На правах рукописи

U. Baef

Васенина Ирина Владимировна

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2019

Работа выполнена в ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук» и ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, доцент Курзина Ирина Александровна
Официальные оппоненты:	Шаркеев Юрий Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН», заведующий лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов Овчинников Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», главный научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий
Ведущая организация	ФГБУН «Институт физического материаловедения СО РАН», г. Улан-Удэ

Защита состоится «25» июня 2019 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

https://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/3968/

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук, доцент

Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в 2-х экз. на адрес университета и e-mail: veronika\_65@mail.ru

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Актуальность работы. Поверхность является границей контакта между веществом и окружающей средой, поэтому поверхностные свойства твердых тел обычно отличаются от объемных и во многом определяют функциональные характеристики материалов для применения в различных областях производства. В последние годы все более востребованными становятся методы ионно-лучевого модифицирования поверхности присутствует полимерных материалов, в которых целый комплекс направлений: получение (синтез) новых материалов, модифицирование состава материалов; формирование заданного рельефа на поверхности; изменение структурно-фазового состояния в поверхностном слое и др. Особый интерес проявляется к полимерным материалам, среди которых можно выделить три типа полимеров, отличающихся химическим составом функциональных групп: карбонильную полимеры, содержащие винильную или группы И некислородсодержащие полимеры. Яркими представителями данных классов полимеров являются полилактид (ПЛ), поливиниловый спирт (ПВС) и политетрафторэтилен (ПТФЭ), являющиеся биосовместимыми материалами и имеющие высокую практическую значимость, в том числе в биомедицинской отрасли.

Внедрение ионов различной природы, в частности серебра, аргона и углерода, в поверхностные слои ПЛ, ПВС и ПТФЭ может полностью изменить исходную высокомолекулярную структуру поверхностного слоя и привести к существенному изменению функциональных свойств.В условиях ионно- и электронно-лучевой модификации в поверхностном слое возможно протекание процессов, сопровождающихся разрывом полимерных связей, окислением поверхности и образованием новых функциональных групп.

Актуальность настоящей работы обусловлена тем, что, несмотря на успехи в изучении влияния радиационного облучения на структуру и свойства полимерных материалов, слабо изучены поверхностные модификации структурного состояния макромолекул ПЛ, ПВС и ПТФЭ, протекающие в условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки. Не оценен их вклад в изменение поверхностных физико-химических и механических свойств материалов. Отсутствуют системные и сравнительные исследования влияния ионов различной природы (металла. имплантации неметалла. газа) проведенных в одинаковых условиях на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства ПЛ, ПВС и ПТФ. Изучение физических процессов в поверхностных слоях полимеров и изменений в надмолекулярных структурах промышленно важных материалов (полилактид, поливиниловый спирт и политетрафторэтилен) в условиях ионного и электронного облучения имеет высокую фундаментальную и практическую значимость. Также представляет интерес теоретическое и экспериментальное исследование природы изменений физических свойств полимеров в зависимости от их

химического состава и условий обработки. Изучение влияния условий обработки на физико-механические характеристики и структурное состояние на ярких представителях трех типов полимеров позволит перенести найденные закономерности на широкий спектр полимеров.

**Цель работы.** Выявление закономерностей изменения структурнофазового состояния и физико-механических свойств поверхности биосовместимых полимерных материалов (полилактид, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен), модифицированных пучками ионов различной природы (металл – серебро, неметалл – углерод, инертный газ – аргон) и электронов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи.

1. Исследовать химический и элементный составы и структурнофазовое состояние поверхностей полилактида, поливинилового спирта, политетрафторэтилена до и после модификации пучками ионов и электронов.

2. Рассмотреть физические процессы и химические реакции, протекающие в поверхностных слоях полимерных материалов в условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки.

3. Измерить поверхностные физико-химические характеристики (смачиваемость, поверхностная энергия, морфология поверхности) модифицированных полимерных материалов.

4. Выявить зависимости функциональных свойств (микротвердость, удельное поверхностное электрическое сопротивление и износостойкость) от условий обработки и химического состава полимерных материалов.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Получены материалы на основе промышленно важных биосовместимых полимеров (полилактид, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен) с модифицированной поверхностью пучками ионов различной природы (серебро, аргон, углерод) в диапазоне экспозиционных доз 1·10<sup>14</sup> – 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> и энергией ионов 20-40 кэВ и электронов в интервале длительности импульсов 100-300 мкс с энергией электронов 8 кэВ и улучшенными характеристиками смачиваемости.

2. Предложены схемы протекающих процессов в поверхностных слоях полилактида, поливинилового спирта и политетрафторэтилена в условиях ионно- и электронно-лучевого воздействия, включающие стадии деструкции, образования радикалов, сшивки и окисления макромолекул, формирования серебряных или углеродных наночастиц. Установлено, что вклад отдельной стадии определяется природой полимера и параметрами обработки.

