB, нанесенного на эти пленки ( $10^{-5}$  моль/л);  $I_0$  — интенсивность полосы КР RhB при 1645  $\text{см}^{-1}$  на пленке без НЧ серебра;  $C_0$  — концентрация раствора RhB, нанесенного на эту пленку ( $10^{-2}$  моль/л). Полученные коэффициенты усиления в зависимости от толщины слоя привитой ПАК представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением толщины привитого слоя ГКР-активность подложек сначала возрастает, достигает максимума при толщине слоя  $\sim 60$  нм, а затем снижается. Как показано выше, с увеличением толщины привитого слоя возрастает количество находящихся в нем НЧ серебра. Это объясняет первоначальный рост усиления сигнала КР (рис. 3). Последующее снижение ГКР-активности можно объяснить, если принять во внимание, что увеличение количества НЧ серебра с ростом толщины привитого слоя сопровождается усилением плазмонного поглощения, в результате чего подложки с толщиной привитого слоя  $>100$  нм поглощают, как видно из рис.1,  $>99\%$  излучения на  $\lambda_{\text{возб}} = 441.6$  нм, т. е. при относительно больших толщинах прививки вклад в ГКР дают не все НЧ, а только расположенные вблизи внешней поверхности привитого слоя.

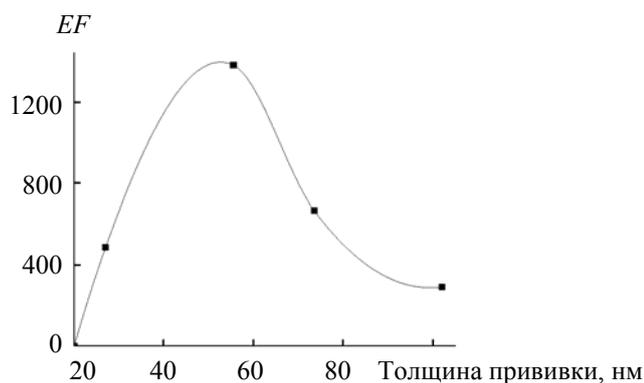


Рис. 3. Зависимость ГКР-активности НЧ серебра, выращенных в слое привитой ПАК на пленке ПП, от толщины привитого слоя

На рис. 4 показаны спектры ГКР RhB, зарегистрированные на разработанных подложках сразу после синтеза и после хранения подложек в темноте при комнатных условиях в течение заданного времени. Полученное из этих спектров изменение нормированной интенсивности полосы при  $1645\text{ см}^{-1}$  со временем хранения показано на рис. 5. Как видно, сигнал КР падает на 9 % за три дня и на 20 % за 10 дней хранения, после чего падение замедляется и через 180 дней составляет всего 38 %. Стабильность полученных ГКР-подложек сопоставима с лучшими характеристиками стабильности и даже превышает их [32, 33].

