

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы |
|--|
| Модификация поверхностных физико-химических свойств биосовместимых полимерных и композиционных материалов |

УДК 539.211:620.220419.8:678-026.8

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| 4БМ6Б | Лапуть Олеся | | |

Руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор каф. ФиКХ НИ ТГУ | Курзина Ирина Александровна | Д.ф.-м.н., доцент | | |

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|----------------------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент | Петухов Олег Николаевич | К.э.н. | | |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Ассистент | Раденков Тимофей Александрович | | | |

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|----------------------------|---------------------------|---------|------|
| 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов | Хасанов Олег Леонидович | Д.т.н., профессор | | |

Томск – 2018 г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

| Код результата | Результат обучения |
|-----------------------|---|
| P1 | Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов |
| P2 | Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау |
| P3 | Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности |
| P4 | Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия |
| P5 | Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения. |
| P6 | Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов |
| P7 | Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы |
| P8 | Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях |
| P9 | Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции |
| P10 | Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности |
| P11 | Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии. |
| P12 | Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности |

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ О.Л. Хасанов

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

| |
|--|
| Магистерской диссертации (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации) |
|--|

Студенту:

| | |
|--------|--------------|
| Группа | ФИО |
| 4БМ6Б | Лапуть Олеся |

Тема работы:

| | |
|---|---------------------------------|
| Модификация поверхностных физико-химических свойств биосовместимых полимерных и композиционных материалов | |
| Утверждена приказом директора ИШ НПТ | Приказ №3075/с от 28.04.2018 г. |

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

| | |
|---|--|
| Исходные данные к работе | Объектом исследования являются образцы полилактида (ПЛ), гидроксиапатита (ГА) и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20, 70/30 и 60/40 (ПЛ/ГА) в исходном состоянии и после модификации их поверхности ионами серебра и углерода и атмосферной низкотемпературной плазмой. |
| Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов | <ol style="list-style-type: none">1) Проведение аналитического обзора литературных данных;2) Получение образцов полимерных и композиционных материалов (ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20, 60/40 и 70/30);3) Обработка поверхности полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20 и 60/40 ионами серебра и углерода с экспозиционными дозами облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² с применением ионного источника Mevva-II, оснащенного магнитным сепаратором;4) Обработка поверхности полилактида и композита на |

| | |
|---|--|
| | <p>основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30 потоками низкотемпературной атмосферной плазмы при вариации длительности импульса ($\tau=1$ мкс, $\tau=5$ мкс) при помощи генератора плазмы на основе тлеющего разряда;</p> <p>5) Изучение поверхностных физико-химических и структурных характеристик полученных образцов исходных и обработанных материалов методами:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Инфракрасной спектроскопии (ИКС); • Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС); • Рентгенофазового анализа (РФА); • Атомно-силовой микроскопии (АСМ); • Сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). <p>6) Изучение поверхностных функциональных свойств образцов, модифицированных ионной имплантацией и потоками плазмы: микротвердость, электропроводность, смачиваемость и поверхностная энергия.</p> <p>7) Обработка результатов, анализ полученных данных.</p> |
| <p>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Инфракрасные спектры для образцов ПЛ, ГА и ПЛ/ГА 80/20, 60/40, 70/30 в исходном состоянии и после ионно-плазменной обработки. 2. РФЭ-спектры для образцов ПЛ, ГА и ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 до и после ионного воздействия. 3. Дифрактограммы исходных образцов ПЛ, ГА и композитов ПЛ/ГА 80/20, 60/40, 70/30 и после облучения ионами серебра и углерода и низкотемпературной плазмы. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности исходных образцов ПЛ, ГА и композита ПЛ/ГА 70/30 после ионного и плазменного воздействия. 5. Зависимости удельного поверхностного сопротивления от экспозиционной дозы облучения для композитов ПЛ/ГА 80/20, 60/40 и от содержания гидроксиапатита для всех исследуемых материалов. 6. Зависимость степени кристалличности, а также микротвердости от содержания ГА в материалах в исходном состоянии и после ионно-плазменного облучения. 7. Зависимость общей поверхностной энергии, а также ее составляющих (полярная и дисперсионная компонента) от содержания ГА в материалах в исходном состоянии и после внедрения ионов серебра и углерода и облучения низкотемпературной атмосферной плазмой. |
| <p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)</p> | |
| <p>Раздел</p> | <p>Консультант</p> |
| <p>Финансовый менеджмент</p> | <p>О. Н. Петухов, доцент, отделение социально-гуманитарных наук</p> |
| <p>Социальная ответственность</p> | <p>Т. А. Раденков, ассистент, отделение контроля и диагностики</p> |
| | |

| | |
|---|--|
| Иностранный язык | А. С. Парнюгин, доцент, отделение иностранных языков Г. В. Лямина, доцент, отделение материаловедения |
| Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: | |
| Раздел 3 | |

| | |
|---|--|
| Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику | |
|---|--|

Задание выдал руководитель:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|---------|------|
| Профессор каф. ФиКХ НИ ТГУ | Курзина Ирина Александровна | Д.ф.-м.н., доцент | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| 4БМ6Б | Лапуть Олеся | | |

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки (специальность) *Материаловедение и технологии материалов*
Уровень образования *Магистратура*
Отделение материаловедения
Период выполнения *Весенний семестр 2017/2018 учебного года*

Форма представления работы:

| |
|--------------------------|
| Магистерская диссертация |
|--------------------------|

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

| | |
|--|--|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | |
|--|--|

| Дата контроля | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования) | Максимальный балл раздела (модуля) |
|---------------|--|------------------------------------|
| 02.2018 г. | Литературный анализ и подготовка литературного обзора по теме магистерской диссертации | 20 |
| 03.2018 г. | Постановка задач исследования, подготовка раздела 2, описание материалов и методики исследования | 20 |
| 04.2018 г. | Описание результатов оригинальной части магистерской диссертации изучение влияния ионно-плазменной поверхностной обработки на структуру, физико-химические и функциональные свойства полимерных и композиционных материалов. | 20 |
| 05.2018 г. | Подготовка раздела 5 (Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение) и раздела 6 (Социальная ответственность) | 25 |
| 05.2018 г. | Подготовка приложения (А) на иностранном языке | 15 |

Составил преподаватель:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|---------|------|
| Профессор каф. ФиКХ НИ ТГУ | Курзина Ирина Александровна | Д.ф.-м.н., доцент | | |

СОГЛАСОВАНО:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|----------------------------|------------------------|---------|------|
| 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов | Хасанов Олег Леонидович | Д.т.н., профессор | | |

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 137 с., 21 рис., 24 табл., 70 источников.

Ключевые слова: полимер, композиционный материал, полилактид, гидроксиапатит, ионная имплантация, низкотемпературная атмосферная плазма, модификация поверхностных свойств.

Объектом исследования являются образцы полилактида (ПЛ), гидроксиапатита (ГА) и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20, 70/30 и 60/40 (ПЛ/ГА) в исходном состоянии и после модификации их поверхности ионами серебра и углерода и атмосферной низкотемпературной плазмой.

Цель работы – изучение структуры, физико-химических и функциональных свойств исходных образцов полилактида (ПЛ), гидроксиапатита (ГА) и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20, 70/30 и 60/40 (ПЛ/ГА) и после поверхностной ионно-плазменной модификации.

В ходе исследования проводились – имплантация ионами серебра и углерода, обработка низкотемпературной атмосферной плазмой, рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования, изучение химического состава методом инфракрасной спектроскопии, изучение структуры поверхности при помощи сканирующей электронной микроскопии, изучение смачиваемости, а также, исследование функциональных свойств таких, как микротвердость и электропроводность.

В результате исследований были установлены закономерности влияния поверхностной ионно-плазменной обработки для полимерных и композиционных материалов из полилактида и гидроксиапатита на элементный, фазовый и химический состав, структуру, смачиваемость, микротвердость и удельное поверхностное сопротивление данных материалов.

Степень внедрения: научно-исследовательская работа, результаты исследований являлись частью отчета по проекту РФФИ проект № 15-08-05496,

а также оформлено право на интеллектуальную собственность (ноу-хау) «Способ получения биосовместимого материала с ионно-лучевой модификацией для восстановления костной ткани», разработанного на базе ТГУ в результате выполнения НИР № 8.2.06.2017:

Экономическая эффективность/значимость работы – полимерные и композиционные материалы на основе полилактида и гидроксиапатита нашли широкое применение в современной промышленности, а также медицине, благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсических соединений. Проблема модификации поверхности полимеров и композитов, а также вопрос об изменении физико-химических и функциональных свойств в настоящее время привлекает все большее внимание. Исследования являются весьма актуальными и представляют интерес для дальнейшего развития современного производства полимерных материалов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

1. ПЛ – полилактид;
2. ГА – гидроксиапатит;
3. ПЛ/ГА – композит на основе полилактида и гидроксиапатита;
4. ИКС – инфракрасная спектроскопия;
5. РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
6. АСМ – атомно-силовая микроскопия;
7. СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
8. РФА – рентгенофазовый анализ;
9. ВИМС – вторичная электронная масс-спектрометрия;
10. КУС – краевой угол смачивания;
11. ПЭ – поверхностная энергия;
12. ОКР – область когерентного рассеяния;
13. x_c – степень кристалличности;
14. ПТФЭ – политетрафторэтилен;
15. ПВС – поливиниловый спирт;
16. ПЭО – полиэтиленоксид;
17. ПЛ←Ag (10^{15}) – образец полилактида, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см²;
18. ПЛ←Ag (10^{16}) – образец полилактида, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
19. ПЛ←C (10^{15}) – образец полилактида, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см²;
20. ПЛ←C (10^{16}) – образец полилактида, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
21. ПЛ←ПЗ (1мкс) – образец, облученный низкотемпературной плазмой с длительностью импульса 1 мкс;
22. ПЛ←ПЗ (5мкс) – образец, облученный низкотемпературной плазмой с длительностью импульса 5 мкс;

23. $\text{ГА} \leftarrow \text{Ag}$ (10^{16}) – образец гидроксиапатита, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
24. $\text{ГА} \leftarrow \text{C}$ (10^{16}) – образец гидроксиапатита, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
25. ПЛ80/ГА20 \leftarrow Ag (10^{15}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 80/20, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см²;
26. ПЛ80/ГА20 \leftarrow Ag (10^{16}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 80/20, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
27. ПЛ80/ГА20 \leftarrow C (10^{15}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 80/20, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см²;
28. ПЛ80/ГА20 \leftarrow C (10^{16}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 80/20, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
29. ПЛ70/ГА30 \leftarrow ПЗ (1мкс) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30, облученный низкотемпературной плазмой с длительностью импульса 1 мкс;
30. ПЛ70/ГА30 \leftarrow ПЗ (5мкс) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30, облученный низкотемпературной плазмой с длительностью импульса 5 мкс;
31. ПЛ60/ГА40 \leftarrow Ag (10^{15}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 60/40, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см²;