3. Установлено, что величина модифицирующего воздействия определяется интенсивностью обработки и природой заряженных частиц, однако тенденции изменения (уменьшение или увеличение) функциональных свойств полимеров схожи при облучении их поверхности пучками ионов и электронов.

4. Выявлены количественные зависимости поверхностной энергии и ее составляющих (полярной и дисперсионной компонент) от химического состава полимеров и шероховатости поверхности модифицированных полимеров. Увеличение поверхностной энергии полимеров (до 2,5 раз) при повышении экспозиционной дозы ионной имплантации и длительности импульса электронного пучка осуществляется за счет увеличения полярной составляющей (до 8 раз для ПЛ, до 3 раз для ПВС и до 70 раз для ПТФЭ) при одновременном снижении дисперсионной компоненты (в 18; 70; 34 раза, соответственно). Максимальные изменения характеристик смачиваемости энергия) наблюдаются при (краевой угол. поверхностная облучении полимерных материалов электронным пучком. Ионная имплантация в меньшей степени способствует улучшению смачиваемости поверхности полимеров, чем электронно-лучевая обработка.

5. Исследовано влияние поверхностной модификации на структурное состояние (степень кристалличности поверхностного слоя) полимерных материалов и установлена количественная взаимосвязь увеличения микротвердости поверхности от степени кристалличности полимеров. Степень кристалличности ПЛ и ПВС снижается на 10% и 33%, соответственно, при этом микротвердость и модуль упругости снижаются в 1,7 раз для ПЛ и 3,5 раза для ПВС. Микротвердость и модуль упругости ПТФЭ повышается в 2 раза при увеличении степени кристалличности на 5%.

6. Установлено, что толщина модифицированного слоя превышает проективный пробег ионов (в 6÷28 раз) и электронов (в 2÷4 раза) в полимерах, что обусловлено эффектом дальнодействия вследствие радиационностимулированной диффузии и реструктуризации материалов.

Практическая значимость работы определяется следующим.

1. Получены материалы на основе биосовместимых полимеров (полилактид, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен) с модифицированным поверхностным слоем методами ионной имплантации и электронно-лучевой обработки.

2. Научные положения и выводы, сделанные на основании проведенных исследований, вносят вклад в изучение химических и физических процессов в полимерах в условиях радиационного воздействия, исследование механизмов поверхностной модификации полимерных материалов методами ионной имплантации и электронно-лучевой обработки.

3. Выявленные физические закономерности процессов, происходящих в поверхностных слоях полимерных материалов в условиях ионно- и электронно-лучевой обработки, и механизмы изменения надмолекулярной структуры, позволят осуществлять прогнозируемую и контролируемую модификацию поверхностных функциональных свойств промышленно важных полимерных материалов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования, а также применением современных методик анализа и обработки результатов измерений.

# Защищаемые положения.

1. В условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки в радиационно-химические поверхностных полимеров происходят слоях процессы, деструкцию макромолекул, сопровождаемую включающие образованием свободных радикалов и углеродных кластеров; сшивку макромолекул; выделение газообразных продуктов (СО, СО2, Н2); окисление. Доминирующий процесс определяется химической природой полимеров, а также параметрами обработки. В условиях имплантации ионами серебра в приповерхностном слое полимеров происходит образование наночастиц серебра со средним размером до 10 нм.

2. Уменьшение степени кристалличности поверхностных слоев полилактида и поливинилового спирта после ионно- и электронно-лучевой обработки приводит к снижению микротвердости и модуля упругости материалов. Повышение степени кристалличности политетрафторэтилена в условиях энергетического воздействия способствует улучшению его поверхностных механических свойств.

3. В условиях ионной имплантации и электронного облучения в полимерах наблюдается эффект дальнодействия, обусловленный изменениями структурно-фазового состояния и физико-механических характеристик на глубине поверхностного слоя (1200 ÷ 1900 нм), превышающей величину проективного пробега ионов (30 ÷ 100 нм) и электронов (315 ÷ 860 нм).

4. В условиях энергетического воздействия ионными и электронными наблюдается повышение поверхностной энергии пучками за счет многократного увеличения полярной компоненты при небольшом снижении дисперсионной составляющей вследствие процессов окисления полимерных материалов, повышения концентрации центров адсорбции, дефектов структуры и наноразмерных включений имплантированных атомов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены Пятом Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика на поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Томск, научной конференции «Полифункциональные 2015). Международной химические материалы и технологии» (Томск, 2015), 5<sup>th</sup> International Scientific Conference «New Operational Technologies» (Tomsk, 2015), 12th International Conference «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (Tomsk, 2015), 14-й, 15-й Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2016, 2018), 5<sup>th</sup>, 6<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Tomsk 2016, 2018), LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь,

6

2016), XII, XIII, 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).

