

ФАНО России

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной  
электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)

Отдел образовательной деятельности

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(НИ ТГУ)

## НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах

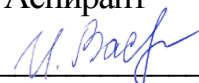
научно-квалификационной работы (диссертации) на тему:

«Влияние поверхностной модификации на физико-химические свойства полимерных  
материалов: полилактида, поливинилового спирта и политетрафторэтилена»

Направление подготовки: 03.06.01 Физика и астрономия

Профиль подготовки (специальность): 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Аспирант



(подпись)

Васенина Ирина Владимировна

Научный руководитель:

Курзина Ирина Александровна, д.ф.-м.н., доцент, НИ ТГУ

Томск – 2018

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

**Актуальность темы.** В последние годы все более востребованными становятся методы ионно-лучевого модифицирования поверхности полимерных материалов, в которых присутствует целый комплекс направлений: получение (синтез) новых материалов, модифицирование состава материалов; формирование заданного рельефа на поверхности; изменение структурно-фазового состояния и др. В настоящее время повышается интерес к полимерным материалам, таким как полилактид (ПЛ), поливиниловый спирт (ПВС) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Так, биоразлагаемые полимеры ПВС и ПЛ широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммунотолерантных имплантатов, штифтов и др. Политетрафторэтилен благодаря своей жаропрочности, антифрикционным свойствам и химической стойкости широко применяется в химической, электротехнической, пищевой промышленности и в медицине. Внедрение ионов различной природы, в частности серебра, аргона и углерода, в ПЛ, ПВС и ПТФЭ может полностью изменить исходную высокомолекулярную структуру и привести к существенному изменению функциональных свойств [1]. В условиях ионно-лучевой модификации в материале происходит разрыв полимерных связей, сопровождающийся окислением поверхности и образованием новых функциональных групп. Процессы в макромолекулах полимеров, протекающие в условиях ионной имплантации и обработки электронными пучками ПЛ, ПВС и ПТФЭ, а также их влияние на физико-химические, морфологические и функциональные свойства полимерных материалов мало изучены. Поэтому актуальным является изучение химических процессов макромолекул и физико-химические изменения в надмолекулярных структурах промышленно важных полимерных материалов (полилактид, поливиниловый спирт и политетрафторэтилен) в условиях ионного и электронного облучения.

**Цель работы.** Изучение влияния имплантации ионов серебра, аргона и углерода при вариации дозы облучения и электронно-лучевой обработки при изменении

длительности импульса пучка на поверхностные физико-химические и функциональные свойства полилактида, поливинилового спирта и политетрафторэтилена.

### **Задачи.**

1. Исследовать химический и элементный состав и структурно-фазовое состояние выбранных полимерных материалов до и после поверхностной модификации методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

2. Предложить схемы процессов, протекающих в поверхностных слоях полимерных материалов в условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки.

3. Изучить особенности поверхностных физико-химических характеристик (смачиваемость, поверхностная энергия, морфология поверхности) модифицированных полимерных материалов методами лежащей капли, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

4. Выявить зависимости изменения функциональных свойств (микротвердости, удельного поверхностного сопротивления и износостойкости) от способа обработки и химического состава полимерных материалов.

### **Методы обработки полимерных материалов и методы исследования.**

Экспериментальные образцы полимерных материалов (ПЛ, ПВС, ПТФЭ) получали в лаборатории полимерных и композиционных материалов Центра исследований в области материалов и технологий НИ ТГУ. Эксперименты по ионной имплантации проводили в лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН на экспериментальной установке, оснащенной источником ионов Mevva-V.Ru [2] до достижения экспозиционных доз  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ. Электронно-лучевую обработку образцов полимеров осуществляли в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ТУСУР с помощью форвакуумного импульсного плазменного источника электронов [3] серией из 10 импульсов длительностью от 100 до 300 мкс с шагом 50 мкс при ускоряющем напряжении 8 кВ. Исследование поверхностных физико-химических и функциональных свойств полимерных материалов

проводили в Центре коллективного пользования НИ ТГУ, Нано-Центре НИ ТПУ методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Расчетные данные пробега ионов в полимерах получали с помощью программы TRIDYN. Полученные результаты представлены в Приложении 1.

### **Научная новизна работы заключается в том, что**

1. Впервые получены новые материалы на основе биосовместимых полимеров (полилактид, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен) с модифицированной поверхностью методами имплантации ионов различной природы (серебро, аргон, углерод) с экспозиционными дозами  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и энергией ионов 20-40 кэВ и электронного облучения с длительностью импульсов 100-300 мкс при ускоряющем напряжении 8 кВ.

2. На основе исследования элементного и химического состава впервые предложены схемы протекающих реакций в поверхностных слоях ПЛ, ПВХ и ПТФЭ в условиях ионно- и электронно-лучевого воздействия, включающие стадии деструкции, образования радикалов, сшивки и окисления макромолекул, формирования серебряных или углеродных наночастиц. Вклад отдельной стадии определяется природой полимера и параметрами обработки.

3. Впервые для исследованных полимеров выявлены количественные зависимости изменения поверхностной энергии и ее составляющих от химического состава полимеров и шероховатости поверхности модифицированных полимеров. Увеличение полярной составляющей поверхностной энергии наблюдается с увеличением дозы облучения и доли кислорода в поверхностных слоях и осуществляется по экспоненциальной зависимости.

4. Впервые исследовано влияние поверхностной модификации на структурное состояние (степень кристалличности) полимерных материалов и установлена количественная взаимосвязь увеличения микротвердости поверхности от степени кристалличности.

**Научная и практическая значимость работы** определяется тем, что научные положения и выводы, сделанные на основании проведенных исследований, вносят вклад в изучение химических процессов в полимерах в условиях радиационного воздействия, исследование механизмов поверхностной модификации полимерных материалов методами ионной имплантации и электронно-лучевой обработки. На основе выявленных физических и химических процессов, происходящих в поверхностных слоях материалов в условиях обработки, и механизмов изменения химической структуры, возможно осуществлять прогнозируемую и контролируруемую модификацию функциональных свойств промышленно важных полимерных материалов.

Исследования по диссертации выполнялись в рамках проектов РФФИ №15-08-05496\_a, 13-08-98121\_p\_сибирь\_a, 16-48-700654\_p\_a, 16-48-700487\_p\_a, 16-08-00484\_a, 16-08-00370\_a, 16-08-00183\_a, 17-08-00239\_a, 17-08-00133\_a, ВИУ НИР ТГУ № 8.2.16.2015, 8.2.06.2017, 8.2.10.2018, а также стипендией Президента РФ для обучающихся за рубежом (Университет Сан-Паулу, Бразилия) в 2017/18 учебном году (Приказ Минобрнауки России № 564).

#### **Защищаемые положения:**

1. В условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки в зависимости от химической природы полимера и параметров обработки происходят радиационно-химические процессы включающие 1) деструкцию полимерных макромолекул, сопровождаемую образованием свободных радикалов; 2) сшивку макромолекул; 3) выделение газообразных продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>); 4) образование металлических наночастиц (Ag ~ 2 нм). Процессы сопровождаются повышением содержания углерода в поверхностном слое полимеров и ростом электропроводности (с  $2 \cdot 10^{13}$  Ом/кв. до  $2 \cdot 10^7$  Ом/кв. для ПЛ).

2. В условиях энергетического воздействия ионными и электронными пучками наблюдается повышение поверхностной энергии за счет полярной составляющей для ПЛ до 8 раз), ПВС - до 3 раз, ПТФЭ - до 70 раз и вследствие процессов окисления полимерных материалов, повышения концентрации кислородных центров адсорбции, дефектов структуры и наноразмерных включений имплантированных атомов.

3. В условиях ионной имплантации и электронного облучения наблюдается изменение степени кристалличности полимеров, что приводит изменению микротвердости по линейным законам для соответствующего материала:  $y = -380,23 + 9,15 \cdot x$  для ПЛ,  $y = -678,43 + 12,92 \cdot x$  для ПВС и  $y = -450,44 + 5,76 \cdot x$  для ПТФЭ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на Пятом Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Томск, 2015), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015), 5<sup>th</sup> International Scientific Conference «New Operational Technologies» (Tomsk, 2015), 12<sup>th</sup> International Conference «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (Tomsk, 2015), 14 Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2016), LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь, 2016), XII-XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015, 2016, 2017), 42<sup>th</sup> IEEE «International Conference on Plasma Science» (Tomsk, 2016), VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2017).

**Публикации.** По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 7 статей (из них 2 входящих в перечень ВАК) и 12 тезисов докладов.

**Личный вклад автора.** Автор активно принимал участие в разработке программ экспериментов по облучению и исследованию образцов полимерных материалов. Автор принимал непосредственное участие в получении экспериментальных образцов и проведении ионной имплантации и электронно-лучевой обработки. Автором самостоятельно проведен весь комплекс исследований материалов, обработаны и проанализированы экспериментальные результаты.