32. ПЛ60/ГА40←Ag (10^{16}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 60/40, имплантированный ионами серебра с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
33. ПЛ60/ГА40←C (10^{15}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 60/40, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см²;
34. ПЛ60/ГА40←C (10^{16}) – композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 60/40, имплантированный ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
35. Глиц. – глицерин;
36. Этил. – этиленгликоль;
37. Дисп. – дисперсионная составляющая поверхностной энергии;
38. Пол. – полярная составляющая поверхностной энергии;
39. Общ. – общая поверхностная энергия;
40. Микр.-ть – микротвердость;
41. Уд. сопр. – удельное поверхностное сопротивление.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 15 |
| 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 188 |
| 1.1 Структура, свойства и применение биосовместимых материалов на основе полимеров (полилактид, композиты на основе полилактида и гидроксиапатита)..... | 18 |
| 1.2 Методы модификации полимерных и композиционных материалов | 24 |
| 1.3 Особенности обработки материалов на основе полимеров ускоренными потоками ионов и низкотемпературной плазмы..... | 28 |
| 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 39 |
| 2.1 Получение полимерных и композиционных материалов..... | 39 |
| 2.2 Условия и параметры обработки ионной имплантации для полимерных и композиционных образцов..... | 41 |
| 2.3 Плазменная обработка образцов полимерных и композиционных материалов | 43 |
| 2.4 Методы исследования физико-химических свойств материалов | 44 |
| 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ | 48 |
| 3.1 Свойства и состав полимерных и композиционных образцов, модифицированных методом имплантации ионов серебра и углерода | 48 |
| 3.1.1 Влияние ионной имплантации на физико-химические свойства полилактида | 48 |
| 3.1.2 Физико-химические свойства гидроксиапатита до и после ионного воздействия..... | 54 |
| 3.1.3 Поверхностные свойства композитов на основе полилактида и гидроксиапатита до и после ионного воздействия..... | 58 |
| 3.2 Влияние низкотемпературной атмосферной плазмы на физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов..... | 65 |
| 3.3 Сравнительное изучение влияния ионного и плазменного воздействия на физико-химические характеристики полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе | 69 |
| 4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ..... | 76 |

| | |
|---|-----|
| 4.1 Организация и планирование работ по разработке технологии импульсной ионно-плазменной обработки поверхности материалов | 76 |
| 4.1.1 Продолжительность этапов работ | 77 |
| 4.1.2 Расчет нарастания технической готовности работ | 81 |
| 4.2 Расчет сметы затрат на создание технологии ионно-плазменной модификации поверхности | 81 |
| 4.2.1. Расчет затрат на материалы | 82 |
| 4.2.2. Расчет заработной платы | 82 |
| 4.2.2.1 Расчет основной заработной платы | 82 |
| 4.2.2.2 Расчет дополнительной заработной платы | 83 |
| 4.2.3 Расчет отчислений от заработной платы | 84 |
| 4.2.4 Расчет затрат на электроэнергию | 84 |
| 4.2.5 Расчет амортизационных расходов | 86 |
| 4.2.6 Расчет прочих расходов | 86 |
| 4.2.7 Расчет общей себестоимости разработки | 87 |
| 4.3 Эффективность работы | 87 |
| 4.3.1 Оценка научно-технического уровня НИР | 87 |
| 4.3.2 Оценка эффективности метода | 90 |
| 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ | 94 |
| 5.1 Профессиональная социальная безопасность организации при ионной имплантации и плазменной обработке для полимерных и композиционных материалов | 94 |
| 5.1.1 Анализ вредных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН, обоснование мероприятий по их устранению | 96 |
| 5.1.2 Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению | 100 |
| 5.2 Экологическая безопасность | 101 |
| 5.3 Меры по технике безопасности на рабочем месте | 102 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований и которые может инициировать объект исследования | 103 |
| 5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС | 104 |
| 5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | 105 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 107 |
| СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ | 112 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 115 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 123 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 134 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 136 |

ВВЕДЕНИЕ

Изучение биodeградируемых и биосовместимых полимерных и композиционных материалов относится к новой и быстро развивающейся области современных исследований, что обусловлено стремлением создать оптимальные материалы для эффективной регенерации костной ткани. Изменение структуры и физико-химических свойств поверхности промышленно важных полимерных материалов и композитов с применением радиационных методов обработки (ионная имплантация, обработка пучками электронов и потоками низкотемпературной плазмы) способствует модификации их функциональных свойств [1, 2, 3]. Ионно-плазменная обработка широко используется для изменения структуры поверхности полимеров с целью изменения свойств: смачиваемости, микротвердости, электропроводимости и др. [4, 5]. Актуальной задачей является изучение химических реакций и физических процессов, происходящих в поверхностном слое полимеров и композитов биомедицинского назначения в условиях ионно-плазменного облучения для осуществления контролируемой модификации и получения материалов с заданным комплексом свойств с целью дальнейшего их внедрения в производство иммунотолерантных и биоразлагаемых костных имплантатов. Перспективными также являются исследования, связанные с изучением влияния условий модификации на свойства полимерных и композиционных материалов.

Полилактид относится к классу биоразлагаемых полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммунотолерантных имплантатов и штифтов. Из всех материалов, которые принципиально можно использовать для имплантации, также перспективна керамика на основе гидроксиапатита, по химическому и фазовому составу аналогичная минеральной компоненте костной ткани [6]. Гидроксиапатитная керамика – твердое вещество, состоящее из кристаллитов, и в то же время гидрофильное вещество: в водных растворах благодаря ионному обмену с окружающей средой за короткое время

устанавливается равновесие. Однако, несмотря на то, что керамика из гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (ГА) биосовместима, основным её недостатком является хрупкость и низкая растворимость, из-за чего скорость нарастания новой костной ткани на поверхности имплантата выше скорости биодеградации ГА, что зачастую приводит к необходимости проведения повторной операции. Поэтому все больший интерес привлекают к себе различные композиционные материалы на основе биосовместимых полимеров и гидроксиапатита, особенно важное практическое значение имеют композиты на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА) [6].

Таким образом, применение ионно-плазменных технологий поверхностной модификации, позволит значительно улучшить физико-химические и биологические свойства полимерных и композиционных материалов с целью эффективного практического их применения.

Цель работы – изучение структуры, физико-химических и функциональных свойств полилактида (ПЛ), гидроксиапатита (ГА) и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20, 70/30 и 60/40 (ПЛ/ГА) при поверхностной модификации методами:

- 1) имплантации ионов различной природы (серебро, углерод) при дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
- 2) обработки низкотемпературной атмосферной плазмой в потоке аргона при длительностях импульса 1 мкс и 5 мкс.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Проведение аналитического обзора литературных данных;
- 2) Получение образцов полимерных и композиционных материалов (ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20, 60/40 и 70/30);
- 3) Обработка поверхности полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20 и 60/40 ионами серебра и углерода с экспозиционными дозами облучения $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² с применением ионного источника Mevva-II, оснащенного магнитным сепаратором;

4) Обработка поверхности полилактида и композита на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30 потоками низкотемпературной атмосферной плазмы при вариации длительности импульса ($\tau=1$ мкс, $\tau=5$ мкс) при помощи генератора плазмы на основе тлеющего разряда;

5) Изучение поверхностных физико-химических и структурных характеристик полученных образцов исходных и обработанных материалов методами:

- Инфракрасной спектроскопии (ИКС);
- Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС);
- Рентгенофазового анализа (РФА);
- Атомно-силовой микроскопии (АСМ);
- Сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

6) Изучение поверхностных функциональных свойств образцов, модифицированных ионной имплантацией и потоками плазмы: микротвердость, электропроводность, смачиваемость и поверхностная энергия.

7) Обработка результатов, анализ полученных данных.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура, свойства и применение биосовместимых материалов на основе полимеров (полилактид, композиты на основе полилактида и гидроксиапатита)

Биоматериалы – это материалы, которые призваны улучшить качество и продолжительность жизни человека путем замены поврежденных участков его организма: отдельных органов и тканей, которые по разным причинам утратили способность выполнять возложенные на них функции [7]. Существует несколько классификаций биоматериалов. Одна из них предполагает систематизацию по химическому типу материала.

Типы биоматериалов:

- 1) Синтетические материалы (металлы, синтезированные полимеры, керамика, композиты);
- 2) Материалы природного происхождения (например, растительного происхождения, полученные из ткани);
- 3) Полусинтетические материалы (полимеры, кодеин (метилморфин) и гидрокодон).

Наиболее перспективными в современной промышленности являются синтетические биополимеры и композитные материалы на их основе. Биополимеры — класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде и входящих в состав живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, лигнин и пр.

Биоразлагаемые полимеры – это полимеры, которые обладают способностью разлагаться в окружающей среде за установленный срок (от полугода до нескольких лет). В животном мире в качестве опорного, структурообразующего полимера клеток обычно выступают волокнистые и фибриллярные белки (кератины, фиброины, коллагены) и пептиды, а в растительном мире и у части бактерий – полиэферы, полифенолы,

полисахариды (целлюлоза, хитин-хитозан, крахмал, гликоген, лигнин, пектин). Из-за близости некоторых свойств веществ растительного и животного происхождения и отсутствия на них иммунных реакций человеческого организма, в медицине давно и успешно применяются продукты их переработки – полимолочная кислота, коллагены, целлюлозы, лигнины, пектины и пр.

Все полимеры по химическому составу делятся на органические, неорганические и элементоорганические. Рассмотрим подробнее все вышеперечисленные виды полимеров:

- органические полимеры – это многочисленные материалы, получаемые чаще всего из недорогого и доступного сырья. На их основе получают пластические массы (пластмассы) – это сложные композиции, в состав которых входят всевозможные добавки, придающие полимерам необходимые технические свойства;
- неорганические полимеры – это полимеры, которые отличаются очень важным свойством – термической и химической стойкостью. Наличие пространственной кристаллической структуры неорганического состава, позволяет неорганическим полимерам обладать такими важными свойствами, как механическая твердость и хрупкость. Они не содержат связей -С-С в повторяющемся звене, основой является неорганические звенья, но полимеры способны содержать органические радикалы, как боковые заместители;
- элементоорганические полимеры – не существующие в природе полимеры. Полимеры, которые содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами.

По форме макромолекул и их пространственному расположению полимеры подразделяют на:

- ленточные;
- плоские;
- линейные;

- разветвленные;
- полимерные сетки и т. д.

По полярности, которая влияет на растворимость во всевозможных жидкостях, полимеры подразделяют на:

- Полярные или иначе гидрофильные – полимеры, звенья которых обладают достаточной полярностью.
- Неполярные (гидрофобные) – полимеры, которые не содержат полярных звеньев.
- Амфифильные – полимеры, которые содержат и полярные и неполярные звенья.

Также полимеры делятся по отношению к термическому нагреву на следующие типы:

- Термопластичные – полимеры, которые подвергаются обратимому процессу, где они при нагреве размягчаются, даже скорее плавятся, а при охлаждении затвердевают.
- Термореактивные – полимеры, которые подвергаются необратимой химической деструкции без плавления.

Первой и очень важной характеристикой полимеров, являются механические свойства, такие как:

- Эластичность — это способность полимера к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- Низкая хрупкость кристаллических и стеклообразных полимеров (органическое стекло, пластмассы);
- Способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (изготовление волокон и плёнок).

Также полимеры отличаются от других неорганических или органических материалов особыми химическими свойствами: способностью резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т. п.).

Особенности растворов полимеров:

- Высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- Растворение полимера происходит непосредственно через стадию набухания.

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают высокой гибкостью. В настоящее время, благодаря своим уникальным и ценным свойствам, полимеры применяются в машиностроении, текстильной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, автомобиле- и судостроении, авиастроении и в быту (текстильные и кожаные изделия, посуда, клей и лаки, украшения и другие предметы). С помощью высокомолекулярных соединений изготавливают пластмассы, волокна, резины, пленки, а также лакокрасочные покрытия. Все ткани живых организмов представляют высокомолекулярные соединения. Широкое применение полимерные материалы получили в современной медицине. Изделия, изготовленные для медицинской техники, обладают более низкой стоимостью по сравнению с изделиями из металлов и сплавов [8].

Одним из наиболее перспективных полимерных материалов, сочетающим в себе свойства биосовместимости и биоразлагаемости, является полилактид. Полилактид является биоразлагаемым, биосовместимым, термопластичным материалом и может использоваться в медицине для производства хирургических нитей, имплантатов, штифтов. Одним из главных достоинств полилактида является то, что для его производства используется сырье из возобновляемых ресурсов – кукуруза и сахарный тростник. Полилактид легко разлагается в естественной среде: в компосте период биодеструкции составляет около одного месяца, в водной среде этот материал также разрушается (бактериями), но в течение более длительного срока [9]. Несмотря на все преимущества использования полилактида его применение ограничено рядом недостатков, в частности, наблюдаются адгезионные затруднения и проблемы со смачиваемостью поверхности полимера.

Сополимеры лактида с гликолидом используются во всем мире в медицине из-за их высокой биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений. В организме такие полимеры, взаимодействуя с биосредой, подвергаются гидролизу до молочной и гликолевой кислот, которые являются нормальными метаболитами и не оказывают токсического воздействия на организм. Скорость гидролиза зависит от молекулярной массы и гидрофильности полимерного материала, степени кристалличности, pH и температуры средних и других факторов. Введение сомономера и синтез сополимеров различных композиций на основе лактида и гликолида позволяют контролировать скорость биодеградации и модифицировать физико-механические и физико-химические характеристики [10].

Использование искусственных материалов для реконструкции дефектов костей, идентичных минеральному компоненту костного вещества, привлекает пристальное внимание научных исследователей в области биомедицины. Такими материалами являются, например, композиты на основе гидроксиапатита (ГА) и его комбинации с другими веществами в виде порошков, гранул, микрочастиц, пластин и т. д. В настоящее время многие различные модификации гидроксиапатита используются для замены дефектов костной ткани в хирургической стоматологии, ортопедии и травматологии, отличающиеся по форме и размеру частиц [11]. Макропористые материалы на основе гидроксиапатита и полимерных материалов представляют особый интерес, поскольку их структура близка к костной ткани, открытая пористая структура может обеспечить миграцию клеток и прорастание сосудов при интеграции с костной тканью [12]. Размер остеобластов – окостно-образующих клеток – составляет 15-20 мкм, однако известно из литературы, что для свободной циркуляции костных клеток в кости и их жизнедеятельности диаметр макропор должен достигать 50-200 мкм [13]. Гидроксиапатит является основной минеральной составляющей костей (около 50% общей кости вес) и зубов (96% в эмали), он может быть синтетическим или натуральным.