Исследования по диссертации выполнялись в рамках проектов РФФИ № 15-08-05496\_а, 13-08-98121\_р\_сибирь\_а, 16-48-700654\_р\_а, 16-48-700487\_р\_а, 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 поддержаны стипендией Президента РФ для обучающихся за рубежом (Университет Сан-Паулу, Бразилия, Приказ Минобрнауки России № 564).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 19 работ, из них в изданиях, рекомендованных ВАК – 2, в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus – 4, в сборниках по материалам конференций – 13.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в экспериментальных образцов полимеров получении И проведении поверхностной модификации методами ионной имплантации и электроннолучевой обработки. Автором самостоятельно проведен весь комплекс обработаны, проанализированы исследований материалов, полученные результаты и оформлены затем в виде тезисов, статей.

## Основное содержание работы:

Bo обоснована введении актуальность темы научноквалификационной работы, представлена новизна исследований, указывается научная и практическая значимость результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы цель И задачи исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по теме научно-квалификационной работы. В первой части литературного обзора дается представление о физических и структурных характеристиках объектов исследования – полимерных биосовместимых материалов на основе полилактида, поливинилового спирта и политетрафторэтилена. Во второй части анализируются физические и химические подходы к модификации свойств поверхности промышленно важных полимерных материалов (ПЛ, ПВС, ПТФЭ), анализируются их достоинства и недостатки. Подробно рассматриваются процессы, протекающие в поверхностных слоях полимеров в условиях модификации пучками заряженных частиц (ионов, электронов). В третьей части представлен критический анализ литературных данных влияния ионной имплантации и электронно-лучевой обработки на поверхностные физико-химические свойства выбранных полимерных материалов. Обоснован выбор экспериментальных установок для проведения поверхностной модификации полимеров и режимов обработки. По результатам критического анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе даны характеристики полимерных материалов (ПЛ, ПВС и ПТФЭ) и их физико-химических свойств, описаны используемые установки и приборы, режимы обработки 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, а также объемные образцы политетрафторэтилена марки Фторопласт-4 (ММ 300 000 г/моль). Эксперименты по ионной имплантации проводили в Лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН на экспериментальной установке, оснащенной источником ионов Mevva-V.Ru. Электронно-лучевую обработку образцов полимеров осуществляли в Лаборатории плазменной электроники ТУСУР с помощью форвакуумного импульсного плазменного источника электронов. Условия поверхностной обработки исследованных образов<sup>\*</sup> приведены в таблице 1.

Ионная имплантаци.	Я
Ионы, средняя зарядность в пучке, <q></q>	Ag <2+>, Ar <1+>, C<1+>
Экспозиционные дозы, $D_i$ , ион/см <sup>2</sup>	$1\cdot 10^{14}; 1\cdot 10^{15}; 1\cdot 10^{16}$
Ускоряющее напряжение, U <sub>acc</sub> , кВ	20
Средняя энергия ионов, < <i>E</i> >, кэВ	40 (Ag), 20 (Ar), 20 (C)
Длительность импульса, т, мкс	250
Частота следования импульсов, f, Гц	1
Ток вакуумной дуги, <i>I<sub>a</sub></i> , А	200
Рабочее давление, Р, Торр	$1.10^{-6}$
Скорость набора дозы, ион/(см <sup>2</sup> ·с)	$1 \cdot 10^{11}$
Электронно-лучевая обра	ботка
Ускоряющее напряжение, U <sub>acc</sub> , кВ	8
Длительность импульса, т, мкс	100, 150, 200, 250, 300
Интервал между импульсами, t <sub>задержки</sub> , мин	7 мин
Плотность тока, $j_d$ , A/см <sup>2</sup>	4,5
Рабочее давление, Р, Торр	3,7.10-2
Количество импульсов	10

Габлица 1.	- Условия	поверхностной	модификации	полимеров
,		1	1 ,	4

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

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Условные обозначения исследованных образцов: «ПЛ+Аg 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>» - образец из полилактида, облученный пучком ионов серебра с экспозиционной дозой 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>; «ПВС+е 300 мкс» - образец из поливинилового спирта с обработанной электронным пучком с длительностью импульса 300 мкс поверхностью.

электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и атомносиловой микроскопии. Исследованы поверхностные физико-механические характеристики материалов, такие как удельное поверхностное сопротивление, смачиваемость (краевой угол и поверхностная энергия), микротвердость, модуль упругости, коэффициент трения и износостойкость. Расчетные данные пробега ионов в полимерах получали с помощью программ TRIDYN, SRIM, Casino v. 2.51. Представлены основные параметры исследования свойств полимерных материалов.

представлены результаты исследования В третьей главе модификации поверхности полилактида влияния методами ионной имплантации И электронно-лучевой обработки И их обсуждение. Установлено, что после ионной имплантации и электронно-лучевой обработки изменяется соотношение химических связей в поверхностном слое ПЛ (по данным спектров C1s) и атомная концентрация элементов. В исходном образце положение и форма линии C<sub>1s</sub> (таблица 2) соответствует справочным данным по энергиям связи ПЛ.