#### **Основное содержание работы:**

Во введении обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, характеризуется новизна исследований, указывается научная и практическая значимость

результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, сформулирована цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по теме научно-квалификационной работы. В первой части литературного обзора анализируются физические и химические подходы к модификации свойств поверхности промышленно важных полимерных материалов (полилактид, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен), анализируются их достоинства и недостатки. Во второй части представлен критический анализ литературных данных влияния ионной имплантации и электронно-лучевой обработки на поверхностные физико-химические свойства выбранных материалов и механизмы возможных процессов осуществляемых в поверхностных слоях различных полимеров.

Во второй главе дано описание полимерных материалов (ПЛ, ПВС и ПТФЭ) и их физико-химических свойств, описаны используемые установки и приборы, режимы подготовки образцов и методы исследования.

Объектами исследования являлись пленки полилактида (молекулярной массы 220 000 г/моль) и поливинилового спирта (ММ 100 000 г/моль), полученные в лаборатории полимерных и композиционных материалов НИ ТГУ [4], а также объемные образцы политетрафторэтилена марки Фторопласт-4 (ММ 300 000 г/моль). Условия поверхностной обработки приведены в таблице 1.

*Таблица 1. Условия поверхностной модификации полимеров*

<i>Ионная имплантация</i>	
Ионы, средняя зарядность в пучке, $\langle Q \rangle$	Ag <sup>&lt;2+&gt;</sup> , Ar <sup>&lt;1+&gt;</sup> , C <sup>&lt;1+&gt;</sup>
Экспозиционные дозы, $D_i$ , ион/см <sup>2</sup>	$1 \cdot 10^{14}$ ; $1 \cdot 10^{15}$ ; $1 \cdot 10^{16}$
Ускоряющее напряжение, $U_{acc}$ , кВ	20
Средняя энергия ионов, $\langle E \rangle$ , кэВ	40 (Ag), 20 (Ar), 20 (C)
Длительность импульса, $\tau$ , мкс	250
Частота следования импульсов, $f$ , Гц	1
Ток вакуумной дуги, $I_{\omega}$ , А	200
Рабочее давление, $P$ , Торр	$1 \cdot 10^{-6}$
Скорость набора дозы, ион/(см <sup>2</sup> ·с)	$1 \cdot 10^{11}$
<i>Электронно-лучевая обработка</i>	
Ускоряющее напряжение, $U_{acc}$ , кВ	8

Длительность импульса, $\tau$ , мкс	100, 150, 200, 250, 300
Интервал между импульсами, $t_{\text{задержки}}$ , мин	7 мин
Плотность тока, $j_d$ , А/см <sup>2</sup>	4,5
Рабочее давление, $P$ , Торр	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Количество импульсов	10

В третьей главе изложены результаты исследования влияния модификации поверхности полилактида методами ионной имплантации и электронно-лучевой обработки и их обсуждение. Установлено, что основной химический состав поверхности ПЛ после имплантации и электронно-лучевой обработки сохраняется, новых связей не образуется. В исходном образце положение и форма линии  $C_{1s}$  (таблица 2) соответствует справочным данным по энергиям связи ПЛ. После ионной и электронно-лучевой обработки наблюдается перераспределение соотношения основных химических связей. По данным ИК- и РФЭ-спектроскопии (рис. 1) установлено, что в образцах наблюдается уменьшение пика  $C_{1s}$  соответствующего связи  $-C=O$  и увеличение пика  $C_{1s}$  для связи  $-C-O$ . Можно предположить, что уменьшение доли связи  $-C=O$  приблизительно на 20 % связано с процессами декарбонилирования и декарбоксилирования в макромолекулах.

Таблица 2 – Положение линий  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$  в полилактиде [5]

$\left( \overset{2}{\text{CH}} - \overset{3}{\text{C}} - \overset{2}{\text{O}} \right)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \overset{1}{\text{CH}_3} \\   \\ \text{O} \end{array}$	$C_{1s}$			$O_{1s}$	
	1	2	3	1	2
Энергия связи, эВ	285,00	286,98	289,06	532,25	533,66

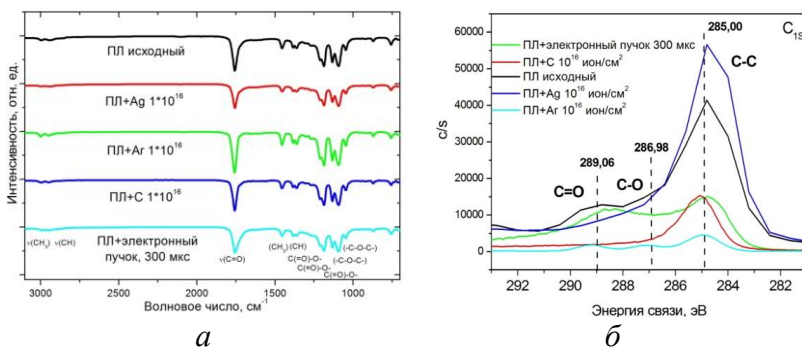


Рисунок 1. а) ИК-спектры, б)  $C_{1s}$  РФЭ-спектры полилактида

В условиях поверхностной модификации протекают процессы, связанные с деструкцией полимера, которая сопровождается образованием свободных радикалов, а также выделением из образца  $CO$

и/или  $CO_2$  и уменьшением молекулярной массы полимера (с 220 000 г/моль для исходного ПЛ до  $\approx 100\ 000$  г/моль для модифицированных образцов ПЛ). Возможно



протекание процессов деструкции и сшивки полимерных молекул и образования металлических частиц в ходе поверхностной модификации согласно схеме (рис. 2):

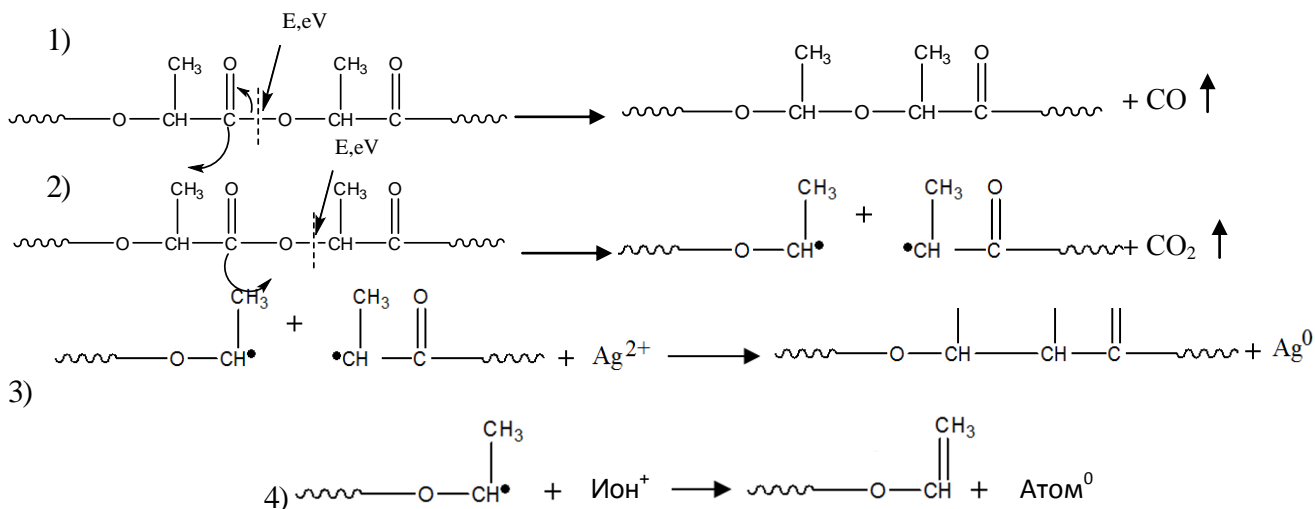


Рисунок 2 – Схема процессов, протекающих в ПЛ в условиях ионно-, электронно-лучевой обработки: 1) выделение CO, 2) образование радикалов и выделение CO<sub>2</sub>, 3) сшивка макромолекул и образование металлических атомов, 4) образование связи –CH<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub> и восстановление имплантируемого иона

Ионы серебра, внедряемые в поверхностный слой, восстанавливаются до металлического состояния и достраивают свой энергетический уровень. Формирование металлического серебра подтверждается значением энергии связи ( $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 368,0$  эВ,  $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{3/2}) = 374,1$  эВ) соответствующее Ag<sup>0</sup> (рис. 3,а). В поверхностном слое образуются наночастицы со средними размерами 1,5 и 4,5 нм, равномерно распределенные в поверхностном слое (рис.3, б). При дозах облучения до 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> наблюдается формирование наночастиц не более 70 нм, более крупные частицы формируются при дозах облучения выше 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> вследствие процессов коалесценции частиц [1].