Синтетический гидроксиапатит используют в качестве наполнителя, заменяя части потерянной кости (в травматологии и ортопедии, ручной хирургии) и в качестве покрытия имплантатов, что способствует росту новой кости [12, 13].

Несмотря на ряд преимуществ, гидроксиапатит имеет значительный недостаток – характеризуется низкой механической прочностью [14]. Эта проблема может быть решена путем введения полимерного компонента и получения композиционных материалов на основе гидроксиапатита и биосовместимого полимера.

Композиты – относительно новый класс синтетических биоматериалов. Композитные материалы, композит – искусственно созданный материал, состоящий из двух или более компонентов с чёткой границей раздела между ними. Большинство природных конструкционных биологических материалов являются полимерными композитами. Типичным примером является кость, которая представляет собой коллаген (белок) и апатит (керамика). Используя две фазы, мы можем управлять свойствами композита. Композиты могут быть изотропными, что означает, что композит имеет те же самые свойства во всех направлениях, или анизотропными, т.е. когда композит имеет разные свойства в разных направлениях. Конструкционные биологические композиты усовершенствованы с точки зрения их соотношения прочности к весу. Металл или пластмасса обычно не считаются композитом, даже если материал содержит две фазы – твердую и пустоты. Если пористая структура инфильтруется тканью, она может вести себя как композитный материал, но только если стык ткани и материала является достаточно прочным для передачи напряжений.

Композиционные материалы на основе полилактида и гидроксиапатита, а также сополимеры, могут выступать в качестве перспективных материалов в костной имплантологии. Структура и механические свойства композитных биоматериалов на основе полилактида и гидроксиапатита являются самыми близкими к механическим свойствам естественной костной ткани [15, 16]. Непрерывная матрица полимера с кристаллическими частицами

гидроксиапатита, мелко распределенными в нем, похожа на компонент коллагена. Основная идея использованных в работе материалов заключается в том, что после имплантации в костный с дефектом, полимерный компонент, усиленный частицами гидроксиапатита, биорезорбирует, тем самым "отказываясь от своего места" в новообразованной ткани. Такими же свойствами будут обладать композиционные сополимеры лактида и гликолида с гидроксиапатитом.

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны композиционные материалы на основе полилактида и гидроксиапатита, как наиболее перспективными материалами для костной имплантологии.

Ключевой задачей улучшения функциональных свойств полимерных и композиционных материалов является направленная модификация физико-химических поверхности. Существует много подходов по направленной модификации поверхностных свойств. В данной работе выбраны 2 метода поверхностной обработки: ионная имплантация (внедрение ионов серебра и углерода) и облучение низкотемпературной плазмой. Данные методы обработки, являются одними из наиболее перспективных методов модификации поверхностных свойств диэлектрических материалов, благодаря широкому диапазону ведения процесса и возможности модифицирования свойств.

1.2 Методы модификации полимерных и композиционных материалов

Модификация полимерных и композиционных материалов является универсальным методом, позволяющим в широком диапазоне изменять в желаемом направлении физические и химические свойства материалов. Благодаря этому модификация полимеров и композитов стала одним из основных направлений большого количества материалов нового поколения, как в лаборатории, так и в промышленности. Как известно [17, 18], способы модификации полимерных материалов по методам воздействия условно разделяют на физические и химические. Физическая (структурная)

модификация – направленное изменение физических свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием различных физических воздействий [19].

Различают следующие физические методы модификации полимерных материалов и изделий из них [18]:

- термическое воздействие;
- облучение различных видов;
- вакуумно-компрессионная обработка;
- деформирование;
- воздействие электромагнитных полей.

Наиболее перспективными, с точки зрения применения являются методы поверхностного облучения, так как при вариации режимов ведения процесса, происходит желаемое изменение поверхностных свойств материала, без изменения объемных свойств изделия.

В настоящее время наиболее часто используется электронно-лучевое воздействие, в качестве поверхностной модификации полимеров и композитов. Электронно-лучевое облучение полимеров в основном используется для улучшения адгезии к их поверхностям, повышения механической прочности, гидрофильности поверхности и, эластичности материалов. Использование интенсивных импульсных электронных пучков позволяет изменять параметры облучения: энергию электронов, плотность энергии пучка, длительность импульса, влиять на пространственное распределение выделенной энергии и динамику тепловых полей в поверхности твердых тел. При облучении формирование структуры и фазового состава материалов определяется совокупностью протекающих микро - и макропроцессов, отражающих соответственно прохождение электронов в веществе и рассеяние энергии. Электронный луч является очень гибким инструментом для обработки поверхностей полимерных материалов, благодаря своему широкому диапазону модификаций и технологических изменений. Низкоэнергетические электроны

используются для стерилизации, сшивания или изменения поверхности материалов на основе полимеров.

Установлено [20, 21], что обработка полилактида пучками электронов различных энергий (десятки кэВ – единицы МэВ) приводит к снижению молекулярной массы почти в 3 раза (для ПЛ после обработки составила $1,2 \cdot 10^5$ г/моль), что связано с протеканием химических процессов, разрывом полимерных цепей в макромолекулах, а также увеличивается скорость растворения в биологической среде после воздействия. Изменение данных свойств может являться существенным при биомедицинском применении материалов. Также было показано [22], что электронно-лучевая обработка способствует увеличению плотности по глубине поверхностного слоя полимерного материала, связанному с энергией осаждения электронов в подложках.

Одним из наиболее перспективных направлений модификации поверхностных свойств полимерных материалов является обработка их в плазме тлеющего разряда. Физическое воздействие плазмой тлеющего разряда на полимер может стимулировать на его поверхности два процесса - разрыв связей, с уменьшением молекулярной массы полимера и/или сшивку полимерных цепей (в зависимости от условий обработки, преобладает один из них) [23].

Важным моментом обработкой плазмы является то, что поверхностная обработка полимерных материалов приводит к существенной активации поверхности и повышению энергии некомпенсированных связей и повышению поверхностной энергии. Так, в работе [24] подложки на основе полиэтилентерефталата обрабатывались низкотемпературной плазмой, в результате выявлено существенное увеличение смачиваемости и поверхностной энергии, что свидетельствует о значительном улучшении адгезионных свойств материала.

В настоящее время проявляется огромный интерес исследователей к методу ионной имплантации полимеров. Ионная имплантация также может

существенно повлиять на физико-химические характеристики материалов, причем воздействия могут оказаться значительно существеннее, чем плазменные воздействия. Это связано с тем что, полимеры обладают особыми механическими свойствами, такими как, эластичность, малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров, способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля. На некоторые свойства полимеров, такие как стабильность, способность к вязкому течению и растворимость, можно легко влиять при помощи добавления примесей и добавок в небольшом количестве в поверхностный слой материалов [25]. Так например, образующиеся при ионной имплантации углеродсодержащие частицы армируют поверхность полимера вследствие чего значительно (в некоторых случаях в 50 – 70 раз) повышается микротвердость облученной поверхности [26, 27].

Одно из наиболее серьезных последствий ионной имплантации – появление электропроводящих свойств у изначально диэлектрических полимеров. Электропроводность облученных ионами полимеров обусловлена образованием углеродсодержащих структур в ионно-имплантированном слое. По мере накопления дозы ионного облучения в имплантированном слое возникает система проводящих углеродных островков, разделенных потенциальными барьерами. Проводимость ионно-имплантированного слоя сильно зависит от деталей строения карбонизированной фазы (размера углеродных кластеров, характера их связывания в агрегаты, наличия гетероатомов). Поэтому электрическое сопротивление различных полимеров, подвергнутых ионной имплантации в одинаковых условиях, может отличаться на несколько порядков. Значение проводимости ионно-имплантированного слоя определяется также условиями имплантации, в частности энергией имплантируемых ионов и химической природой ионов. Общей тенденцией является увеличение проводимости облученных полимеров с ростом энергии имплантируемых ионов, причем наибольшие значения проводимости наблюдаются при передаче энергии от бомбардирующих ионов

преимущественно по «электронному» механизму. Таким образом, возможность инициирования при ионном облучении существенно различающихся радиационных и радиационно-пиролитических процессов (сшивка – деструкция полимерных цепей при низкой дозе имплантации и карбонизация полимера при высокой дозе имплантации) позволяет управлять механическими, оптическими и электропроводящими свойствами поверхности полимера или тонких полимерных пленок [28, 29, 30]. Такая модификация позволяет целенаправленно получать материалы с заданным комплексом свойств.

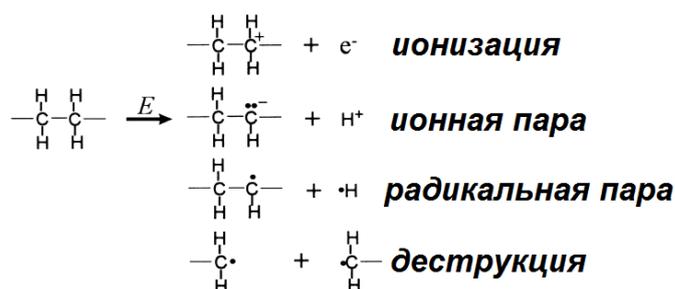


Рисунок 1.1 – Основные химические реакции, протекающие в полимерах в условиях ионной имплантации

К числу основных физических проблем, возникающих при проведении структурной модификации, можно отнести энергоемкость процесса при длительной выдержке расплава полимера при повышенных температурах и различном давлении. Преимуществом физических методов воздействия является изменение поверхностных свойств, без изменения объемных, слабая деструкция поверхностных слоев (не происходит полного разрушения материала) и значительное улучшение физических характеристик материалов.

1.3 Особенности обработки материалов на основе полимеров ускоренными потоками ионов и низкотемпературной плазмы

Воздействие ионной имплантации на полимерные материалы.

Ионная имплантация (ионное внедрение, ионное легирование) — способ введения примесных атомов в твердое тело путем бомбардировки его поверхности пучком ускоренных ионов. При ионной бомбардировке мишени

происходит проникновение ионов вглубь мишени. Внедрение ионов становится существенным при энергии ионов $E > 1$ кэВ.

Исследования, направленные на модификацию поверхностных свойств биоразлагаемых полимеров с применением источника ионов металлов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA II [31], показали эффективность имплантации ионов металлов, применительно к увеличению таких характеристик, как огнеупорность, гидрофобность, стойкость к истиранию, антибактериальные свойства поверхности. Важной особенностью источника также является чистота вакуумной системы, отсутствие достаточных примесей кислорода и углерода, что позволяет уменьшить процесс окисления материалов в условиях имплантации.

Ионная имплантация как метод модификации поверхности характеризуется следующими основными преимуществами:

- Возможность вводить (имплантировать) любую примесь, а также любой элемент Периодической таблицы Менделеева. Возможность легировать любой материал по химической природе;
- Возможность вводить примесь при любой температуре подложки, от гелиевых температур до температур плавления включительно;
- Возможность вводить примесь в любой концентрации вне зависимости от ее растворимости в материале подложки;
- Высокая чистота процесса (процесс осуществляется в высоком вакууме); высокая автоматизация; широкие возможности в управлении ионным пучком, возможность локальной обработки;
- Возможность осуществления процесса при различных условиях и режимах, в том числе и при относительно низкой температуре поверхности;
- Возможность создания поверхностных слоев с высокими физико-механическими свойствами, которые трудно или даже невозможно получить другими методами обработки.

К основным недостаткам процесса ионной имплантации можно отнести:

— Образование в поверхностных слоях высокой концентрации дефектов. При высокой дозе облучения образуются даже аморфные слои. Для устранения дефектности проводят термическую обработку, в частности, кратковременный отжиг при температуре 400...700°C;

— Относительно сложное технологическое оборудование и низкая производительность процесса обработки [32].

Известно, что ионно-плазменные технологии существенным образом влияют на химический состав и функциональные свойства материалов [33, 34, 35]. Так, в результате ионной имплантации происходит разрыв полимерных связей, сопровождающийся окислением поверхности и образованием новых функциональных групп, способствующих существенному повышению гидрофильности материала [36].