,		15		
+ ⊂ื́H−Çื <sup>°</sup> −O <sub>→n</sub>		C <sub>1s</sub>		
′ĊH₃ 10	CH <sub>3</sub> -C (1)	-O-CH- (2)	O-C=O (3)	[С, ат.%] / [О, ат.%]
Энергия связи, эВ	285,00	286,98	289,06	
ПЛ исходный	71	16	13	2,6
ПЛ+Ag 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	76	20	4	3,5
ПЛ+С 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	68	25	7	15,6
ПЛ+Ar $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	53	21	26	5,2
ПЛ+е 300 мкс	24	10	66	11,5

Таблица 2 – Положение линий С<sub>1s</sub> в ПЛ

По данным РФЭ-спектроскопии (рис 1) установлено, что в образцах ПЛ, обработанных ионами серебра и углерода, уменьшается доля связи О-С=О и увеличивается доля -О-СН связей. Предложены схемы процессов декарбонилирования и декарбоксилирования в макромолекулах (рис. 2, схемы



1,2) и установлено, что для образцов, имплантированных ионами углерода и облученных аргона и электронным пучком характерны процессы разрыва полимерной цепи И образования радикалов. После облучения ионами аргона и электронным пучком активно протекают процессы окисления, сопровождающиеся увеличением доли связи О-С=О в 2 и в 5 раз, в спектрах C1s углерода.

Рисунок 1 – С1 в РФЭ-спектры ПЛ углерода. В условиях поверхностной модификации протекают процессы, связанные с деструкцией макромолекул, образованием радикалов, выделением газообразных продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), сшивкой макромолекул, окислением, образованием металлических и углеродных частиц (рис. 2). Формирование частиц серебра и углерода при имплантации соответствующих элементов происходит за счет образования  $\pi$ катионного взаимодействия между атомами внедряемой примеси (Ag, C) и негибридизованными  $\pi$ -орбиталями углерода, входящего в состав полимерной цепи.





Ионы серебра, внедряемые в поверхностный слой, восстанавливаются до металлического состояния и достраивают свой энергетический уровень. Формирование металлического серебра подтверждается значением энергии связи ( $E_{c_B}$  (Ag3d<sub>5/2</sub>) = 368,0 эВ,  $E_{c_B}$  (Ag3d<sub>3/2</sub>) = 374,1 эВ) соответствующее Ag<sup>0</sup> (рис. 3,а). Результаты ПЭМ показали, что в поверхностном слое образуются наночастицы со средним размером 2,2 нм и объемной долей 15% (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.

Методами компьютерного моделирования с помощью программ TRIDYN, SRIM и Casino v. 2.51 показано, что проективный пробег ионов в ПЛ не превышает 200 нм ( $\approx$ 90 нм для ионов серебра и аргона,  $\approx$  180 нм для ионов углерода), а пробег электронов составляет 315 нм. Передача энергии от налетающих ионов серебра и аргона полимерной матрице происходит за счет сил ядерного взаимодействия, а торможение ионов углерода протекает

преимущественно по электронному механизму. Расчетные значения пробегов ионов серебра в поверхностном слое полилактида составляют 57,5; 87,5; 117,5 нм и соответствуют трем зарядностям ионов ( $Ag^{1+}, Ag^{2+}, Ag^{3+}$ ), входящих в пучок (рис. 3,в).



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,в). Изменения поверхностного сопротивления могут быть результатом совокупного влияния атомов внедренного металла и «несвязанного» углерода.

Изменения химической структуры морфологии состава И И поверхности в процессе ионно- и электронно-лучевой обработки приводит к модификации поверхностных функциональных свойств материалов. Установлено, что на изменеение 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 C, ат%/O, 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 с увеличением интенсивности обработки И в зависимости от типа заряженной частицы в следующем порядке: ПЛ исходный  $(R_a=184 \text{ нм}) \rightarrow \Pi \Pi + C 1 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2 (R_a=125 \text{ нм}) \rightarrow \Pi \Pi + Ar 1 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$  $(R_a=96 \text{ нм}) \rightarrow \Pi \Pi + \text{Ag } 1.10^{16} \text{ ион/см}^2 (R_a=88 \text{ нм}) \rightarrow e 300 \text{ мкс } (R_a=44 \text{ нм}).$ Необходимо после электронно-лучевой обработки отметить. что на поверхности полилактида образовались кратеры, средний диаметр которых d<sub>ср</sub>=116 нм.



в) ПЛ+е 300 мкс

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, что связано с химическим составом поверхности.

На дифрактограммах исходного и имплантированных образцов ПЛ наблюдаются  $2\Theta \approx 19.1^{\circ}$ 16,9°, соответствующие лва пика И кристаллографическим плоскостям с индексами (201), (110) и характерные для структуры *L*-изомера полилактида (рис. 6,а). После облучения пучком электронов появляется пик  $2\Theta \approx 21,2^\circ$ , характерный для плоскости (210) L-лактида. 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  $\chi_c$ уменьшается (рис.6,а).