Данными ВИМС (рис. 3, в) показано, что имплантируемое серебро формирует три пика концентрации (60, 80, 40%) по глубине поверхностного слоя ПЛ (40, 100, 180 нм), что связано с различной зарядностью ионов в пучке (Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Ag<sup>3+</sup>). Проникновение ионов серебра в полимер осуществляется следующим образом: часть ионов оседает на поверхности и теряет свой заряд, агрегируясь в металлические наночастицы, а другая часть ионов распределяется по Гауссовому закону по глубине модифицированного

поверхностного слоя. Толщина модифицированного слоя составляет 600 нм поверхностного слоя, концентрация Ag не превышает 0,01 ат.% на глубине более 600 нм.

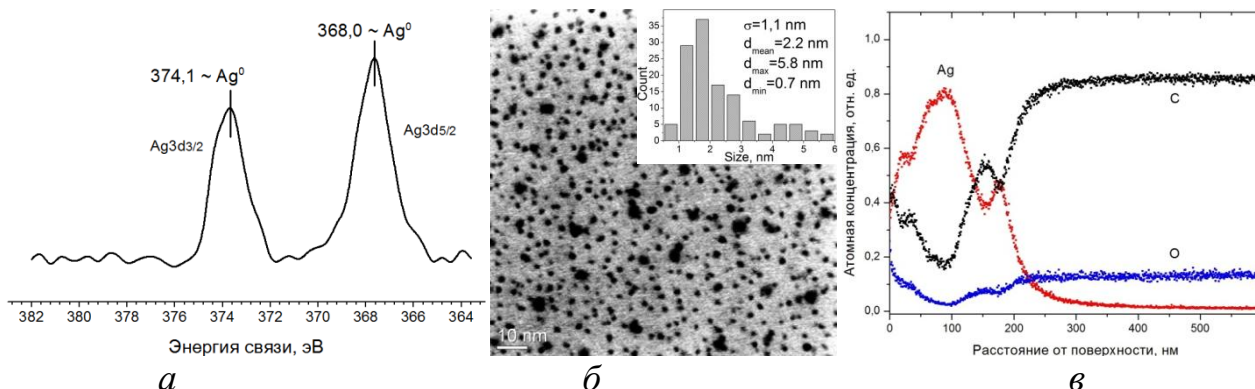


Рисунок 3 – а) РФЭ-спектр  $Ag^0$ , б) ПЭМ-изображение, в) распределение атомов по глубине поверхностного слоя ПЛ  $Ag\ 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> по данным ВИМС

Согласно схеме процессов, при радиационном воздействии наблюдается гомолитический разрыв связи, образуются радикалы, являющиеся носителями заряда в приповерхностном слое. Образование свободных радикалов, а также металлических и углеродных кластеров на поверхности ПЛ приводит к повышению электропроводности материала на 3-5 порядков при ионной имплантации (рис. 6). Изменения поверхностного сопротивления могут быть результатом совокупного влияния атомов внедренного металла и «несвязанного» углерода.

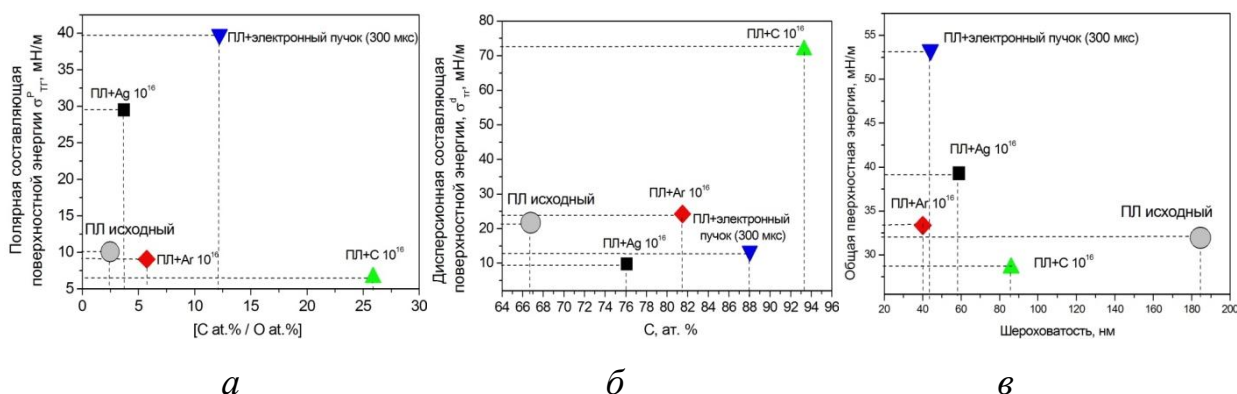


Рисунок 4 – Свободная поверхностная энергия и ее составляющие в ПЛ

Изменения состава и химической структуры и морфологии поверхности в процессе ионно- и электронно-лучевой обработки приводит к модификации поверхностных функциональных свойств материалов. Установлено, что на изменение характеристик смачиваемости поверхности в совокупности оказывают влияние два параметра: увеличение концентрации кислородных центров адсорбции молекул

жидкости и шероховатость поверхности. Значения дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии зависят от концентрационных соотношений углерода и кислорода. Поверхностная обработка приводит к увеличению соотношения С, ат%/О, ат% в ПЛ, при этом полярная составляющая поверхностной энергии возрастает при облучении ионами серебра и электронами, а дисперсионная компонента увеличивается при имплантации ионов углерода (рис. 4). Так же на значение общей поверхностной энергии оказывает влияние шероховатость поверхности. По данным АСМ установлено, что шероховатость образцов уменьшается в следующем порядке: исходный ПЛ ( $R_a=184$  нм)  $\rightarrow$  С ( $R_a=86$  нм) $\rightarrow$  Ag ( $R_a=59$  нм) $\rightarrow$  эл. пучок ( $R_a=44$  нм) $\rightarrow$  Ag ( $R_a=40$  нм). Необходимо отметить, что после электронно-лучевой обработки в поверхности полилактида образовались кратеры, средний диаметр которых  $d=116$  нм. Вероятно, увеличение полярной составляющей поверхностной энергии при уменьшении шероховатости связано с повышением концентрации адсорбирующих центров в виде дефектов структуры поверхности и наноразмерных включений, возникающих при поверхностной модификации. При этом может происходить «дробление» исходных крупных дефектов на более мелкие (рис. 5). Таким образом, общая поверхностная энергия увеличивается преимущественно за счет роста полярной компоненты и связано преимущественно с химическим составом поверхности.

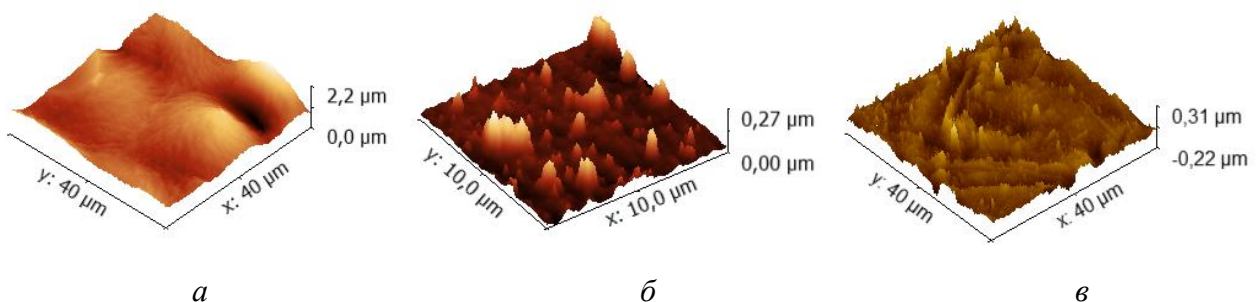


Рисунок 5 – АСМ-изображения а) чистого ПЛ, б) имплантированного ионами  $Ag^{2+}$  с дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, в) облученного пучком электронов с длительностью импульса 300 мкс

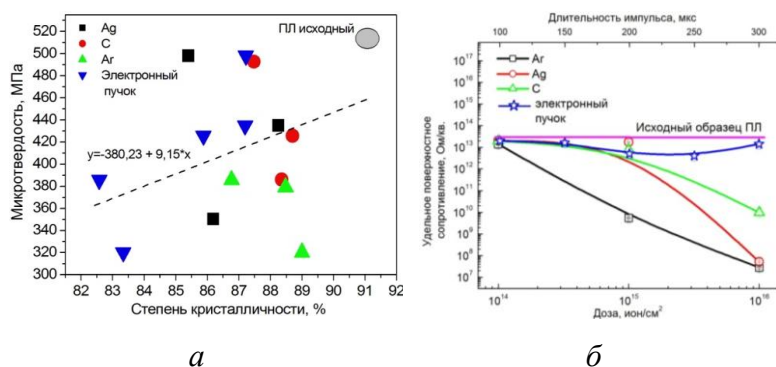


Рисунок 6 – Функциональные свойства PLL: а) микротвердость, б) удельное поверхностное сопротивление