Применяемые в современной медицине биоразлагаемые полимеры на основе лактида и гликолида (полилактид, полигликолид и их сополимеры) имеют низкую гидрофильность, в то время как для биомедицинского назначения необходима гидрофильная и одновременно хорошо развитая поверхность для лучшей адгезии живых клеток. Также, в последнее время, тяжелые металлические изделия, например, костные имплантаты, пытаются заменить полимерами, такими как политетрафторэтилен или сверхвысокомолекулярный полиэтилен, поскольку они обладают большой химической инертностью, достаточной прочностью и не вызывают аллергические реакции в организме человека. Основные физико-химические недостатки полимеров (низкие адгезионные характеристики, плохая смачиваемость) также могут быть устранены введением в приповерхностный слой ионов золота, углеродных отрицательных ионов и др. [36]. Наравне с этим, придание вышперечисленным полимерным материалам бактерицидных свойств также является актуальной задачей, которая может быть решена введением в материал ионов серебра или других ионов антибактерицидного действия. При этом также возможно повышение адгезии клеток к поверхности материалов[37].

В работе С.А. Вабищевич и др. [38] изучено влияние имплантации ионов никеля на поверхностные свойства полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиимида (ПИ). Имплантация проведена при условии: энергия ионного пучка 40 кэВ в интервале доз $D = 1 \cdot 10^{16} - 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В результате исследования, установлено, что с ростом дозы имплантации происходит кардинальное изменение морфологии новообразований на поверхности полимера – наблюдается переход от отдельных конусообразных островков к сплошной лабиринтообразной структуре, резкое увеличение (в 5 – 8 раз) шероховатости поверхности, а также переход от пластичного к хрупкому поведению имплантированного полимерного материала. Изменение шероховатости также может привести к существенному изменению поверхностной энергии материалов.

Работа Д.В. Свиридова [29] посвящена исследованию имплантации низкоэнергетических ионов кремния, алюминия и иттрия в полиимид (ПИ), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилен (ПЭ). Имплантация ионов происходила с умеренной энергией (~30 кэВ и низкой дозы имплантации ($D < 10^{15} \text{ см}^{-2}$)). Исследование воздействия облучения ионами на различные полимерные материалы показало, что результатом имплантации является карбонизация полимерной поверхности образца и образования на ней специфических форм аморфного гидрогенизированного углерода. Поверхностный карбонизированный слой существенно повышает химическую стойкость облученных полимеров к действию органических растворителей. Карбонизация поверхности полимерных материалов также сопровождается повышением микротвердости и износостойкости.

В работе AliAtta [39] пленки политетрафторэтилена ПТФЭ подвергали облучению ионами аргона с энергией 3 кэВ в интервале доз $0,5 \cdot 10^{18} \div 2 \cdot 10^{18}$ ион/см². Исследование изменений структуры, морфологии и смачиваемости поверхности ПТФЭ проводили с помощью методов ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИКСФП), сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и силовой спектроскопии, а также измерением краевого

угла смачивания. ИКСФП анализ показал, что после ионно-лучевого воздействия происходит обесфторивание поверхности ПТФЭ вследствие разрыва -С-С и -С-F связей. Обнаружено, что краевой угол смачивания постепенно уменьшается с увеличением дозы облучения, кроме того, установлено, что влажность окружающей среды влияет на измерения краевого угла. Результаты экспериментов показали, что химические связи, морфология и смачиваемость поверхности ПТФЭ зависят от дозы облучения ионами аргона.

В работе М. Ramakrishna Murthy и Е. Venkateshwar Rao [40], рассматривалась имплантация ионов гелия в поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленоксид (ПЭО). Условия имплантации: энергия ионного пучка 150 КэВ, ток 500 Ма и мощность дозы $1 \cdot 10^{17}$ ион/см², при комнатной температуре при сверхвысоком вакууме (10^{-8} Мбар) в течение нескольких секунд. Из результатов видно, что происходит уменьшение поверхностной проводимости. Снижение поверхностной проводимости при ионной имплантации как в ПВС, так и в ПЭО, объясняется уменьшением подвижности макромолекулярных заряженных частиц за счет увеличения степени кристалличности.

В работе Колвелла Дж.М. и др. [41] проводили сравнительное исследование влияния имплантации ионов N_2^+ , Ar^+ и Ca^+ с дозами $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² и энергией 30 кэВ на химическую и физическую структуру подкожно-расширяющегося материала (ПРМ) – микропористый ПТФЭ и беспористый ПТФЭ. Методом РФА установлено протекание химических процессов разрыва и образования связей, сопровождающихся изменением структуры материалов. После имплантации значительно снижается атомное соотношение F/C в обоих типах материалов, причем эффект усиливается с увеличением дозы облучения. В исходном состоянии, это соотношение больше для пористого образца. Наименьшее значение соотношения F/C для беспористого образца ПТФЭ наблюдается после имплантации ионов кальция. Результаты исследования методом РФЭС показали, что после имплантации спектры обоих типов материалов претерпевают значительные изменения. Количество связей -С-С

больше в беспористом имплантированном образце, чем в пористом. При этом количество -С-С связей в структуре полимерного материала также увеличивается с увеличением дозы. Это объясняется тем, что формирование углерода начинается при дозе $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², а графита – при дозах выше $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Кроме того, этот эффект может быть обусловлен увеличением плотности ионного тока при повышении дозы облучения, поскольку величина плотности ионного тока влияет на степень нагревания облучаемого материала, вплоть до возникновения процессов пиролиза в поверхностном слое. Результаты исследований методом СЭМ показали, что после воздействия произошли существенные изменения в топографии поверхности образцов, эти изменения не зависят от природы имплантируемых ионов, однако усиливаются с повышением дозы облучения. Поверхность непористого ПТФЭ становится более развитой и шероховатой, что может способствовать лучшему его внедрению в организм при операции на живом организме. Краевой угол смачивания непористого материала уменьшается при дозе $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², но увеличивается при дозе $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Установлено, что смачиваемость пористого материала существенно не изменяется. Повышение шероховатости поверхности приводит к повышению гидрофобности материала. Химическая структура поверхности также оказывает влияние на краевой угол смачивания. Однако доминирующим фактором изменения смачиваемости поверхности является шероховатость. Согласно данным спектроскопии резерфордовского рассеяния быстрых электронов, кальций сохраняется в непористом ПТФЭ после имплантации, тогда как аргон и азот не регистрируются данным методом.

Интересной оказалась работа Emel Sokullu-Urkac [36] посвящённая имплантации ионов золота и углерода при энергии ионного пучка от 20 до 80 кВ и экспозиционных дозах 10^{14} - 10^{17} см⁻² в поверхность полилактида (ПЛ), сополимера лактида с гликолидом (ПЛГД) с массовым соотношением компонентов 50/50 и композита на основе полилактида и капролоктана (ПЛК) с соотношением компонентов 70/30. Результаты РФЭ-спектроскопии показали, что после высокоэнергетической ионной бомбардировки происходит

деструкция связей -С-О и на поверхности образуются новые химические соединения. Также после имплантации ионов углерода наблюдается значительное уменьшение краевого угла смачивания. Это явление авторы связывают с взаимодействием между молекулами воды и функциональными группами кислорода на поверхности материалов. Данный процесс приводит к повышению смачиваемости всех исследуемых биodeградируемых полимеров.

Воздействие потоков плазмы на полимерные материалы.

С точки зрения улучшения адгезионных свойств, экологичности и минимизации затрат, более перспективным способом поверхностной модификации является обработка низкотемпературной плазмой.

В работе A.Y.Song и др. [42] пленки полилактида подвергали воздействию низкотемпературной плазмы в течение 40 мин при мощности 900 Вт и давлении 667 Па с использованием кислорода в качестве плазмообразующего газа. Результаты показали, что обработка поверхности пленок полилактида холодной плазмой приводит к увеличению шероховатости и краевого угла смачивания. Также значительно были улучшены тепловые и биоразлагаемые свойства материала.

Интересной оказалась работа S.I.Tverdokhlebov и др. [43] посвященная поверхностной модификации полилактида (ПЛ) плазмой радиочастотного магнетронного разряда с распылением гидроксиапатита. Пленки ПЛ обрабатывали на магнетронном устройстве, которое имеет ВЧ-генератор с максимальной мощностью 4 кВт и рабочей частотой 13,56 МГц. Для обработки пленок полилактида в качестве рабочего газа использовался аргон (99,9%). Длительность импульсов составляла 30, 60 и 150 секунд. Результаты атомно-силовой микроскопии показали изменение морфологии поверхности пленок, а именно значительное увеличение шероховатости, что в свою очередь, способствует улучшению биосовместимости ПЛ. Методами Инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифракции показано, что изменения в морфологии поверхности вызваны процессами кристаллизации поверхности

пленок ПЛ. Результаты рентгенофазового анализа также подтвердили, что поверхность ПЛ была значительно обогащена кальцием и фосфором из гидроксиапатитовой мишени после длительного времени обработки. Это обогащение, по мнению авторов, также может способствовать улучшению биосовместимости поверхности ПЛ.

В работе М. Gao и др. [44] исследовали плазму диэлектрического барьерного разряда (DBD), которая использовалась для модификации пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Во время процесса обработки ПЭТФ-пленки помещали на керамический лист и подвергали воздействию плазмы в течение 5 мин при атмосферном давлении. Мощность была установлена на 30 Вт, расход гелиевого газа - до 3 единиц мощности (стандартная литра в минуту), а газ - 2,5 мм. Основываясь на асимметричном расположении электродов, пространственное распределение плазмы на поверхности пленок было неоднородным, что привело к образованию типичных трех областей разряда (центральная зона, пограничная зона и диффузная зона). По данным атомно-силовой микроскопии зафиксировано уменьшение шероховатости образцов от центральной к диффузионной зоне, после плазменной обработки. По результатам РФЭ-спектроскопии наблюдается снижение концентрации углерода и увеличение концентрации кислорода на поверхности, что вероятно связано с окислением поверхностных слоев в условиях обработки. Также наблюдается снижение краевого угла смачивания, следовательно, обработка плазмой влияет на смачиваемость пленок ПЭТФ, а именно делает материал гидрофильным.

Работа Р. Tetchaikool и др. [45] посвящена поверхностной модификации низкотемпературной плазмой сополимеров полилактида-капролактона (ПЛКЛ) и полилактида-гликолида (ПЛГД). Плазменную обработку данных материалов проводили с использованием лабораторного генератора плазмы с газовой смесью NH_3/Ar (1:4), в качестве плазмообразующего газа. Образцы помещались в кварцевый цилиндр плазменного реактора и вакуумировались до базового давления 0,015 Торр (2 Па). Затем образцы обрабатывали плазмой NH_3 при

радиочастотных мощностях 150 Вт. Давление газа и общее давление NH_3 контролировали при 0,045 и 0,15 Торр (6 и 20 Па) соответственно. Время обработки составляло 15 мин. После обработки плазмой наблюдается снижение краевого угла смачивания при контакте с водой, следовательно, повышалась смачиваемость материалов, которая, в свою очередь, может существенно улучшить адгезию клеток. Клетки, культивируемые как на ПЛКЛ, так и на ПЛГА показали высокую жизнеспособность ($> 95\%$) и здоровую морфологию без признаков цитотоксических эффектов.

Основной целью работы J. Izdebska-Podsiadły и E. Dorsam [46] является исследование влияния низкотемпературной плазмы в потоке аргона на пленку из полилактида. ПЛ-пленки подвергались воздействию аргоновой плазмы низкого давления (100% Ar) в вакуумной камере с низкотемпературными плазменными системами. Параметры процесса были следующими: радиочастота 40 кГц, напряжение питания 0,5 мбар, управляющее давление через газ, время подачи газа 2 мин. Время процесса активации плазмы составляло 2, 4, 6, 8 и 10 мин. Результаты показали, что краевой угол смачивания при контакте с водой значительно уменьшается, при этом не наблюдается изменений при контакте с диоксидом метана. Также после обработки образцов полилактида наблюдается существенное увеличение общей поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материала. Результаты РФЭС показали, что после активации поверхности плазмой, концентрация связей $-\text{C}-\text{O}$ и $-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ увеличивается, количество функциональных групп $-\text{C}-\text{C}$ и $-\text{C}-\text{H}$ снижается. Изменения наблюдаются также для групп $\text{C}=\text{O}$, однако это зависит от времени экспозиции. Данные явления, вероятно связаны с окислением поверхности образцов ПЛ после обработки низкотемпературной плазмой в потоке аргона и химическими процессами деструкции в условиях обработки.