Рисунок 6 – а) дифрактограммы, б) микротвердость, в) удельное поверхностное сопротивление ПЛ, г) распределение атомов по глубине поверхностного слоя ПЛ+Ад 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> по данным ВИМС

13

Изменение структурно-фазового состояния оказывает влияние на механические свойства поверхности полимеров. Экспериментально определено, что микротвердость облученных образцов уменьшается в 1,7 раза по сравнению с микротвердостью необлученного образца ПЛ (рис. 6,6). Изменение микротвердости в поверхностных слоях имплантированных и облученных электронами образцов полилактида связано с увеличением доли аморфных областей, а также процессами деструкции, вследствие разрыва химических связей в полимерных макромолекулах.

Общая тенденция уменьшения микротвердости со снижением кристалличности характерна как для материалов, модифицированных ионными пучками, так и обработанных электронным пучком. Измерения микротвердости при изменяющейся нагрузке показали, что микротвердость модифицированных образцов ПЛ меньше значений микротвердости для исходного материала на той же глубине. Установлено, что эффект модификации поверхности ПЛ распространяется на глубину, превышающую проективный пробег ионов и электронов в материале – до 1,2 мкм. Следовательно, в условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки имеет место эффект дальнодействия вследствие радиационностимулированной диффузии и тепловой реструктуризации материала. Эффект дальнодействия также обусловлен содержанием атомов внедренной примеси на глубине большей, чем пробег ионов. По результатам ВИМС (рис. 6, г), ионы серебра проникают в поверхностный слой ПЛ до 400 нм, тогда как проективный пробег ионов серебра в ПЛ составляет 93 нм.

<u>В четвертой главе</u> 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 -- СН2-/-СН(-ОН)- с исходного значения 1,2 до 1,4 для имплантированного образца. ионами серебра; 3,6 при облучении углеродом; 4,8 для полимера, имплантированного ионами аргона и 5,9 при облучении электронным пучком. По данным ИК-



спектроскопии установлено, что доля *Рисунок 7 – ИК-спектры ПВС* химических связей -C=O в ПВС возрастает после ионной имплантации вследствие процессов окисления (рис. 7).

Присутствие карбонильной группы –С=О в спектре исходного образца ПВС обусловлено особенностями синтеза. Поверхностная модификация ПВС приводит к появлению новых связей: -О-С=О для образца, имплантированного ионами серебра и -С-С для образцов, имплантированных ионами аргона и облученных электронным пучком. Образование новых связей в поливиниловом спирте возможно, как вследствие локального разогрева образцов, так и может быть обусловлено процессами окисления и присутствия избыточных радикалов при деструкции полимерной цепи.

,			15			
$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ CII & CII \end{pmatrix}$			C1s			
$\begin{pmatrix} -CH_2 - CH_1 \\ I \\ OH \end{pmatrix}_n$	-C=C-	(1) -CH <sub>2</sub> -	(2) CH(-OH)-	-C=O	-O- C=O-	[C, ar.%]/[O, ar.%]
Энергия связи, эВ	283,8	285,0	286,46	288,47	289,2	
ПВС исходный	-	50,5	43,5	6,0	-	5,66
ПВС+Аg 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	-	51,2	36,4	9,8	2,6	4,21
ПВС+С $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	-	62,5	17,4	20,1	-	13,28
ПВС+Ar $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	15,4	74,8	4,9	4,8	-	7,33
ПВС+е 300 мкс	15,5	76,7	4,2	3,6	-	4,55

Таблица 3 – Положение з	линий $C_{ls}$ в	ПВС
-------------------------	------------------	-----

Концентрации атомов углерода при имплантации ионов углерода и аргона увеличивается вследствие карбонизации поверхности. Облучение ионами серебра и пучком электронов приводит к повышению концентрации кислорода, характерному для окислительных процессов в макромолекулах в условиях поверхностной модификации. По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 8) установлено, что серебро находится в поверхностном слое в виде металлических наночастиц со средним размером 4 нм; объемная доля частиц составляет 5%. Возможные процессы при радиационном облучении ПВС представлены на рисунке 9.





На изменение гидрофильности поверхности ПВС оказывают влияние два фактора: наличие высокоэнергетических центров адсорбции и 10 шероховатость поверхности. Ha рисунке представлены полученные методом лежашей экспериментальные ланные. капли. Наблюдается увеличение поверхностной энергии для образцов ПВС после имплантации с увеличением дозы облучения (в 1,2 раза) и электроннолучевой 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).