Важной характеристикой также является микротвердость поверхности. Из рис. 6,а можно заметить, что микротвердость облученных образцов уменьшается приблизительно в 1,3 раза по сравнению с микротвердостью необлученного образца PLL. Уменьшение

микротвердости в поверхностных слоях имплантированных и облученных электронами образцов полилактида может быть связано с увеличением доли аморфных областей, а также процессами деструкции, которые обусловлены разрывом полимерных макромолекул. При воздействии ионного облучения на полимеры кроме процессов внедрения ионов и электронно-ядерных взаимодействий возможно также интенсивное тепловое воздействие, которое приводит к реструктуризации материала и снижению доли областей с упорядоченным расположением макромолекул полилактида, в связи с чем кристалличность полимера уменьшается (рис.5,б). Общая тенденция уменьшения микротвердости со снижением кристалличности характерна как для материалов, модифицированных ионными пучками, так и обработанных электронным пучком.

В четвертой главе изучены особенности элементного состава и структурно-фазового состояния поверхностного слоя поливинилового спирта, модифицированного методами ионной имплантации и электронно-лучевой обработки. По данным РФЭС, в исходном образце положение и форма линии C1s (таблица 3) соответствует справочным данным по энергиям связи ПВС. После ионной имплантации увеличивается соотношение площади пиков C1s, отнесенных к связям  $-CH_2/-CH(OH)-$  с исходного значения 1,2 до 1,4 для образца, имплантированного ионами серебра; 3,6 при облучении углеродом; 4,8 для полимера, имплантированного ионами аргона и 5,9 при облучении электронным пучком. Расчетные данные в программе TRIDYN показали, что проективный пробег ионов в ПВС составляет: 50 нм для Ag, 40 нм для Ar и 100 нм для C.

Таблица 3 – Положение линий  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$  в ПВС [5].

$\left( \begin{array}{c} \overset{1}{-CH_2-} \overset{2}{-CH-} \\   \\ OH \end{array} \right)_n$	C1s		O1s
	1	2	1
Энергия связи, эВ	285,00	286,47	532,25

Однако из данных ИК-спектроскопии установлено, что доля химических связей  $-C=O$  в полимере возрастает после имплантации (рис. 7). Образование новых связей в поливинилового спирта возможно, как вследствие локального разогрева образцов, так и может быть обусловлено процессами окисления и присутствия избыточных электронов (радикалов) при разрыве полимерной цепи. В ИК-спектрах образцов, облученных электронным пучком, полоса, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы  $-C=O$ , отсутствует. Соответственно отсутствуют процессы деструкции и окисления полимерных молекул. В образцах ПВС, облученных ионами аргона и электронами помимо процессов окисления происходит деструкция макромолекул и образование новых связей  $-C-C-$ , сопровождающееся карбидизацией поверхности. Также наблюдается образование связей  $-O-C=O$  при облучении ионами серебра. Вероятно, что в процессе деструкции образуются радикалы, которые соединяясь, формируют новые связи. Доля свободных радикалов в полимерных образцах уменьшается при модифицировании. Косвенным доказательством может служить уменьшение электропроводности модифицированных образцов поливинилового спирта. Возможные химические реакции в полимерных образцах представлены на схеме (рис. 8):

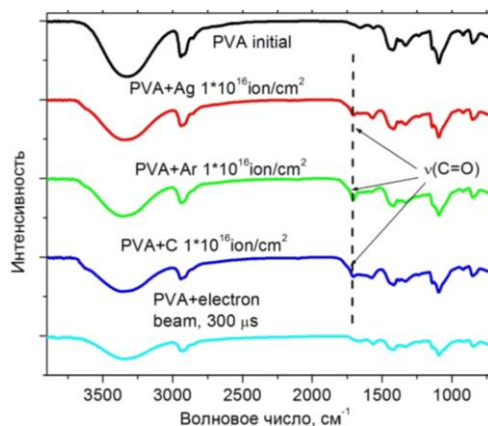
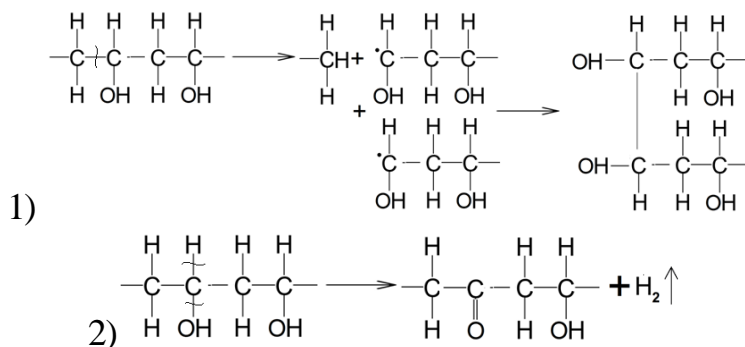


Рисунок 7 – ИК-спектры ПВС



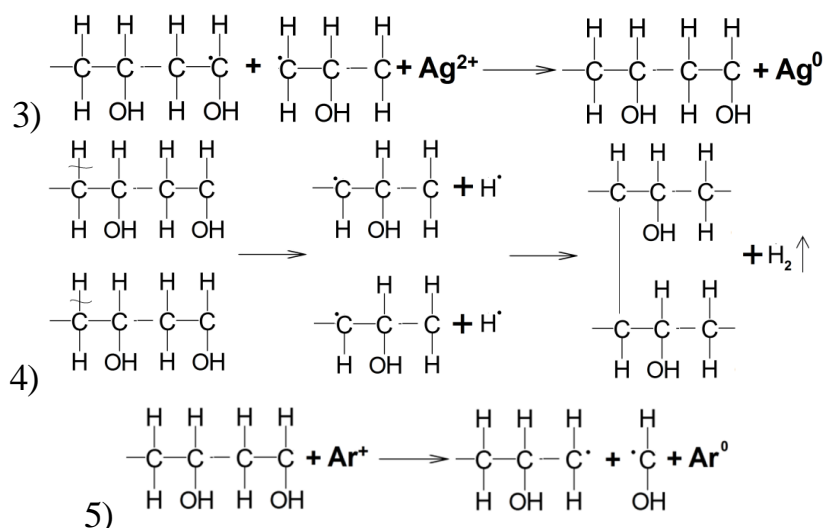


Рисунок 8 – Схема процессов, протекающих в ПВС в условиях ионно-, электронно-лучевой обработки: 1) образование радикалов и сшивка макромолекул, 2) выделение  $\text{H}_2$ , 3) сшивка макромолекул и образование металлических атомов, 4) сшивка макромолекул и выделение  $\text{H}_2$ , 5) образование радикалов и восстановление имплантируемого иона

На изменение гидрофильности поверхности ПВС оказывают влияние два фактора: наличие высокоэнергетических центров адсорбции и шероховатость поверхности. На рисунке 9 представлены экспериментальные данные, полученные методом лежащей капли. Наблюдается увеличение поверхностной энергии для образцов ПВС после имплантации с увеличением дозы облучения (в 1,2 раза) и электронно-лучевой обработки с повышением длительности импульса (в 2,3 раза), сопровождающееся увеличением полярной составляющей при одновременном уменьшении дисперсионной компоненты поверхностной энергии. Увеличение полярной составляющей поверхностной энергии обусловлено образованием сильных адсорбционных связей на поверхности электронно-донорных/акцепторных центров (электроотрицательных атомов, дефектов).

Необходимо отметить, что топология поверхности вносит существенный вклад в повышение полярной компоненты поверхностной энергии поливинилового спирта. По данным АСМ установлено, что шероховатость ПВС увеличивается после обработки:  $R_a=18$  нм (исходный)  $\rightarrow$  С ( $R_a=20$  нм)  $\rightarrow$  Ar ( $R_a=26$  нм)  $\rightarrow$  Ag ( $R_a=63$  нм)  $\rightarrow$  электронный пучок ( $R_a=94$  нм) и приводит к росту полярной составляющей (рис.9). После электронно-лучевой обработки в поверхностных слоях ПВС преобладают окислительные процессы,

сопровождаясь выделением водорода, и образованием кратеров на поверхности. Кратерообразование способствует повышению шероховатости материала. Установлено, что с ростом длительности импульса облучения электронным пучком увеличивается глубина кратеров. Максимальной глубиной кратеров (600 нм) характеризуется образец, обработанный с импульсом 300 мкс.