В работе M. Juraka и др. [47] исследованы материалы из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с двухступенчатой модификацией: 1) обработка плазмой атмосферного давления; 2) осаждение пленок из

хитозана/фосфолипида. Для активации поверхности полимера использовали низкотемпературную плазменную систему Pico. Образец ПЭТФ помещали в камеру, и систему вакуумировали до давления 0,2 мбар. Затем плазменный газ вводили в камеру при скорости потока 22 см/мин. Рабочая мощность радиочастотного источника питания составляла 460 Вт. Время обработки плазмой составляло 1 мин. Краевой угол смачивания в данной работе измеряли при контакте с тремя жидкостями: вода, формамид, дийодметан. После плазменной обработки наблюдается значительное снижение краевого угла при контакте с водой и формамидом. Дийодметан из-за его неполярного характера взаимодействует главным образом дисперсионными силами. Эти данные показывают, что активация поверхности плазмы вызывает увеличение полярности поверхности. Данные процессы сопровождаются ростом свободной поверхностной энергии. Анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности ПЭТФ показал, что связи -C-C/ -C-H значительно уменьшаются после плазменной обработки, а новые кислородсодержащие и азотсодержащие полярные группы -ОН, -C-O, -O=C-O, C=O и N-CO-N увеличиваются на обрабатываемом плазмой полимере. Эта химическая модификация, приводящая к включению функциональных групп на поверхность ПЭТФ, отвечает за улучшение полярности поверхности. Данные химические процессы связаны с окислением поверхности и, следовательно, влияют на увеличение свободной поверхностной энергии, которая, в свою очередь влияет на адгезионные и функциональные характеристики материала.

Таким образом, проведенный литературный обзор показал, что изменение физико-химических, морфологических и функциональных свойств поверхности полимерных и композиционных материалов зависит от природы мишени и имплантируемых ионов, дозы облучения ионами, длительности импульса потока плазмы и т.д. На данный момент исследований посвященных поверхностной обработке полимеров и композитов на основе полилактида потоками плазмы значительно больше, чем в области ионной имплантации, что связано с большим воздействием плазмы на смачиваемость материала. Однако

вопросы, связанные с изучением химической природы процессов, происходящих в поверхностных слоях, остаются открытыми. Имеющиеся данные по ионной имплантации материалов на основе полилактида имеют разрозненный характер; не проведены комплексные исследования по изучению структуры и различных свойств полилактидных материалов после ионной имплантации. В работе получены уникальные композиционные материалы на основе полилактида и гидроксиапатита. Модификация их поверхностных свойств позволит получить востребованные на биомедицинском рынке новейшие материалы и имплантаты. Проведение исследований связанных с изучением физико-химических характеристик материалов после ионно-плазменной обработки представляет большой практический интерес. Поэтому сравнительное изучение влияния имплантации ионов различной природы на процессы в условиях имплантации и воздействия плазмой на поверхностные физико-химические и механические свойства полимерных и композиционных материалов на основе полилактида имеет высокую перспективность и актуальность. Выявление химических процессов, осуществляемых в поверхностных слоях полимерных и композиционных материалах, позволит проводить контролируемую модификацию поверхности и получать материалы с заданным комплексом свойств.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение полимерных и композиционных материалов

В ходе работы были исследованы полимерные и композиционные материалы - полилактид (ПЛ), гидроксиапатит (ГА), композиты на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА) с массовым соотношением компонентов 80/20, 70/30 и 60/40, что обусловлено перспективой их использования в первую очередь в медицинских целях благодаря их нетоксичным и биосовместимым свойствам.

Получение образцов ПЛ и композиционных материалов ПЛ/ГА 80/20, 70/30 и 60/40, было описано ранее в [48, 49, 50]. Образцы полилактида получали методом координационной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии октоата олова в качестве катализатора. Синтез проводили в ротационном испарителе при температуре 170 °С в течение 6 часов. Очистку полученных полимерных образцов от остатков катализатора и непрореагировавших мономеров проводили путем двукратного переосаждения при интенсивном перемешивании 8-10 %-ного раствора полимера в хлороформе в пятикратный избыток охлажденного этанола. Затем полимеры сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50°С в течение 20-24 часов. Полученные полимерные волокна измельчали при помощи лабораторной мельницы и формировали с помощью гидравлического пресса в таблетки диаметром 10 мм.

Синтез ГА проводили жидкофазным методом под воздействием СВЧ-излучения при pH~11 по схеме по запатентованной технологии [51] в соответствии с уравнением:



Синтез образцов ГА проводили в следующей последовательности: свежеприготовленный раствор нитрата кальция [$\text{C}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л] смешивали с раствором гидрофосфата аммония [$\text{C}((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 0,3$ моль/л] в объемах, необходимых для соблюдения стехиометрического соотношения Ca/P

= 1,67. Добавлением водного раствора аммиака NH_4OH ($\rho = 0,907$ г/мл) pH смеси реагентов довели до значения ≥ 10 . Затем реакционную смесь подвергали СВЧ-обработке и отстаиванию при комнатной температуре в течение 48 ч. Осадок отфильтровывали, промывали разбавленным раствором этилового спирта и высушивали до постоянной массы (~ 20 ч) при 110°C .

Мощность 100 Вт и время 30 мин СВЧ-воздействия на реакционную смесь в ходе синтеза ГА были подобраны экспериментально и соответствуют началу закипания реакционного раствора [52, 53]. При использовании меньших мощностей реакционная смесь подвергается закипанию в течение слишком длительного времени, что неоправданно увеличивает время синтеза. Увеличение мощности более двухсот ватт приводит к резкому закипанию реакционной смеси и выносу вещества за пределы реакционного сосуда. В связи с этим подобранные параметры мощности и времени СВЧ-обработки признаны подходящими для экспрессного получения порошков ГА с возможностью контроля процесса закипания реакционной смеси. Все порошки измельчали на мельнице со скоростью помола 1000 об/мин и просеивали через сито с размером ячейки $d = 40$ мкм. Выделенные порошки представляют собой вещества белого цвета. Формование таблеток ГА осуществлялось на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар; диаметр таблеток 7 мм. После прессования таблетки подвергались отжигу при 800°C в течение 4 часов.

Композиционные материалы с дисперсным ГА были получены смешением раствора полилактида в хлороформе ($c = 0,1$ г/мл) и порошка гидроксиапатита (ГА) при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 80/20, 70/30 и 60/40, соответственно. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течение 20 минут с частотой 40 кГц, затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40°C . Полученные композиционные материалы подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-

10 при давлении 100 бар; диаметр таблеток 10 мм. Общая схема получения образцов представлена на рисунке 2.1.

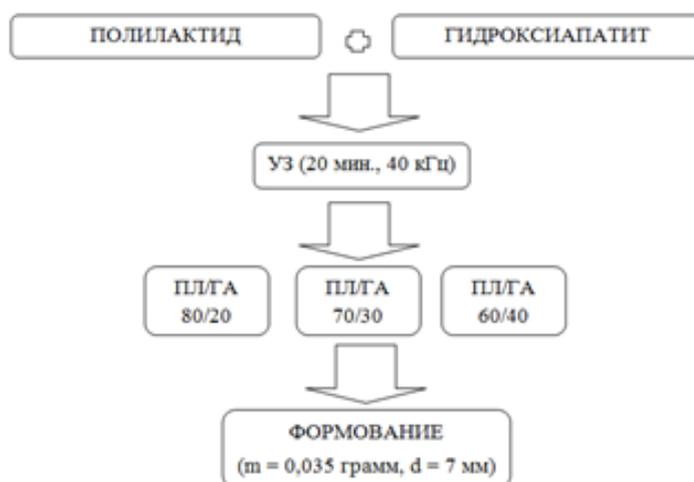


Рисунок 2.1 – Схема получения образцов ПЛ/ГА

2.2 Условия и параметры обработки ионной имплантации для полимерных и композиционных образцов

Модификация полученных образцов ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 проведена при помощи уникального источника ионов. Экспериментальный макет (рисунок 2.2) состоит из источника ионов на основе вакуумного дугового разряда, подобного источнику ионов металлов MEVVA II [54], магнитного сепаратора, вакуумной камеры и коллектора ионов.

Катод 1 ионного источника, был изготовлен из серебра/графита, в форме цилиндра диаметром 6,3 мм, располагался на торце держателя 2 и прижимался гайкой 3, которая являлась анодом инициирующего разряда. Изоляция между 1 и 3 обеспечивалась втулкой из алюмооксидной керамики 4, коаксиальной катоду 1. Протяженность полого анода ионного источника составляла 150 мм, диаметр эмиссионной апертуры 100 мм. Вакуумный дуговой разряд между катодом и анодом инициировался пробоем по поверхности кольцевого участка керамики с шириной 1 мм, при приложении между катодом 1 и поджигающим электродом 3 импульса напряжения с амплитудой 16 кВ длительностью 40 мкс, с частотой 5 Гц. Источником питания вакуумного дугового разряда являлась искусственная

формирующая линия, которая обеспечивала ток на уровне 150 А, при длительности 300 мкс. Постоянное ускоряющее напряжение составляло 20 кВ.

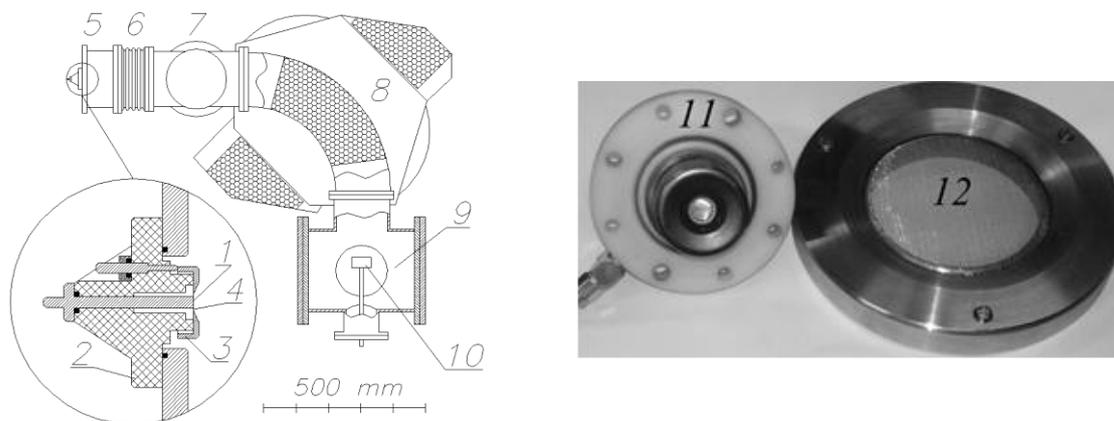


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки: 1 – катод вакуумной дуги; 2- держатель катода; 3- анод иницирующего разряда; 4- керамическая втулка; 5- ионный источник; 6- высоковольтный изолятор; 7- выходная камера; 8- магнитный сепаратор; 9- приемная камера; 10– цилиндр Фарадея; 11- фотография катодного узла в сборе; 12- фотография эмиссионного электрода в сборе

Пучок транспортировался через тракт поворотного магнита 8, где производились разделение и фокусировка составляющих пучка с различными значениями отношения массы к заряду. В диагностической камере 9 производилось измерение токов ионных пучков, при помощи цилиндра Фарадея 10, оснащенного электростатической системой подавления вторичной ионно-электронной эмиссии. Исследования производились при давлении $1 \div 2 \cdot 10^{-6}$ Торр, которое обеспечивалось системой откачки на основе двух турбомолекулярных насосов.

В процессе имплантации применялся пучок сепарированных двухзарядных ионов серебра и однозарядных ионов углерода. Ток вакуумной дуги не превышал 200 А при длительности импульса 300 мкс и частоте импульсов 1 Гц. Ионно-лучевая обработка производилась до достижения экспозиционных доз $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ, при этом значения энергий равны 40 и 20 кэВ, соответственно. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировались током

ионного пучка и частотой следования разрядных импульсов и составляли $5 \cdot 10^{12}$ ион/(см²·с) и 1.5 мВт/см², соответственно. В процессе обработки ионными пучками образцы фиксировались на поверхности водоохлаждаемого коллектора. Их температура не превышала 20 °С. Рабочее давление поддерживалось системой откачки на основе двух турбомолекулярных насосов на уровне $p=1 \div 2 \cdot 10^{-6}$ Торр.