Рисунок 9 – Схема процессов, протекающих в ПВС в условиях ионно-, электроннолучевой обработки: 1), 2)деструкция и образование свободных радикалов, 3) окисление и выделение H<sub>2</sub>, 4) карбонизация, выделение H<sub>2</sub>, 5) сшивка макромолекул и восстановление ионов серебра

Необходимо топология поверхности отметить, что вносит существенный вклад в повышение полярной компоненты поверхностной энергии поливинилового спирта. По данным АСМ установлено, что шероховатость ПВС увеличивается после обработки с увеличением ее интенсивности, зависит от типа бомбардирующей частицы: исходный  $(R_a=18 \text{ HM}) \rightarrow C 1 \cdot 10^{16} \text{ uoH/cm}^2 (R_a=20 \text{ HM}) \rightarrow \text{Ar} 1 \cdot 10^{16} \text{ uoH/cm}^2$  $(R_a=26 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag } 1.10^{16} \text{ ион/см}^2 (R_a=63 \text{ нм}) \rightarrow e 300 \text{ мкс} (R_a=94 \text{ нм}) \text{ и приводит}$ к росту полярной составляющей (рис. 10). После электронно-лучевой обработки в поверхностных слоях ПВС превалируют окислительные процессы, сопровождающиеся выделением водорода, и образованием кратеров на поверхности. Кратерообразование способствует повышению шероховатости материала. Установлено, что с ростом длительности импульса облучения электронным пучком Максимальной глубиной кратеров обработанный с импульсом 300 мкс. увеличивается глубина кратеров. (600 нм) характеризуется образец,



Установлено, что микротвердость поверхности модифицированных образцов ПВС уменьшается до 4 раз (рис. 11, 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. 11,6.



Рисунок 11 – Зависимость микротвердость ПВС от % кристалличности (дозы облучения ионами – 1·10<sup>15</sup>, 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>, длительности импульса электронов 100÷300 мкс) (а), дифрактограммы ПВС (б)

В исходном образце ПВС присутствует один дифракционный максимум, соответствующий кристаллографической плоскости (101). После имплантации ионами аргона и облучении электронным пучком появляются новые максимумы  $2\theta \approx 21,3^{\circ}, 23,6^{\circ}, 26,6^{\circ}$ . Наблюдается изменение областей когерентного рассеяния. Размер ОКР при обработке ионами серебра и углерода уменьшается. Степень кристалличности  $\chi_c$  для всех образцов после поверхностной модификации снижается относительно исходного значения.

С помощью компьютерного моделирования установлено, что проективный пробег ионов в ПВС составляет: 88 нм для Ag, 83 нм для Ar и 173 нм для С. а пробег электронов составляет 857 нм. Измерения микротвердости при изменяющейся нагрузке на индентор позволяют определить толщину модифицированного слоя, составляющую до 1,8 мкм и значительно превосходящую проективный пробег ионов и электронов в материале. В условиях ионной имплантации и электронно-лучевой обработки наблюдается эффект дальнодействия вследствие содержания атомов внедренной примеси на глубине большей, чем пробег ионов (по результатам ВИМС) и тепловой реструктуризации материала. Модуль упругости ПВС уменьшается пропорционально снижению степени кристалличности материала после обработки пучками ионов и электронов.

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. 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, соотношение [C, at%]/[F, at.%] для образца ПТФЭ+Ag  $1\cdot10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> сохраняется на исходном значении 0,63 (таблица 4).

(CECE)				C1	s		
$(-C\Gamma_2-C\Gamma_2-)_n$	-C-C-	-C-O-	-C=O-	-CF-	-CF <sub>2</sub>	-CF <sub>3</sub>	[С, ат.%]/
Энергия связи, эВ	285	286	287	289	292,48	294	[F, ат.%]
Исходный ПТФЭ	20				80		0,64
ПТФЭ+Аg 1·10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>	6,5	5,7	5,9	7,1	68,5	6,3	0,63
ПТФЭ+С $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	33,42	16,21	39,65	2,67	8,05		9,33
ПТФЭ+Ar $1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	70,87	11,88	8,72	5,55	2,97		3,47
ПТФЭ+е 300 мкс	45,7				54,3		0,94

$I U O J U U U = I I O J O \mathcal{H} C H U U U U U U U U U U U U U U U U U U$
---

Установлено, что при имплантации ионов серебра увеличивается доля связей -CF<sub>2</sub> (E<sub>св</sub> (C<sub>1s</sub>) = 292,48 эВ) и одновременно уменьшается доля связей -C-C/-C-H (E<sub>св</sub> (C<sub>1s</sub>) = 285,00 эВ), что свидетельствует о процессах деструкции и разрыве полимерных связей в макромолекуле в условиях ионной имплантации. При этом при облучении ионными пучками в поверхностном слое ПТФЭ могут образовываться новые химические связи -CF<sub>3</sub>, -CF, -C=O, -C-O вследствие образования радикалов и сшивки молекул 12). После полимерных (рис. имплантации серебро приповерхностном слое ПТФЭ находится в металлическом состоянии, в нулевой степени окисления (на РФЭ-спектре Ag3d энергия связи  $E_{c_{B}}(Ag3d_{5/2}) = 368,2 \Rightarrow B$  соответствует серебру в нулевой степени окисления) и образует наночастицы со средним размером 9 нм и объемной долей 1% (рис. 12,в).