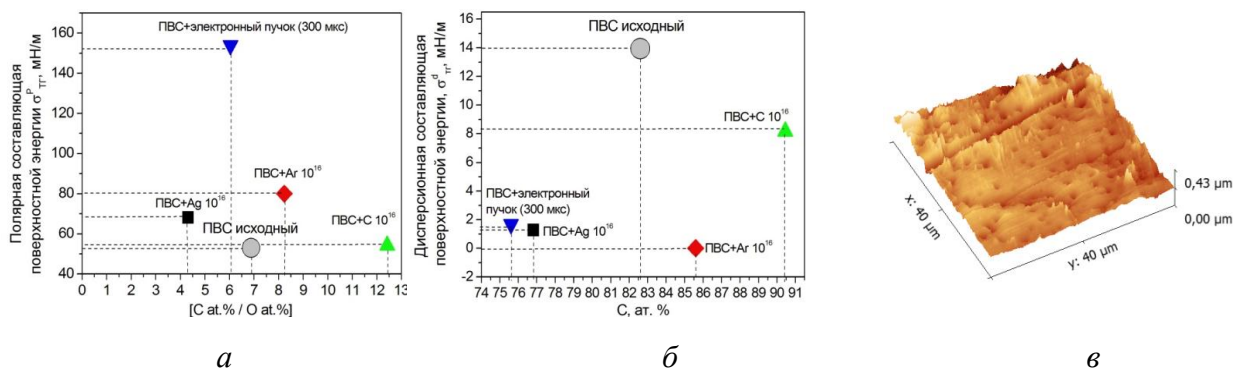


Рисунок 9 – Поверхностные характеристики ПВС: а) полярная и б) дисперсионная компоненты поверхностной энергии ПВС; в) АСМ-снимок поверхности ПВС + электронный пучок 300 мкс

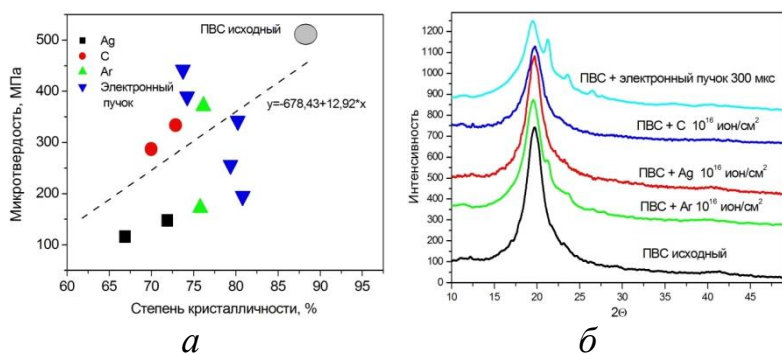


Рисунок 10 – Зависимость микротвердость ПВС от % кристалличности (дозы облучения ионами –  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, длительности импульса электронов 100÷300 мкс) (а), по данным РФА (б)

Установлено, что микротвердость поверхности модифицированных образцов ПВС уменьшается до 4 раз (рис. 10, а). Изменение микротвердости связано со снижением степени кристалличности ПВС после

энергетического воздействия, а, следовательно, увеличением доли аморфной составляющей в модифицированных образцах. Дифрактограммы ПВС в исходном состоянии и после поверхностной модификации представлены на рис. 10,б. На РФА спектрах можно заметить линии соответствующие кристаллическому поливинилового спирту, с увеличением дозы облучения наблюдается уменьшение степени кристалличности в полимерных материалах. Выявлена количественная зависимость микротвердости ПВС от степени кристалличности материалов (рис.10,а).

В пятой главе установлены закономерности изменения поверхностных физико-химических свойств политетрафторэтилена при обработке пучками ионов (Ag, Ar, C) и электронов.

По данным РФЭС установлено, что в исходном образце положение и форма линии C1s соответствуют справочным данным по энергии связи основных элементов в ПТФЭ (таблица 4). Показано, что под действием ионного и электронного пучка происходит атомное перераспределение в поверхностном слое ПТФЭ, что влечет за собой изменение химических связей и элементного состава поверхности. По данным РФЭС наблюдается уменьшение соотношения  $[C, \text{ат}\%]/[F, \text{ат}\%]$  с исходного значения 0,8 до 0,6 для образца, облученного ионами серебра с дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Установлено, что при имплантации ионов серебра увеличивается количество связей -CF<sub>2</sub> ( $E_{\text{св}}(C_{1s}) = 292,48$  эВ) и одновременно уменьшается доля связей -C-C/-C-H связей ( $E_{\text{св}}(C_{1s}) = 285,00$  эВ), что свидетельствует о процессах деструкции и разрыве полимерных связей в макромолекуле в условиях ионной имплантации. При этом в условиях ионной имплантации могут образовываться новые химические связи -CF<sub>3</sub>, -CF, -C=O, -C-O, вследствие образования радикалов и сшивки полимерных молекул. Данные процессы приводят к увеличению интегрального содержания углерода в поверхностном слое (рис. 11).

$(-CF_2-CF_2-)_n$	C1s	F1s
Энергия связи, эВ	292,48	689,67

Таблица 4 – Положение линий C<sub>1s</sub> и O<sub>1s</sub> в политетрафторэтилене [5]

Расчетные данные в программе TRIDYN показали, что проективный пробег ионов в ПВС составляет: 35 нм для Ag, 30 нм для Ar и 75 нм для C. Из полученных РФЭС спектров установлено, что Ag не образует новые химические связи с атомами полимера. Линии серебра Ag с энергией связи  $E_{\text{св}}(Ag3d_{5/2}) = 368,2$  эВ соответствует серебру в металлическом состоянии. При имплантации ПТФЭ ионами аргона и обработки электронным пучком, напротив, происходит увеличение количества связей -C-C/-C-H и уменьшение доли связей CF<sub>2</sub>, при этом так же могут образовываться побочные CF, -C=O, -C-O связи в поверхностном слое ПТФЭ. Состояние C1s с энергией



связи 294 эВ, соответствующей связи  $-\text{CF}_3$ , не обнаружено. Образование связей  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}$  может быть обусловлено процессами разрыва полимерной цепи и обесфторивания полимерного материала. Полученные свободные радикалы  $\text{F}\cdot$  и  $\text{CF}_2\cdot$  взаимодействуют с образованием связей  $-\text{CF}_3$  и  $-\text{CF}$ . Группа  $-\text{CF}$  может дополнительно разрушаться до образования свободного радикала  $-\dot{\text{C}}_1$ , который реагирует с  $-\text{CF}_2\cdot$  сшивая полимерные остатки. Образование связи  $-\text{C}-\text{O}$  обусловлено реакцией свободного радикала  $-\text{CF}_2\cdot$  с адсорбированным кислородом на поверхности ПТФЭ. В ИК-спектрах имплантированных образцов ПТФЭ наблюдается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы.

В тоже время в спектрах образцов, облученных электронным пучком, эти полосы отсутствуют. При имплантации ионами углерода соотношение  $[\text{C}, \text{at}\%]/[\text{F}, \text{at}\%]$  достигает максимального значения 11,2, сопровождающееся

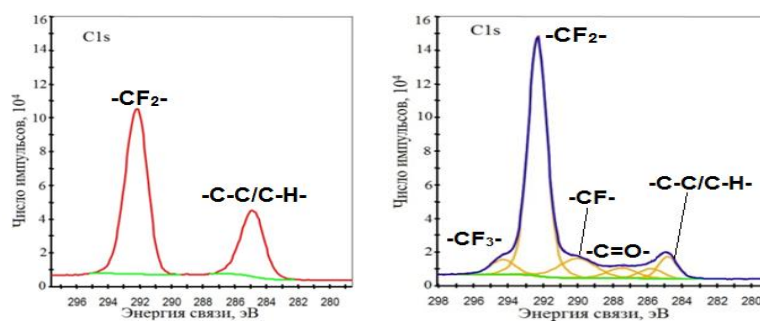


Рисунок 11 – C1s РФЭ-спектры образцов ПТФЭ: а) исходного; б) имплантированных ионами Ag с дозой облучения  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

увеличением количества связей  $-\text{C}-\text{C}/-\text{C}-\text{H}-$  и образованием связей  $-\text{C}-\text{O}$  и  $-\text{CF}$ . На основании проведенных исследований можно предложить следующую схему процессов в условиях ионной имплантации и облучения электронным пучком (рис. 12):