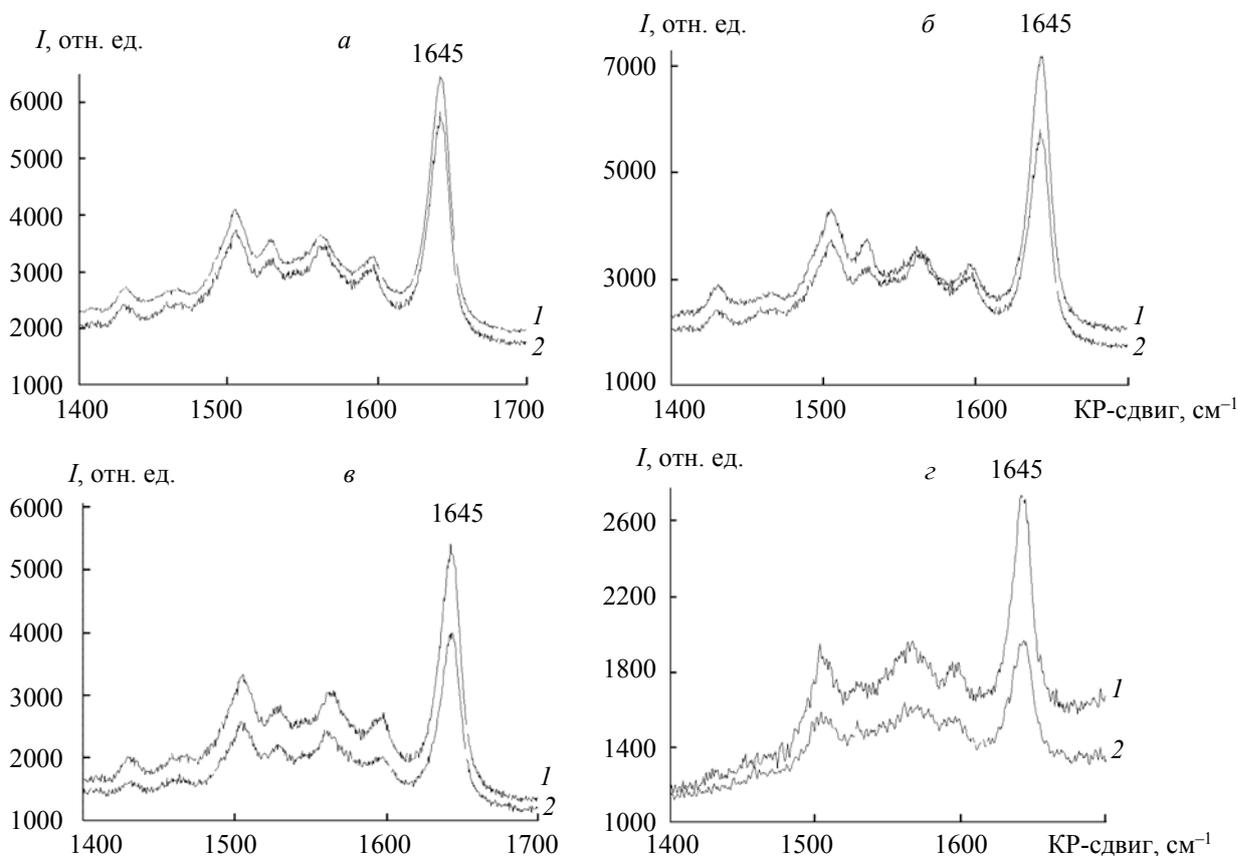


Рис. 4. ГКР-спектры RhB, зарегистрированные на разработанных подложках сразу после получения (1) и после хранения в темноте при комнатных условиях (2); время хранения 3 (а), 10 (б), 95 (в) и 180 дней (г)

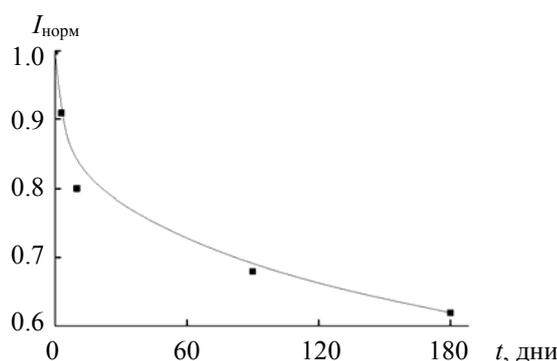


Рис. 5. Зависимость нормированной интенсивности полосы при  $1645 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ГКР красителя RhB на разработанных подложках от времени хранения

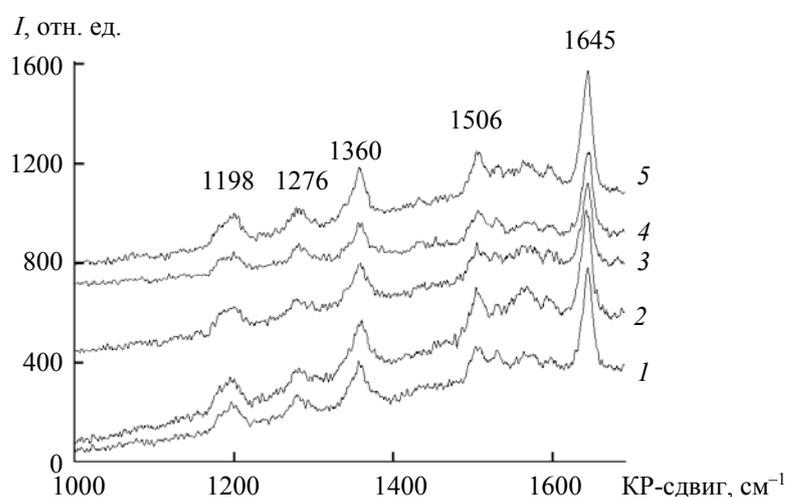


Рис. 6. ГКР-спектры RhB на разработанной подложке, зарегистрированные на пяти разных участках поверхности; спектры смещены по оси ординат для наглядности

На рис. 6 представлены спектры ГКР RhB, зарегистрированные на разных участках образца разработанных ГКР-подложек. Видно, что они схожи по интенсивности. Количественный анализ показывает, что отклонение интенсивностей полосы при  $1645 \text{ см}^{-1}$  от среднего значения для всех спектров  $\leq 10\%$ . Это свидетельствует о достаточно высокой воспроизводимости сигнала ГКР по поверхности образца и равномерном распределении НЧ серебра.

**Заключение.** Впервые получены и исследованы ГКР-активные подложки на основе плазмонных наночастиц, синтезированных в слое полимерных цепей, химически привитых к поверхности гибкого пластикового носителя. Установлены характеристики плазмонного поглощения наночастиц серебра, выращенных при одинаковом времени синтеза, но разной толщине привитого слоя, которые указывают на плотную трехмерную упаковку наночастиц в поверхностно-привитом полимере. Полученные подложки имеют равномерную ГКР-активность по поверхности образца и сохраняют ее в течение длительного хранения в темноте при комнатных условиях.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18М-105).