При имплантации ПТФЭ ионами аргона и обработки электронным пучком, напротив, происходит увеличение доли связей -C-C/-C-H и уменьшение доли связей CF<sub>2</sub>, при этом так же могут образовываться новые CF, -C=O, -C–O связи в поверхностном слое ПТФЭ; состояние C1s с энергией связи 294 эВ, соответствующей связи -CF<sub>3</sub>, не обнаружено. Образование связей -CF<sub>3</sub>, -CF может быть связано с процессами разрыва полимерной цепи и обесфторивания полимерного материала. Полученные свободные радикалы F• и CF<sub>2</sub>• взаимодействуют с образованием связей -CF<sub>3</sub> и -CF. Группа -CF

может дополнительно разрушаться до образования свободного радикала  $\stackrel{-C_{\bullet}}{1}$ , который реагирует с -CF<sub>2</sub>• сшивая полимерные остатки. Образование связи – C-O обусловлено реакцией свободного радикала -CF<sub>2</sub>• с адсорбированным кислородом на поверхности ПТФЭ. Соотношение [C, at.%] / [F, at.%] для образца ПТФЭ+Ar 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> равно 3,47 (таблица 4).



Рисунок 13 – Схема процессов, протекающих в ПТФЭ в условиях ионно-, электроннолучевой обработки: 1), 2) деструкция, образование радикалов с последующей поперечной сшивкой, образование связи CF<sub>3</sub>, 3) образование углеродных кластеров, выделение газа F<sub>2</sub>, 4) окисление, 5) образование углеродных кластеров и радикала F•, 6) восстановление ионов серебра

При имплантации ионами углерода соотношение [C, ат.%]/[F, ат.%] достигает максимального значения 9,33, сопровождающееся увеличением доли связей -C-C/-C-H- и образованием дополнительных связей –C-O и–CF. Установлено, что C1s спектр образца, облученного электронным пучком, содержит только связи -C-C и CF<sub>2</sub>, которые присутствуют в спектре исходного образца, при этом практически уравнивается соотношение площадей под пиками. Показано, что облучение поверхности ПТФЭ электронным пучком приводит к сокращению содержания кислорода до 1%, а также увеличению соотношения [C, ат.%]/[F, ат.%] до 0,94. Следовательно, реакции карбонизации превалируют над окислительными процессами в поверхностном слое ПТФЭ при облучении электронным пучком. На основании полученных данных предложены схемы процессов, протекающих

в приповерхностном слое ПТФЭ в условиях ионной имплантации и облучения электронным пучком (рис. 13).

данным ACM наблюдается По снижение шероховатости поверхности ПТФЭ после ионной имплантации с увеличением дозы облучения и обработки электронным пучком при увеличении длительности импульса в следующем порядке в зависимости от типа внедряемой частицы: исходный ( $R_a=352$  нм)  $\rightarrow C 1.10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> ( $R_a=257$  нм)  $\rightarrow Ag 1.10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>  $(R_a=216 \text{ HM}) \rightarrow \text{Ar} 1.10^{16} \text{ uoH/cm}^2 (R_a=150 \text{ HM}) \rightarrow e^{-300} \text{ MKc} (R_a=28 \text{ HM}).$ 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 увеличением концентрациеи кислородсодержащих центров адсорбции с повышенной поверхностной энергией (рис. 14). Таким образом, повышение смачиваемости поверхности ПТФЭ является результатом шероховатости поверхности молификации совокупного влияния И элементного состава.



Рисунок 14 – Зависимости полярной компоненты поверхностной энергии от шероховатости (а) и дисперсионной компоненты от содержания атома углерода (б); ACM-изображения поверхности ПТФЭ исходного (в) и ПТФЭ+Ад 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> (г)

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  $\chi_c$  после ионно- и электронно-лучевой обработок (рис. 15) и увеличением доли прочных -CF<sub>3</sub> связей. На дифрактограммах исходного и облученных электронным пучком образцов ПТФЭ присутствуют три пика 20=18°, 31,6°, 41,3°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (100), (110), (204). Вместе с тем, рентгеновские спектры имплантированных образцов содержат только два пика (18° и 31,6°).

Установлено, что микротвердость ПТФЭ уменьшается по глубине поверхностного слоя, однако ее значения для модифицированных образцов превышают микротвердость исходного образца на глубине до 2 мкм. Повышенная величина микротвердости на глубине, превышающей проективный пробег ионов в ПТФЭ (68 нм – Ag, Ar и 148 нм – С) и электронов (502 нм), свидетельствует об эффекте дальнодействия в условиях ионно- и электронно-лучевой обработки вследствие образования тепловых клиньев при внедрении заряженных частиц, а также за счет радиационностимулированной диффузии и реструктуризации материала.