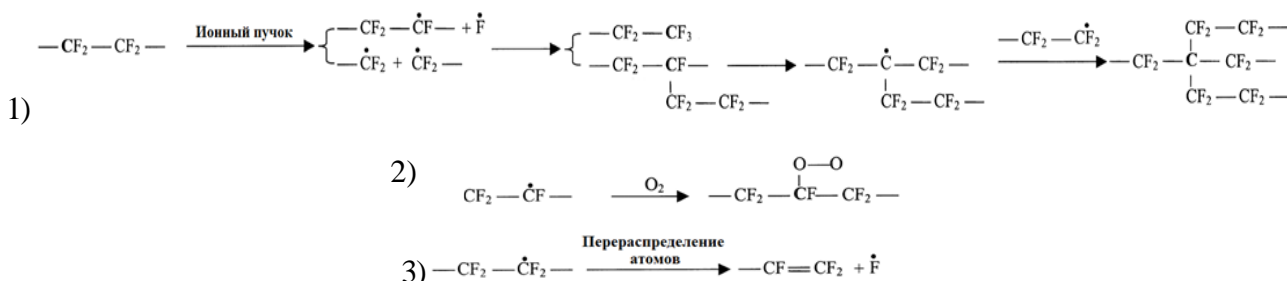


Рисунок 12 – Схема процессов, протекающих в ПТФЭ в условиях ионно-, электронно-лучевой обработки:

- 1) образование радикалов с последующей поперечной сшивкой,
- 2) окисление,
- 3) перераспределение атомов, образование радикала  $\text{F}\cdot$

Воздействие ионной имплантации и электронного облучения ПТФЭ оказывает влияние на морфологию поверхности материала. По данным АСМ наблюдается снижение шероховатости после ионной имплантации и обработки электронным пучком (таблица 5). Изменение морфологии поверхности оказывает существенное влияние на свободную поверхностную энергию ПТФЭ. Можно заметить, что снижение шероховатости после ионной имплантации и электронной обработки приводит к увеличению полярной компоненты поверхностной энергии, что обусловлено образованием высокой концентрации центров адсорбции с повышенной поверхностной энергией (рис.13). Таким образом, повышение смачиваемости поверхности ПТФЭ является результатом совокупного влияния топологии (шероховатости) поверхности и модификации элементного состава.

Таблица 5. Шероховатость образцов ПТФЭ

Образец	ПТФЭ исходный	ПТФЭ+Ag $1 \cdot 10^{14}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+Ag $1 \cdot 10^{15}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+Ag $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+Ar $1 \cdot 10^{14}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+Ar $1 \cdot 10^{15}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+Ar $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+С $1 \cdot 10^{14}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+С $1 \cdot 10^{15}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+С $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	ПТФЭ+е 100 мкс	ПТФЭ+е 200 мкс	ПТФЭ+е 300 мкс
$R_{\text{ар}}$ нм	352	342	155	216	274	277	150	307	260	257	40	49	28

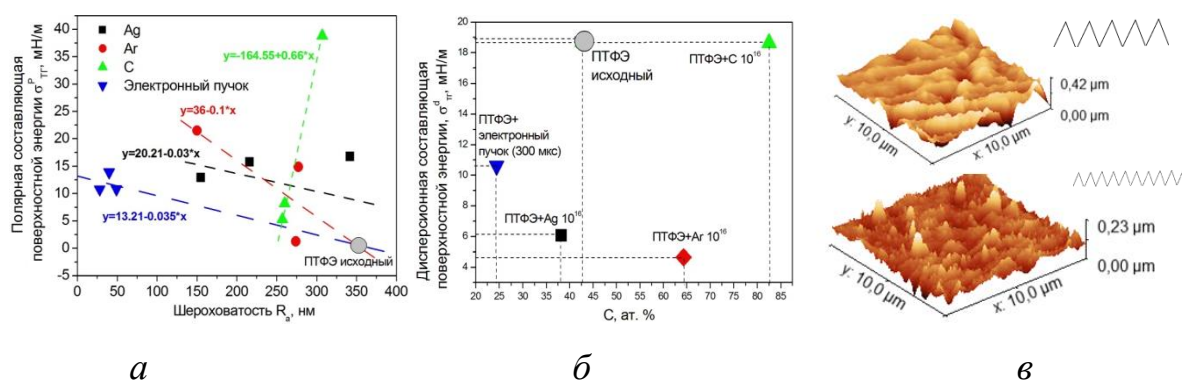


Рисунок 13 – Зависимости полярной компоненты поверхностной энергии от шероховатости (а) и дисперсионной компоненты от содержания атома углерода (б); АСМ снимки поверхности ПТФЭ до и после энергетического воздействия ( $Ag 1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) (в)

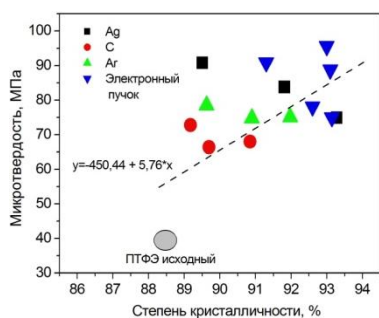


Рисунок 14 – Микротвердость ПТФЭ от % кристалличности

Показано, что изменение структурно-фазового состояния полимерных материалов оказывает существенное влияние на поверхностную микротвердость. Установлено, что микротвердость поверхности образцов ПТФЭ как после ионной имплантации, так и после бомбардировки пучком электронов возрастает примерно в 2 раза. Необходимо отметить, что увеличение

микротвердости обусловлено повышением степени кристалличности после ионно- и электронно-лучевой обработок (рис.14) и увеличением доли прочных  $CF_3$  связей.

Установлено, что ионно- и электронно-лучевая обработка способствует улучшению износостойкости образцов ПТФЭ: коэффициент трения увеличивается до 10 раз, а площадь износа уменьшается до 1,2 раз. Данный факт может быть также связан с формированием новых углеродных связей ( $CF_3$ ) в поверхностных слоях материала, что способствует армированию поверхности.

## ВЫВОДЫ

1. Получены и исследованы физико-химические свойства новых промышленно важных полимеров (полилактид, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен) с модифицированной поверхностью методами имплантации ионов различной природы (серебро, аргон, углерод) с экспозиционными дозами  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/ $cm^2$  и энергией ионов 20-40 кэВ и электронного облучения с длительностью импульсов 100-300 мкс при ускоряющем напряжении 8кВ.
2. Предложены схемы протекающих в поверхностных слоях ПЛ процессов в условиях ионной имплантации и электронного облучения, включающие реакции образования свободных радикалов, деструкции макромолекул с выходом CO и  $CO_2$ , сшивки молекул и формирования серебряных наночастиц (средний размер 2 нм с преимущественной локализацией на глубину 100 нм), приводящие к снижению молекулярной массы полимера в 2 раза. Установлено проявление электропроводности в приповерхностных слоях полилактида, что обусловлено образованием свободных некомпенсированных радикалов и проводящих наночастиц.

3. Установлено, что после ионной имплантации как металлическими, так и неметаллическими ионами в образцах поливинилового спирта наблюдаются полосы в области  $1710\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний карбонильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ), что связано с процессами декарбонизации в условиях ионного и электронного воздействия. Предложена схема процессов, включающая стадии деструкции, сшивки полимерных макромолекул, декарбонизации и образования серебряных наночастиц.

3. В поверхностных слоях политетрафторэтилена после ионной имплантации наблюдается увеличение количества связей  $-\text{CF}_2$  с одновременным уменьшением количества  $-\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$  связей, что свидетельствует о процессах деструкции и образования новых химических связей:  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}$ ,  $-\text{C}-\text{O}$ . Формирование связи  $-\text{C}-\text{O}$  может быть обусловлено реакцией свободного радикала  $-\text{CF}_2\cdot$  с адсорбированным кислородом на поверхности ПТФЭ. Представлены схемы процессов деструкции, сшивки и формирования металлических частиц в условиях радиационного воздействия.

5. Модификация элементного состава и структурно-фазового состояния полимерных материалов в условиях ионного и электронного воздействия приводит к изменению поверхностной энергии материалов. Показано, что обработка, как ионами, так и электронными пучками приводит к повышению смачиваемости поверхности и увеличению поверхностной энергии ПЛА и ПТФЭ за счет уменьшения дисперсионной составляющей поверхностной энергии с одновременным увеличением полярной компоненты вследствие совокупного влияния реакций окисления, образования высокоэнергетических кислородных центров и изменения шероховатости поверхности.

6. Установлено, что шероховатость поверхности изменяется в зависимости от химического состава полимера и условий обработки: повышается для ПВХ (с 18 нм до 94 нм) и снижается для ПТФЭ со 184 нм до 40 нм и для ПЛ с 352 нм до 28 нм после ионной имплантации. После обработки электронным пучком в структуре поверхности поливинилового спирта и полилактида обнаружены кратеры со средним диаметром 116 нм, образованные вследствие процессов декарбонизации, формирования дополнительных связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  и  $-\text{C}=\text{O}$ , выделения газообразного водорода и

интенсивного разрушения полимера (распыления атомов поверхности) под действием электронного пучка.