Условия имплантации полимерных материалов применительно к данному исследованию приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия ионной имплантации полимерных и композиционных материалов

| | |
|--|--|
| Материалы | полилактид, гидроксиапатит, полилактид/гидроксиапатит 80/20, полилактид/гидроксиапатит 60/40, |
| Имплантируемые ионы | Серебро Ag, Углерод C, |
| Экспозиционные дозы, D_i , ион/см ² | $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ |
| Ускоряющее напряжение, U_{acc} , кВ | 20 |
| Длительность импульса, τ , мкс | 300 |
| Частота следования импульсов, f , Гц | 1 |
| Ток вакуумной дуги, I_a , А | 120 |
| Рабочее давление, P , Торр | $1 \div 2 \cdot 10^{-6}$ |
| Скорость набора дозы, ион/(см ² ·с) | $5 \cdot 10^{12}$ |

2.3 Плазменная обработка образцов полимерных и композиционных материалов

Поверхностная модификация образцов ПЛ и ПЛ/ГА 70/30 проведена при помощи уникального источника ионов. с применением генератора плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления. Образцы располагались в непосредственной близости от выходной апертуры в аноде генератора для эффективного взаимодействия с плазмой. Образцы приклеивались тыльной стороной к держателю, который совершал аксиальное вращение и мог перемещаться в горизонтальном направлении (рисунок 2.3). Диаметр пятна, в пределах которого плазма эффективно взаимодействовала с поверхностью, составлял около 3 мм, а диаметр образцов составлял от 9 до 10 мм. Поэтому,

для обеспечения однородности, обработка производилась в трех позициях. Первая позиция, «центр к центру», когда центры образцов и апертуры находились на одной оси. Во второй позиции, образцы смещались на 1,5мм относительно центра. В третьей позиции – на 3 мм. Таким образом, воздействию плазмы подвергались участки поверхности в форме колец, перекрывающих середину и периферию образцов.

Время экспозиции в первой позиции составляло 3,5 минуты, во второй позиции – 7 минут и в третьей позиции – 10,5 минут. Увеличение времени экспозиции обусловлено увеличением обрабатываемой площади, и, таким образом, время воздействия на каждый элементарный участок поверхности оказывалось практически одинаковым.

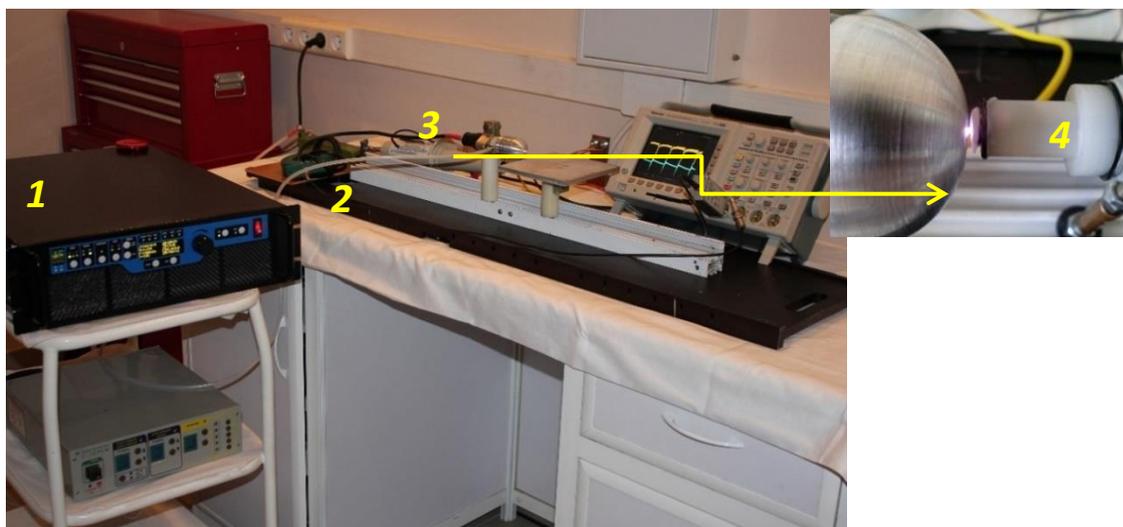


Рисунок 2.3 – Схема эксперимента: 1 – источник питания; 2 – держатель; 3 – генератор плазмы; 4 – держатель образцов

Основные параметры были следующими: рабочий газ – аргон; расход газа – около 1 л/мин; амплитуда напряжения разряда – около 300 В; амплитуда тока разряда – около 40 мА; длительность импульса – 1 и 5 мкс; частота – 100 кГц; температура электронов – около 0,3 эВ; концентрация плазмы – около $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

2.4 Методы исследования физико-химических свойств материалов

Физико-химические свойства образцов ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20, 70/30,

60/40 до и после внедрения ионов серебра, углерода и обработки низкотемпературной плазмой, исследовали путем изучения элементного и фазового состава, морфологии, смачиваемости и механических и эксплуатационных свойств полимерных образцов.

Структурные характеристики образцов изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 на приставке однократного НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) разрешение 4см^{-1} .

Элементный состав поверхности исследовался методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) с помощью PHIX-tool automated XPS microprobe. Образцы устанавливали на держатель с помощью, проводящей углеродной или медной ленты. Для РФЭС анализа использовали монохромный источник рентгеновского излучения с рентгеновским пятном размером 400 мкм. В процессе анализа использовали стандартную систему компенсации заряда с низкой энергией электронов и ионов ($\approx 0,1$ эВ).

Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S, Shimadzu в облучении $K_{\alpha}\text{Cu}$ с длиной волны $1,54 \text{ \AA}$.

Микротвердость измеряли при помощи нанотвердомера Nanotest 600 в режиме индентирования при нагрузке 0,5 мН и глубине проникновения индентора до 400 нм.

Поверхностное сопротивление измерялось при помощи тераомметра Еб-13А в диапазоне от 10^6 до 10^{14} Ом с погрешностью измерений до $\pm 10\%$. Прибор позволяет проводить измерение сопротивления при относительно малом (не более 100 В) напряжении, прикладываемом к измерительным электродам. Минимизировалось влияние поляризации материала исследуемого образца, и, следовательно, абсорбционного тока, на процесс измерения сопротивления. Схема измерения поверхностного сопротивления представлена на рисунке 2.4. В качестве контактов (электродов) использовался листовой вспененный графит в виде пластин, плотно прижатых к полимерному образцу. Значения удельного поверхностного сопротивления рассчитывались по формуле:

$$\rho = R \cdot \frac{b}{l}$$

где R – измеренное сопротивление, b – длина контактов, l – расстояние между контактами [55].

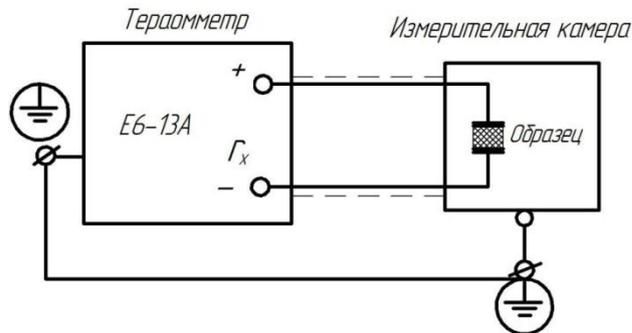


Рисунок 2.4 – Схема измерения поверхностного сопротивления с помощью тераомметра E6-13A

Для оценки смачивания поверхности исходных образцов и после поверхностной модификации проводили измерение краевых углов при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS). Сначала измеряли краевые углы согласно уравнению Юнга-Дюпре:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ГЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos\theta$$

где θ – краевой угол, $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ГЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$ – коэффициенты поверхностного натяжения на границах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, жидкость-газ, соответственно.

Затем проводился расчет поверхностной энергии согласно уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\frac{\sigma_{ж} \cdot (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{ж}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{ТВ}^P} \cdot \sqrt{\sigma_{ж}^P}}{\sqrt{\sigma_{ж}^D}} + \sqrt{\sigma_{ТВ}^D},$$

где θ – краевой угол, $\sigma_{ж}^D$, $\sigma_{ТВ}^D$, $\sigma_{ж}^P$, $\sigma_{ТВ}^P$ – дисперсионная и полярная составляющие для жидкости и твердого тела, $\sigma_{ж}$ – полная поверхностная энергия для тестовой жидкости.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura.

Топографический анализ поверхности и анализ структуры образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью системы с электронным и сфокусированными пучками Quanta 200 3D. Для осуществления компенсации заряда с поверхности образцов перед исследованием наносили токопроводящее графитовое покрытие методом магнетронного распыления.

Основные методы исследований для каждого материала представлены в таблице 2.2 приложения Б.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Свойства и состав полимерных и композиционных образцов, модифицированных методом имплантации ионов серебра и углерода

3.1.1 Влияние ионной имплантации на физико-химические свойства полилактида

Проведено исследование образцов полилактида (ПЛ) до и после воздействия ионами серебра и углерода методом инфракрасной спектроскопии. По результатам ИК-спектроскопии установлено, что спектры образцов, имплантированных ионами серебра и углерода идентичны спектру исходного полилактида (рисунок 3.1, а), в них присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп ПЛ. Функциональным группам $-CH_3$, $-CH$ соответствуют валентные колебания с волновыми числами 2944 см^{-1} (симметричные колебания) 2996 см^{-1} (асимметричные колебания). Также на ИК-спектре присутствуют валентные колебания карбонильной группы ($-C=O$) с соответствующим волновым числом 1759 см^{-1} . Наблюдаются валентные колебания ($-C(=O)-O$) группы с волновыми числами 1456 , 1186 , 1093 , 1045 см^{-1} . Присутствуют деформационные колебания функциональной группы ($-C-O-C-$) с волновым числом 872 см^{-1} . Смещение или наличие новых полос в спектрах ИК не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химических реакций в полимерном материале в условиях ионной имплантации.

На дифрактограммах исходного и имплантированных образцов, которые представлены на рисунке 3.1, б, имеются два основных пика. Наиболее стабильная α -форма поли(L-лактида) характеризуется двумя антипараллельными левовращающими гексагонально упакованными спиральями 10_3 (либо искаженными спиральями 10_3), образующими орторомбическую (либо псевдо-орторомбическую) решетку с параметрами $a = 10,66\text{ \AA}$, $b = 6,16\text{ \AA}$, $c = 28,88\text{ \AA}$ [56]. В исходном образце ПЛ и после имплантации наблюдаются два отчетливых пика, соответствующие углам $2\theta \approx 19,1^\circ$ и $16,9^\circ$ и кристаллографическим плоскостям с индексами $[2\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$, характерные для

структуры *L*-изомера полилактида. Кроме того, в исходном ПЛ и после облучения ионами углерода, присутствует слабо выраженный пик $2\Theta \approx 29,5^\circ$, характерный для плоскости [0 2 0], в других образцах он не наблюдается. В образцах ПЛ после имплантации наблюдается снижение интенсивности пиков в зависимости от природы имплантируемых ионов, что связано с изменением кристаллографических параметров ПЛ (таблица 3.1 в приложении В). Интенсивности полос, относящиеся к полилактиду уменьшаются, что связано с процессами модификации в условиях имплантации ионов серебра и углерода. Степень кристалличности полилактида после имплантации ионов серебра и углерода уменьшается с 91,12% до 88,25% и 83,71%, соответственно.

Из рисунка 3.1 б, видно, что пик с индексами [1 1 0], соответствующий в исходном образце значению $2\Theta \approx 16,9^\circ$, при имплантации ионов серебра смещается до $2\Theta \approx 16,7^\circ$, что связано с изменением межплоскостного расстояния полилактида вследствие того, что частицы серебра, локализирующиеся в образце, формируют дефекты кристаллической решетки и параметров образца.