Рисунок 15 – (а) дифрактограммы ПТФЭ, (б) микротвердость ПТФЭ от степени кристалличности  $\chi_c$ 

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<sub>3</sub>) в поверхностных слоях материала, что способствует армированию поверхности.

#### выводы

1. Установлено, что энергетическое воздействие на поверхность полимерных материалов пучками ионов и электронов приводит к схожим эффектам модификации физико-механических свойств. Фактором, определяющим величину изменений той или иной физической

характеристики материала, является интенсивность облучения (доза имплантации и длительность импульса электронного пучка).

2. Показано, что величина проективного пробега ионов зависит от атомной массы имплантируемого элемента, энергии ионов и плотности материала подложки. Передача энергии от налетающих ионов серебра и аргона полимерной матрице происходит за счет сил ядерного взаимодействия, а торможение ионов углерода протекает преимущественно электронному механизму. Установлен эффект дальнодействия в по полимерных материалах при облучении пучками ионов и электронов, выражающийся в изменении структуры (степени кристалличности и ОКР) и механических характеристик (микротвердость, модуль упругости) на глубине(1200÷1900 нм), превосходящей проективные пробеги ионов (30÷100 нм) и электронов (315÷860 нм).

3. Установлено, что обработка поверхности полимеров пучками ионов и электронов приводит к изменению соотношение основных химических связей в поверхностных слоях полимерных материалов, а также образованию новых связей: -O-C=O и -C-C для поливинилового спирта и -CF<sub>3</sub>, -CF, -C-O для образцов политетрафторэтилена. Модификация химического состава обусловлена процессами, протекающими в поверхностных слоях полимеров.

4. Предложены схемы процессов, протекающих в условиях ионной электронного облучения полимерных материалов, имплантации И включаюшие реакции деструкции, сопровождающиеся разрывом полимерных цепей, образованием свободных радикалов и выделением газообразных продуктов H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>, а также сшивка макромолекул, карбонизация поверхности. Доминирование того или иного процесса при обработке поверхности полимеров пучками ионов и электронов зависит от типа полимера, природы заряженных частиц, энергии воздействия.

5. Установлено, что при имплантации ионов серебра с экспозиционной дозой облучения 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> в поверхностных слоях полимеров формируются наночастицы серебра (средний размер 2 нм, объемная доля 15% в ПЛ; 4 нм, 5% в ПВС; 9 нм, 1% в ПТФЭ). Объемная доля наночастиц зависит от плотности материалов.

6. Снижение удельного поверхностного сопротивления полилактида на 3-5 порядков величины обусловлено образованием свободных радикалов и проводящих островков в виде наночастиц серебра (при облучении ионами серебра) и углеродных кластеров.

7. Показано, что уменьшение доли областей с упорядоченным расположением макромолекул для полилактида (с 91% до 82%) и поливинилового спирта (с 88% до 67%) приводит к снижению микротвердости и модуля упругости этих материалов в 1,7 раза. Установлены зависимости изменения механических свойств от дозы имплантации ионов

серебра, аргона и углерода и длительности импульса электронного пучка. Микротвердость, коэффициент трения и износостойкость политетрафторэтилена повышаются (в 2; 10; 1,2 раза, соответственно) после ионной имплантации и электронно-лучевой обработки вследствие увеличения степени кристалличности материала (с 88% до 93%).

8. Установлено, что повышение общей поверхностной энергии (для ПЛ с 32,02 до 53,34 мН/м, для ПВС с 67,2 до 155,59 мН/м, для ПТФЭ с 19,27 электронно-лучевой 26.16 мН/м) после ионно-И обработки ЛО сопровождается увеличением полярной составляющей и одновременным лисперсионной компоненты. Процессы обусловлены снижением повышением доли центров адсорбции в виде дефектов структуры, радикалов, кислородсодержащих связей.

**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. – 2015. – № 4. – 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. – 2016. – Т. 13.– № 4. – 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. – 2015. – V. 670. – 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. – 2017. – V. 422. – 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. – 2017. – V. 399. – 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. – 2018. – V. 334. – 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. – 2015. – Т. 58. – № 9/3. – С. 135-140.

В сборниках научных трудов Всероссийских и Международных конференций: 8. I.A. Kurzina, I.V. Pukhova (Vasenina), 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. – 2015. – V. 1688. – P. 030033.

9. E.M. Oks, K.P. Savkin, I.V. Puhova (Vasenina), 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 политертафторэтилена методом ионной имплантации // Пятый Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», Труды симпозиума. – 2015. – №5. – С. 185-188.

11. K.P.Savkin, A.S. Bugaev, A.V. Vizir, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, I.V. Pukhova (Vasenina), 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, С и Ar 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.Г. 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.