- [1] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld. *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1667—1670
- [2] K. A. Willets, R. P. Van Duyne. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58** (2007) 267—297
- [3] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne. *Ann. Rev. Anal. Chem.*, **1** (2008) 601—626
- [4] F. J. García-Vidal, J. B. Pendry. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, N 6 (1996) 1163—1166
- [5] H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll, L. Börjesson. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, N 21 (1999) 4357—4360
- [6] J. P. Camden, J. A. Dieringer, Y. Wang, D. J. Masiello, L. D. Marks, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, N 38 (2008) 12616—12617
- [7] Y. Fang, N. H. Seong, D. D. Dlott. *Science*, **321**, N 5887 (2008) 388—392
- [8] S. Y. Ding, J. Yi, J. F. Li, B. Ren, D. Y. Wu, R. Panneerselvam, Z. Q. Tian. *Nat. Rev. Mater.*, **1** (2016) 16021
- [9] S. Y. Ding, E. M. You, Z. Q. Tian, M. Moskovits. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, N 13 (2017) 4042—4076
- [10] Y. J. Oh, K. H. Jeong. *Adv. Mater.*, **24**, N 17 (2012) 2234—2237
- [11] M. Chirumamilla, A. Toma, A. Gopalakrishnan, G. Das, R. P. Zaccaria, R. Krahne, E. Rondani, M. Leoncini, C. Liberale, F. De Angelis, E. Di Fabrizio. *Adv. Mater.*, **26**, N 15 (2014) 2353—2358
- [12] S. Mühlig, D. Cialla, A. Cunningham, A. März, K. Weber, T. Bürgi, F. Lederer, C. Rockstuhl. *J. Phys. Chem. C*, **118**, N 19 (2014) 10230—10237
- [13] Z. Liu, Z. Yan, L. Bai. *Appl. Surf. Sci.*, **360** (2016) 437—441
- [14] W. L. Chen, R. Cordero, H. Tran, C. K. Ober. *Macromolecules*, **50**, N 11 (2017) 4089—4113
- [15] S. Gupta, M. Agrawal, M. Conrad, N. A. Hutter, P. Olk, F. Simon, L. M. Eng, M. Stamm, R. Jordan. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, N 11 (2010) 1756—1761
- [16] Y. Yang, W. Wang, T. Chen, Z. R. Chen. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **6**, N 23 (2014) 21468—21473
- [17] G. Xing, K. Wang, P. Li, W. Wang, T. Chen. *Nanotechnology*, **29**, N 11 (2018) 115503
- [18] K. Xu, R. Zhou, K. Takei, M. Hong. *Adv. Sci.*, **6**, N 16 (2019) 1900925
- [19] S. Kumar, P. Goel, J. P. Singh. *Sensors Actuat. B: Chem.*, **241** (2017) 577—583
- [20] Z. Li, M. Wang, Y. Jiao, A. Liu, S. Wang, C. Zhang, C. Yang, Y. Xu, C. Li, B. Man. *Sensors Actuat. B: Chem.*, **255** (2018) 374—383
- [21] Z. Li, G. Meng, Q. Huang, X. Hu, X. He, H. Tang, Z. Wang, F. Li. *Small*, **11**, N 40 (2015) 5452—5459
- [22] L. B. Zhong, Q. Liu, P. Wu, Q. F. Niu, H. Zhang, Y. M. Zheng. *Environ. Sci. Technol.*, **52**, N 10 (2018) 5812—5820
- [23] C. Zong, M. Ge, H. Pan, J. Wang, X. Nie, Q. Zhang, W. Zhao, X. Liu, Y. Yu. *RSC Adv.*, **9**, N 5 (2019) 2857—2864
- [24] O. N. Tretinnikov, V. V. Pilipenko, L. K. Prikhodchenko. *Polymer Sci., Ser. B*, **54**, N 9-10 (2012) 427—433
- [25] А. А. Горбачев, О. Н. Третинников, Л. В. Шкрабатовская, Л. К. Приходченко. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 5 (2014) 683—686 [A. A. Gorbachev, O. N. Tretinnikov, L. V. Shkrabatovskaya, L. K. Prikhodchenko. *J. Appl. Spectr.*, **81**, N 5 (2014) 754—757]
- [26] B. Rånby, W. T. Yang, O. Tretinnikov. *Nucl. Instrum. Method. B*, **151** (1999) 301—305
- [27] M. Ulbricht. *React. Funct. Polym.*, **31** (1996) 165—177
- [28] B. Gupta, C. Plummer, I. Bisson, P. Frey, J. Hilborn. *Biomaterials*, **23**, N 3 (2002) 863—871
- [29] M. Dauben, K. H. Reichert, P. Huang, J. Fock. *Polymer*, **37**, N 13 (1996) 2827—2830
- [30] P. Gilles, F. Touchard, D. Duchene, N. A. Peppas. *J. Control. Release*, **5**, N 2 (1987) 129—141
- [31] M. Liu, R. Xiang, Y. Lee, K. Otsuka, Y. L. Ho, T. Inoue, S. Maruyama. *Nanoscale*, **10**, N 12 (2018) 5449—5456
- [32] X. Li, J. Li, X. Zhou, Y. Ma, Z. Zheng, X. Duan, Y. Qu. *Carbon*, **66** (2014) 713—719
- [33] L. Ma, Y. Huang, M. Hou, Z. Xie, Z. Zhang. *Sci. Rep.*, **5** (2015) 12890