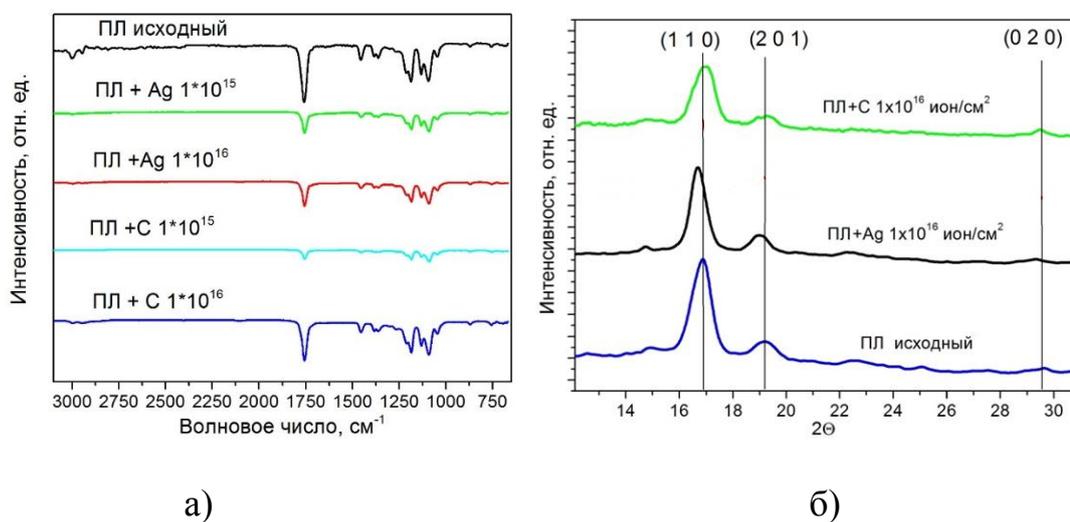


Рисунок 3.1 – а) ИК-спектры и б) дифрактограммы образцов ПЛ в исходном состоянии и после имплантации ионов серебра и углерода

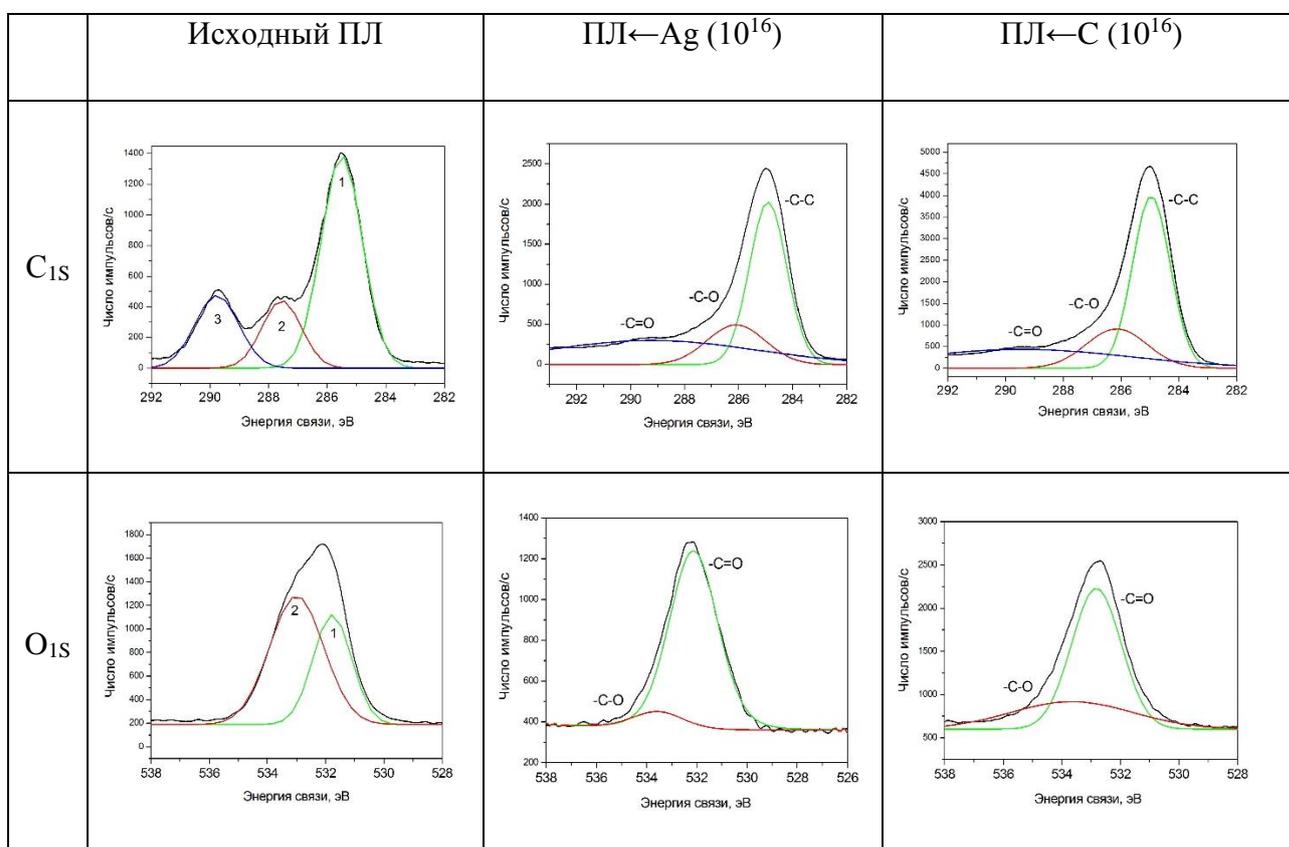
В таблице 3.3 представлены C_{1s} и O_{1s} РФЭ-спектры, полученные для чистой и имплантированной поверхности ПЛ. Компоненты, обнаруженные в спектрах C_{1s} и O_{1s} , относятся к химическим связям, приведенным в таблице 3.2:

Таблица 3.2 – Положение линий C_{1s} и O_{1s} в полилактиде

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

В исходном образце положение и форма линии C_{1s} ($E_{св}(-C-C)=285,00$ эВ, $E_{св}(-C-O)=286,83$ эВ) соответствует справочным данным по энергиям связи ПЛ [57]. Компонент с самой высокой энергией связи соответствует $-C=O$ группе ($E_{св}(-C=O)=288,96$ эВ).

Таблица 3.3 – РФЭ-спектры образцов ПЛ до и после имплантации ионов серебра и углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²



После имплантации ионов серебра и углерода смещений по энергиям связи или появления новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и внедряемыми примесями в процессе ионной имплантации. Однако соотношение связей в спектрах C_{1s} после имплантации ионов Ag и C изменяется: площадь полосы $-C=O$ увеличивается в 1,6 раз, а в спектре O_{1s} – в

2,5 раза, что связано с процессами деструкции или окисления поверхностных слоев ПЛ в процессе облучения.

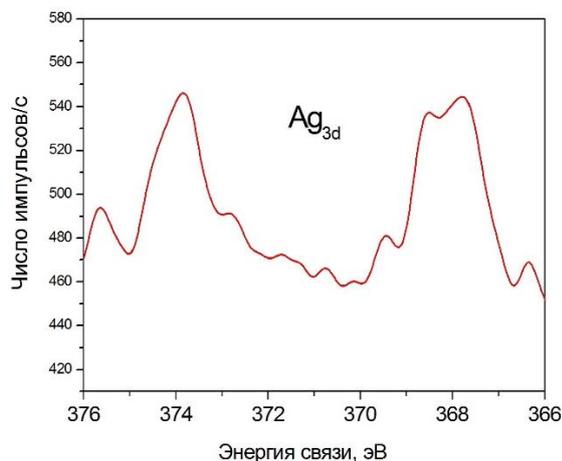


Рисунок 3.2 – Профиль распределения элементов в образце ПЛ, имплантированном ионами Ag с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²

Энергия связи электронов 3d-уровня серебра соответствует состоянию Ag^0 (рисунок 3.2). Очевидно, что серебро не образует новых связей со структурными единицами матрицы и находится в металлическом состоянии.

Данными вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) было показано, что максимальная концентрация Ag в приповерхностных слоях не превышает 80 отн. %. На глубине более 500 нм концентрация Ag не превышает 1-2%. Наблюдается два основных распределения: первый – на глубине 100 нм, где концентрация серебра максимальна 80 отн. %, второй – на глубине 180 нм, где концентрация серебра составляет 50 отн.%. На самой поверхности ПЛ наблюдается до 40 отн. % атомов серебра и 40 отн. % углерода. 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 поверхностного слоя. Воздействие ионной имплантации наблюдается на глубину до 600 нм. Согласно данным ВИМС, для углерода наблюдается равномерное распределение внедренных ионов по глубине имплантируемой мишени. Согласно теоретическим расчетным данным (зарядности и ускоряющего напряжения), проективный пробег ионов составляет 200-250 нм.

Характеристики смачиваемости играют огромную роль в биохимических процессах, протекающих на границе костная ткань-жидкость живого организма. Измерения краевого угла смачивания поверхности ПЛ проводили методом лежащей капли при контакте с тремя жидкостями: вода, глицерин и этиленгликоль.

После ионной имплантации наблюдается линейная тенденция к росту угла смачивания с увеличением дозы при контакте с водой и этиленгликолем. Максимальное значение краевого угла смачивания при контакте с водой и этиленгликолем наблюдается у образца облученного ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² – 84° и 54°, соответственно. При контакте с глицерином, для образца обработанного ионами серебра наблюдается незначительное увеличение значения краевого угла смачивания с 71° до 74°, а для образца обработанного ионами углерода наблюдается незначительное снижение значений с 71° до 69°. В целом, можно сказать, что материал после ионной имплантации приобретает гидрофобные свойства.

Поверхностная энергия содержит две компоненты: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса, другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи). Общая поверхностная энергия не претерпевает значительных изменений после имплантации. Необходимо отметить, что имплантация полилактида ионами углерода и серебра характеризуется понижением полярной и повышением дисперсионной составляющей (таблица 3.1 в приложении В).

Как известно, на измерение характеристик смачиваемости поверхности совокупности оказывают влияние два параметра: наличие гидрофильных связей и шероховатость поверхности. В нашем случае превалирующим фактором, влияющим на смачиваемость, оказывается изменение топографии поверхности образцов после ионной имплантации. Исходя из полученных данных атомно-силовой микроскопии видно, что шероховатость образцов повышается в следующем порядке: Исходный (126 нм) → С (161 нм) → Ag (190 нм).

Увеличение шероховатости может способствовать повышению адсорбции клеток на поверхности образцов ПЛ.

Важную роль для оценки качества имплантатов играют их физико-механические параметры, такие как показатель микротвердости и удельное поверхностное сопротивление. Значения микротвердости при нагрузке 0,5 мН образцов полилактида в исходном состоянии и после пучками ионов представлены в таблице 3.1 приложения В. Установлено, что микротвердость облученных образцов уменьшается приблизительно в 1,3 раза по сравнению с микротвердостью необлученного образца ПЛ. Минимальное значение 0,31 ГПа соответствует образцу ПЛ имплантированному ионами серебра с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Уменьшение микротвердости в поверхностных слоях связано с процессами деструкции, которые обусловлены разрывом полимерной цепи. 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.

Удельное поверхностное сопротивление исходного, не подвергавшегося ионной обработке, ПЛ составило $1,1 \cdot 10^{14}$ Ом. Имплантация ионами углерода с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² приводит к незначительному повышению поверхностного сопротивления образцов ПЛ в пределах одного порядка, что может быть связано с погрешностью измерений. Дальнейшее увеличение дозы экспозиции до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², привело к эффекту снижения поверхностного сопротивления образцов, имплантированных ионами углерода на 2 порядка ($\sigma = 4,5 \cdot 10^{12}$ Ом) и к снижению на 5 порядков сопротивления образцов, имплантированных ионами Ag ($\sigma = 2,3 \cdot 10^8$ Ом).

На рисунке 3.3 представлены микрофотографии поверхности ПЛ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Результатом ионной имплантации является изменение морфологии и топографии поверхности полилактида, вследствие чего изменяется шероховатость. На

поверхности образца ПЛ←Ag (10^{16}) (рисунок 3.3, б) обнаружены наночастицы серебра. По результатам ПЭМ установлено, что при облучении ионами серебра в поверхностном слое ПЛ образуются металлические наночастицы со средним размером 2-3 нм. Вместе с тем, после имплантации ионов углерода образуются поры размером 10 нм, заполненные, предположительно, атомарным углеродом. После имплантации ионов углерода с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² структура поверхности ПЛ напоминает структуру исходного образца.

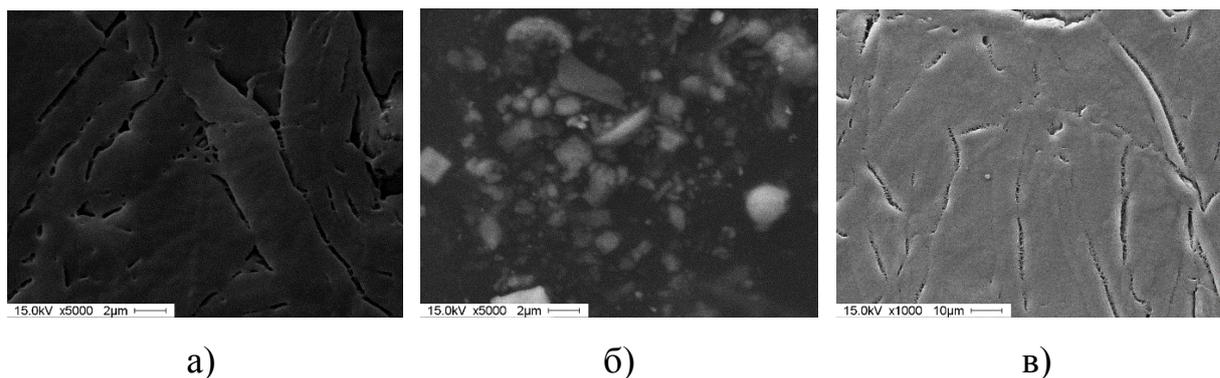


Рисунок 3.3 – Микрофотографии СЭМ поверхности полилактида до и после имплантации ионов серебра и углерода: а) исходный образец ПЛ, б) образец ПЛ←Ag (10^{16}), в) образец ПЛ←C (10^{16})

3.1.2 Физико-химические свойства гидроксиапатита до и после ионного воздействия

На рисунке 3.4, а, показано, что на ИК-спектрах гидроксиапатита как в исходном состоянии, так и после ионной имплантации наблюдается четыре полосы поглощения в области 965, 1025, 1055 и 1087 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям ортофосфорных групп PO₄³⁻. Из спектров видно, что после имплантации уменьшается интенсивность линий -P-O, следовательно, уменьшается количество кислородных связей.