7. Установлена зависимость степени кристалличности полимерных материалов от дозы облучения и ее влияние на микротвердость поверхностных слоев. Уменьшение доли кристалличности до 85% для полилактида и поливинилового спирта приводит к снижению микротвердости материалов по линейной зависимости. Микротвердость, коэффициент трения и износостойкость политетрафторэтилена повышаются после ионной имплантации и электронно-лучевой обработки вследствие увеличения кристалличности материала.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

*В изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. И.В. Пухова (Васенина), Влияние ионной имплантации на поверхностное сопротивление полимерных диэлектриков // Доклады ТУСУРа. – №4. – 2015. – С. 79-82.
2. И.А. Курзина, И.В. Пухова (Васенина), К.П. Савкин, А.В. Медовник, О.А. Лапуть, В.В. Чебодаева, Модификация поверхностных свойств ПТФЭ методами ионного и электронно-лучевого воздействия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Т. 13. – № 4. – 2016. – С. 473-484.

*В журналах, индексируемых SCOPUS и Web of Science:*

3. I. V. Puhova (Vasenina), K. V. Rubtsov, I. A. Kurzina, A. V. Kazakov, A. V. Medovnik, Modification of polymer samples by electron beam treatment // Key Engineering Materials. – V. 670. – 2016. – P. 118-125. (IF=0,39)
4. I.V. Pukhova (Vasenina), K.P. Savkin, O.A. Laput, D.N. Lytkina, V.V. Botvin, A.V. Medovnik, I.A. Kurzina, Effect of ion-plasma and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // Applied Surface Science, V. 422. – 2017. – P. 856–862. (IF=3,387)
5. I.V. Pukhova (Vasenina), K.P. Savkin, O.A. Laput, V.V. Chebodaeva, I.A. Kurzina, Polyvinyl alcohol surface property modification by ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B., V. 399. – 2017. – P. 28–33. (IF=1,109)

6. I.V. Vasenina, K.P. Savkin, O.A. Laput, D.N. Lytkina, V.V. Botvin, A.V. Medovnik, I.A. Kurzina, Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polytetrafluoroethylene // Surface and coatings technology, V. 334. – 2018. – P. 134–141. (IF=2,589)

*В изданиях, индексируемых РИНЦ:*

7. К.П. Савкин, А.С. Бугаев, А.В. Визирь, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, И.В. Пухова (Васенина), М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков, А.В. Тюньков, И.А. Курзина, Источник ионов на основе вакуумного дугового и тлеющего разрядов для модификации поверхности полимерных материалов // Известия высших учебных заведений: Физика. – Т. 58, № 9/3. – 2015 г. – с. 135-140.

*В сборниках научных трудов Всероссийских и Международных конференций:*

8. I.A. Kurzina, I.V. Pukhova, V.V. Botvin, D.V. Davydova, A.G. Filimoshkin, K.P. Savkin, E.M. Oks, New materials based on polylactide modified with silver and carbon ions // Proceedings of the 5th International Scientific Conference «New Operational Technologies», 29-30 September 2015, Tomsk. – Melville, New York: AIP Publishing.– V. 1688. – 2015. – P. 030033.

9. E.M. Oks, K.P. Savkin, I.V. Puhova, G.Y. Yushkov, M.V. Shandrikov, A.V. Vizir, Metal and gas ion source for modification of organic polymers surfaces // Proceeding on the 42nd IEEE «International Conference on Plasma Science», May 24-28, 2015, Antalya, Turkey. – 2015. – P. 610.

10. И.В. Пухова (Васенина), И.А. Курзина, К.П. Савкин, К.В. Оскомов, Е.М. Окс Модификация поверхности политетрафторэтилена методом ионной имплантации // Пятый Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», Труды симпозиума. – №5. – 2015. – С. 185-188.

11. K.P.Savkin, A.S. Bugaev, A.V. Vizir, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, I.V. Pukhova “Gas discharge ion source for modification of polymers surface properties” // 12th International Conference «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» GDP, 6-11September 2015, Tomsk, Russia. – IOP Publishing Ltd – 2015. – P. 179.

12. И.В. Пухова (Васенина), К.В. Рубцов, А.В. Казаков, И.А. Курзина, А.В. Медовник Модификация структуры полимерных материалов электронным пучком // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции, 21-22 Мая 2015. – Томск: Изд-во ТГУ, 2015. – Т. 2. – С.191-193.
13. И. А. Курзина, И. В. Пухова (Васенина), О. А. Лапуть, Д. В. Давыдова, К. П. Савкин, Влияние имплантации ионами Ag, C и Ag на поверхностные характеристики полилактида и политетрафторэтилена // Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVII международной конференции, 24-27 мая 2016 г. / СевГУ. – Севастополь, 2016. – С. 216.
14. О. А. Лапуть, И. А. Курзина, И.В. Пухова (Васенина), Влияние природы имплантируемого иона на физико-химические свойства поливинилового спирта // Сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 26-29 апреля 2016. – Томск: ТПУ, 2016 – С. 250 – 252
15. Д.В. Давыдова, И.В. Пухова (Васенина), Е. Шаповалова, Ю.С. Ращупкина, Влияние ионной имплантации на поверхностные свойства полилактида // Сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 26-29 апреля 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – С. 124 – 126.
16. И.В. Пухова (Васенина), Д.В. Давыдова, Ю.С. Ращупкина, О.А. Лапуть, И.А. Курзина, Модификация поверхности ПТФЭ ионно-лучевым воздействием // Сборник докладов XIV Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС – 2016) 12 – 17 сентября 2016 г. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2016. – С.141.
17. О.А. Лапуть, И.А. Курзина, И.В. Пухова (Васенина), Модификация поверхности поливинилового спирта и политетрафторэтилена методом ионной имплантации // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник

трудов международной конференции, 9 – 11 июня 2016 г – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 250-256.

18. Лапуть О.А, Пухова И.В. (Васенина), Курзина И.А, Поверхностная модификация поливинилового спирта методами ионной имплантации и электронно-лучевой обработки // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи: сборник материалов, 22-25 ноября 2016 г, Москва. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 208 – 209.

19. И.В. Васенина, И.А. Курзина, Ионная имплантация биосовместимых полимеров в установках на основе вакуумного дугового разряда // Физическое материаловедение: VIII Международная школа с элементами научной школы для молодежи; Актуальные проблемы прочности: сборник материалов и конкурсных докладов. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. – С. 224-230.

#### **Право на интеллектуальную собственность:**

Ноу-хау № 103 7/ОД «Способ получения биосовместимого материала с ионно-лучевой модификацией для восстановления костной ткани».

#### **Список цитируемой литературы:**

- 
1. A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers, Application Aspects from Medicine to Space, 2nd Edition // Elsevier Ltd., 2014. – 268 p.
  2. A.G. Nikolaev., E.M.Oks, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, I.G. Brown, Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – V.83. – 2012. – P. 02A501.
  3. А.В.Казаков, В. А. Бурдовицин, А. В. Медовник, Е. М. Окс, Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда // Приборы и техника эксперимента. – №.6. – 2013. – С. 50–53.
  4. В.В. Ботвин, Е.Г. Шаповалова, Е.В. Зенкова, М.А. Поздняков, Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот // Перспективы развития фундаментальных наук: труды X Международной конференции студентов и молодых учёных, Томск. – 2013. – С.266-268.
  5. G. Beamson, D. Briggs, High resolution XPS of organic polymers // John Wiley & Sons Ltd, Chichester. – 1992. – 306 p.



Приложение 1

Образец	C/O //C/F	C, ат %	O//F, ат%	% кристи ти	ОКР, нм	Краевой угол		Поверхностная энергия, мН/м			Микро- твердость, МПа	Удельн. поверх. сопрот., Ом/кв.	Шерохо- ватость, нм
						Вода/ этиленглик оль	Глицерин	Дисперсион ная	Полярная	Общая			
ПВС исходный	6,87	82,66	12,02	88,09	4,97	17,4±2,26	23,3±1,26	13,96±0,74	53,23±1,2	67,2±1,94	511,8	7·10 <sup>10</sup>	18
ПВС+Ag 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	54,2±4,04	56,5±2,98	10,04±0,94	33,91±1,54	43,95±2,48	491	2,6·10 <sup>9</sup>	23
ПВС+Ag 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	71,89	3,76	33,3±4,37	46,6±2,19	5,55±0,62	58,09±1,97	63,64±2,58	147,7	1,5·10 <sup>10</sup>	54
ПВС+Ag 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	4,31	76,82	17,82	66,9	4,39	36,9±1,77	56,3±1,56	1,28±0,17	68,16±1,03	69,44±1,19	116	4,6·10 <sup>9</sup>	63
ПВС+Ar 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	42,2±1,66	45,8±1,54	11,47±0,48	41,72±0,77	53,2±1,26	390,7	6·10 <sup>9</sup>	16
ПВС+Ar 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	76,18	14,63	37,5±1,17	57,8±1,96	0,87±0,16	69,84±1,06	70,70±1,21	371,5	8·10 <sup>9</sup>	59
ПВС+Ar 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	8,23	85,6	10,4	75,79	14,49	36,1±1,79	61,3±3,7	0,02±0,05	80,02±1,94	80,04±1,99	172,4	1,8·10 <sup>9</sup>	26
ПВС+С 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	61,9±1,61	28,61±43,74	0,01±0,02	80,41±1,94	80,41±1,96	249,2	2,2·10 <sup>9</sup>	97
ПВС+С 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	72,88	3,98	44,2±4,33	55,08±41,47	10,95±1,19	44,55±1,72	55,49±2,9	333,8	1,31·10 <sup>9</sup>	17
ПВС+С 1·10 <sup>16</sup>	12,42	90,45	7,28	70,00	4,03	42,1±5,3	62,91±34,01	8,16±1,28	54,22±2,43	62,39±3,71	287	1,55·10 <sup>9</sup>	20

ион/см <sup>2</sup>													
ПВС+е 100 мкс	-	-	-	73,74	16,91	9,3	23,6	13,09±0,93	56,85±2,03	69,94±2,96	442	5,6·10 <sup>9</sup>	25
ПВС+е 150 мкс	-	-	-	74,23	19,16	13,7	24,7	13,46±0,95	55,19±1,56	68,66±2,51	390	2,4·10 <sup>9</sup>	
ПВС+е 200 мкс	-	-	-	80,24	17,02	16,7	39	5,02±0,92	69,03±2,32	74,06±3,24	342,2	1,9·10 <sup>9</sup>	20
ПВС+е 250 мкс	-	-	-	79,38	16,62	17,1	51,5	0,19±0,14	90,21±2,12	90,4±2,26	256	8,5·10 <sup>8</sup>	
ПВС+е 300 мкс	6,04	75,61	12,51	80,82	15,23	18,9	40,4	1,69±3,67	153,9±42,98	155,59±46,65	195,3	1,8·10 <sup>9</sup>	94
ПЛ исходный	2,44	66,8	27,37	91,12	13,19	77,1±2,52	65,6±2,79	21,96±0,72	10,06±0,52	32,02±1,24	513,5	2,1·10 <sup>13</sup>	184
ПЛ+Ag 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	85,4	8,68	70,4±1,4	65,2±4,06	13,5±1,18	19,44±0,97	32,94±2,15	498,1	2·10 <sup>13</sup>	
ПЛ+Ag 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	86,19	16,86	75,6±2,82	68,4±0,8	15,38±0,54	14,43±0,57	29,8±1,1	350,4	1,75·10 <sup>13</sup>	89
ПЛ+Ag 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	3,71	76,1	20,51	88,25	19,07	62,2±1,86	61,3±1,00	9,79±0,35	29,51±0,59	39,3±0,94	434,9	5,2·10 <sup>7</sup>	59
ПЛ+Ag 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	86,77	8,67	75,1±2,86	61,7±1,78	25,69±0,94	9,55±0,53	35,24±1,47	385,8	1,4·10 <sup>13</sup>	
ПЛ+Ag 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	89	8,61	71,1±2,22	63,3±2,18	17,13±0,81	16,3±0,64	33,44±1,45	320,2	5,5·10 <sup>9</sup>	
ПЛ+Ag 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	5,73	81,5	14,22	88,48	8,91	77,1±0,29	64,3±0,93	24,27±0,36	9,09±0,15	33,36±0,51	379,2	2,8·10 <sup>7</sup>	40
ПЛ+С 1·10 <sup>14</sup>	-	-	-	88,36	9,09	68,6±1,17	64,4±2,27	12,56±0,65	21,49±0,6	34,05±1,26	386,1	2·10 <sup>13</sup>	

ион/см <sup>2</sup>													
ПЛ+С 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	88,7	9,07	65,2±3,1	65,8±1,55	7,71±0,5	29,33±0,96	37,04±1,46	425,6	8·10 <sup>12</sup>	89
ПЛ+С 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	25,88	93,29	3,6	87,48	8,18	84,0±1,23	71,7±0,66	21,93±0,35	6,58±0,18	28,51±0,53	492,7	1·10 <sup>10</sup>	86
ПЛ+е 100 мкс	-	-	-	87,22	18,8	51,5±1,93	45,3±2,19	17,88±0,8	30,31±0,82	48,19±1,62	498,1	2·10 <sup>13</sup>	65
ПЛ+е 150 мкс	-	-	-	87,2	19,2	27,9±7,02	49,5±5,59	1,18±0,58	79,05±4,07	80,23±4,65	434,9	1,6·10 <sup>13</sup>	
ПЛ+е 200 мкс	-	-	-	85,88	13,34	31,1±2,37	48,4±1,69	2,3±0,25	71,75±1,26	74,05±1,51	425,6	5·10 <sup>12</sup>	54
ПЛ+е 250 мкс	-	-	-	82,58	13,5	56,5±5,47	68,1±1,42	4,93±0,58	41,75±1,86	46,67±2,44	385,8	4·10 <sup>12</sup>	
ПЛ+е 300 мкс	12,2	88,03	7,21	83,34	13,93	44,8±2,27	43,3±1,17	13,52±0,49	39,82±0,82	53,34±1,31	320,2	1,4·10 <sup>13</sup>	44
ПТФЭ исходный	0,75	42,68	56,9	88,46	23,53	107,1±2,93	92,8±8,08	18,72±2,78	0,55±0,33	19,27±3,11	39,4	4·10 <sup>13</sup>	352
ПТФЭ+А g 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	91,81	24,64	91,1±2,53	94±5,01	1,91±0,56	16,78±1,17	18,69±1,73	83,8	1,2·10 <sup>13</sup>	342
ПТФЭ+А g 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	89,51	22,93	86,9±2,89	84±1,15	7,39±0,42	12,94±0,57	20,33±0,99	90,8	1,5·10 <sup>13</sup>	155
ПТФЭ+А g 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	0,63	38,23	24,08	93,28	26,81	84,5±2,63	83,3±0,83	6,07±0,32	15,79±0,56	21,86±0,88	74,9	8·10 <sup>12</sup>	216
ПТФЭ+А r 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	89,63	19,57	100,1±5,35	85,1±0,89	22,2±1,13	1,26±0,31	23,45±1,44	78,5	7·10 <sup>12</sup>	274
ПТФЭ+А r 1·10 <sup>15</sup>	-	-	-	90,9	15,52	82,1±3,59	78,8±1,43	8,81±0,57	14,89±0,76	23,7±1,33	74,8	5·10 <sup>12</sup>	277

ион/см <sup>2</sup>													
ПТФЭ+А r 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	3,59	64,3	17,91	91,97	22,55	72,0±5,1	80,5±2,9	4,65±0,68	21,51±1,39	26,16±2,07	75,1	2,5·10 <sup>12</sup>	150
ПТФЭ+С 1·10 <sup>14</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	89,18	21,44	71,4±3,26	81,3±3,36	0,54±0,22	38,85±1,44	39,39±1,66	72,8	9·10 <sup>12</sup>	307
ПТФЭ+С 1·10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	-	-	89,7	22,81	84,6±1,83	75±1,61	17,13±0,61	8,22±0,36	25,35±0,97	66,4	3,4·10 <sup>12</sup>	260
ПТФЭ+С 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	11,24	82,5	7,36	90,85	23,66	89,7±1,15	78,4±1,59	18,64±0,58	5,29±0,23	23,92±0,81	68	1,1·10 <sup>12</sup>	257
ПТФЭ+е 100 мкс	-	-	-	93	25,12	86,8±0,54	77,3±3,11	10,32±0,79	13,9±0,61	24,22±1,4	95,6	7·10 <sup>12</sup>	40
ПТФЭ+е 150 мкс	-	-	-	93,14	26,62	86,6±6,83	73,6±5,14	22,56±2,36	5,26±1,00	27,81±3,36	75	7·10 <sup>12</sup>	
ПТФЭ+е 200 мкс	-	-	-	93,1	25,48	86,1±4,26	80,5±2,9	10,85±0,96	10,81±0,86	21,66±1,82	88,8	5,5·10 <sup>12</sup>	49
ПТФЭ+е 250 мкс	-	-	-	92,6	24,50	85,3±2,25	65,8±6,19	10,01±0,78	11,86±0,64	21,86±1,42	78,1	7,2·10 <sup>12</sup>	
ПТФЭ+е 300 мкс	0,33	24,48	74,18	91,3	24,78	86,5	81±2,17	10,62±0,78	10,77±0,75	21,39±1,52	90,9	7·10 <sup>12</sup>	28