На дифрактограммах исходного и имплантированных образцов гидроксиапатита (рисунок 3.4, б) наблюдаются пики, соответствующие фазам моноклинной сингонии состава Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. На РФА-спектрах исходного образца ГА и после имплантации наблюдаются дифракционные пики с

соответствующими углами 2Θ : $10,8371^\circ \rightarrow [1\ 0\ 0]$, $25,3644^\circ \rightarrow [2\ 0\ 1]$, $25,8740^\circ \rightarrow [0\ 0\ 2]$, $28,9361^\circ \rightarrow [2\ 1\ 0]$, $32,1936^\circ \rightarrow [1\ 1\ 2]$, $32,9136^\circ \rightarrow [3\ 0\ 0]$, $34,0633^\circ \rightarrow [2\ 0\ 2]$, $39,8116^\circ \rightarrow [1\ 3\ 0]$, $40,4541^\circ \rightarrow [2\ 2\ 1]$, $46,7058^\circ \rightarrow [2\ 2\ 2]$, $50,4993^\circ \rightarrow [3\ 2\ 1]$. Ионная имплантация не оказывает существенного влияния на положение и форму дифракционных максимумов в ГА.

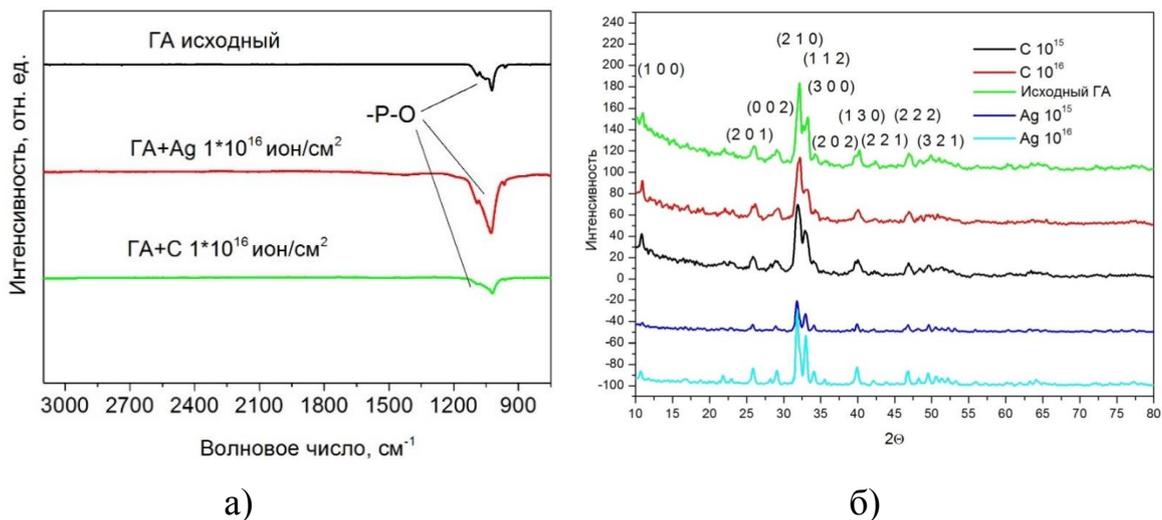
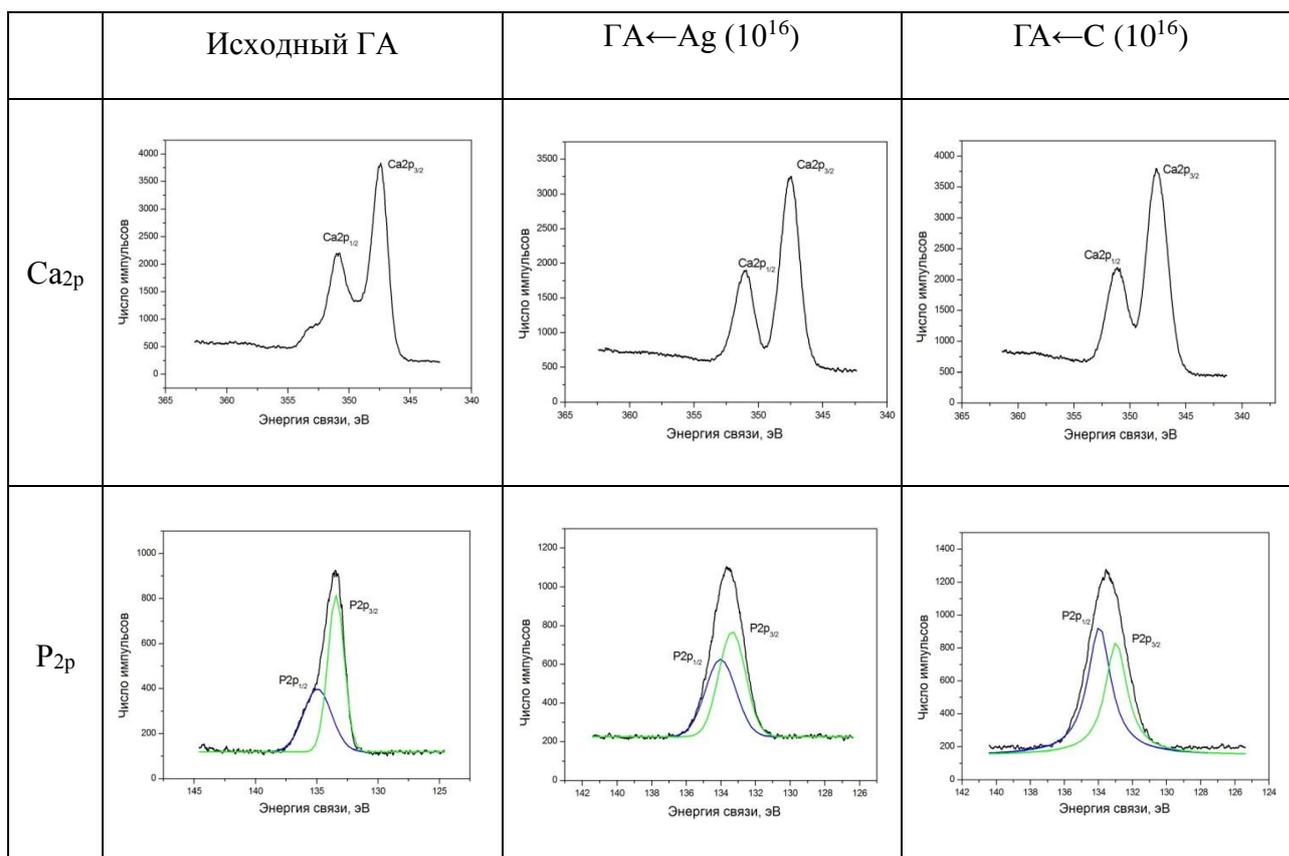


Рисунок 3.4 – а) ИК- спектры, б) дифрактограммы гидроксиапатита до и после ионной имплантации

По данным РФЭС (таблица 3.2) установлено, что имплантация ионов углерода в поверхность гидроксиапатита приводит к существенным изменениям соотношения связей в материале - количество связей $P2p_{1/2}$ увеличивается в 2,3 раза, а $P2p_{3/2}$ – не изменяется, количество связей кальция незначительно уменьшается. При этом стоит отметить, что обработка ионами серебра влечет за собой уменьшение количества связей $P2p_{3/2}$ и $Ca2p_{3/2}$ в 2,43 и 2,26 раза, соответственно, однако число $P2p_{1/2}$ и $Ca2p_{1/2}$ связей увеличивается в 1,4 и 2 раза, соответственно.

Таблица 3.4 – РФЭ-спектры образцов ГА до и после имплантации ионов серебра и углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²



Важно отметить, что гидроксиапатит является влагопитывающим материалом, поэтому измерение краевого угла на его поверхности проводили очень быстро, и брали средние значения за первые три секунды нанесения капли. Тем не менее, удалось проследить устойчивую тенденцию к увеличению краевого угла при смачивании гидроксиапатита водой после ионной имплантации с увеличением дозы облучения (таблица 3.1 в приложении Б). Краевой угол растет с 47° до 65° при внедрении ионов углерода и до 86° при облучении серебром. В исходном состоянии ГА является олеофобным материалом, краевой угол смачивания глицерином составляют 102° . При смачивании глицерином значения краевого угла для облученных образцов ГА незначительно отличаются от исходного. При смачивании образцов ГА этиленгликолем наблюдается линейная тенденция к уменьшению краевого угла с увеличением дозы облучения с 65° до 37° , следовательно, материал становится более смачиваемым.

Общая поверхностная энергия уменьшается с увеличением дозы облучения обоими видами ионов – серебром (с 80,96 мН/м до 22,59 мН/м) и углеродом (с 80,96 мН/м до 38,81 мН/м), этот процесс сопровождается небольшим ростом дисперсионной составляющей и уменьшением полярной компоненты (таблица 3.1 в приложении В).

По данным АСМ установлено, что шероховатость поверхности гидроксиапатита увеличивается после имплантации ионов серебра (с 20,7 нм до 237 нм) и ионов углерода (с 20,7 нм до 159,8 нм).

Значение микротвердости исходного образца гидроксиапатита составляет 3,4 ГПа. Микротвердость чистого гидроксиапатита претерпевает значительные изменения в процессе ионной имплантации. Облучение ионами углерода и серебра приводит к существенному снижению микротвердости при повышении экспозиционной дозы до 2,3 ГПа и 2,5 ГПа, соответственно (таблица 3.1 в приложении В).

Следует отметить, что сопротивление чистого гидроксиапатита является минимальным для всех выбранных материалов и составляет $5,4 \cdot 10^7$ Ом. Установлено, что ионная имплантация не оказывает влияния на сопротивление гидроксиапатита, изменения происходят в пределах одного порядка (таблица 3.1 в приложении В).

По данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.5), топография поверхности после внедрения ионов углерода меняется незначительно, при этом после облучения ионами серебра поверхность материала становится более шероховатой (данные коррелируют с результатами АСМ) по сравнению с гладкой поверхностью исходного образца.

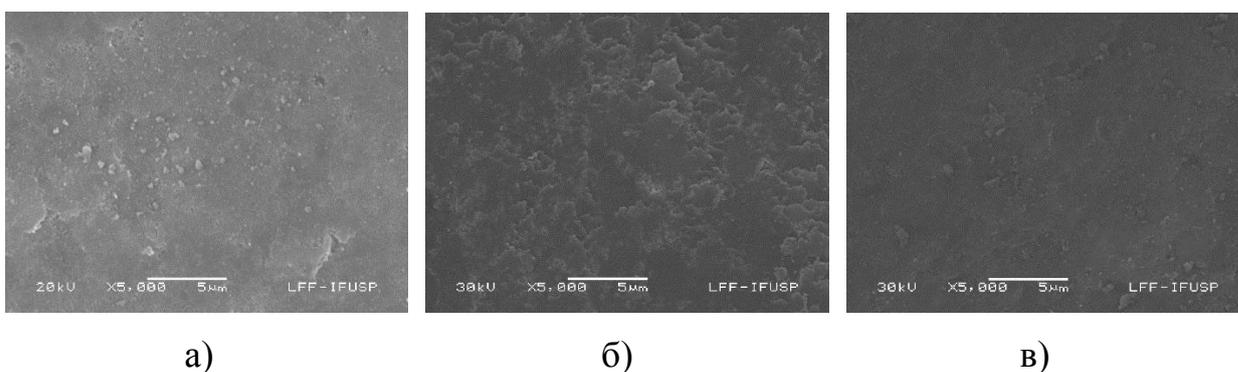


Рисунок 3.5 – Микрофотографии СЭМ поверхности гидроксиапатита до и после имплантации ионов серебра и углерода: а) исходный образец ГА, б) образец ГА←Ag (10^{16}), в) образец ГА←C (10^{16})

3.1.3 Поверхностные свойства композитов на основе полилактида и гидроксиапатита до и после ионного воздействия

На рисунке 3.6 представлены ИК-спектры композитов ПЛ/ГА в массовых соотношениях 80/20 (а) и 60/40 (б) до и после ионной имплантации. Видим, что спектры как исходных, так и имплантированных образцов композитов идентичны со спектрами чистого образца полилактида.

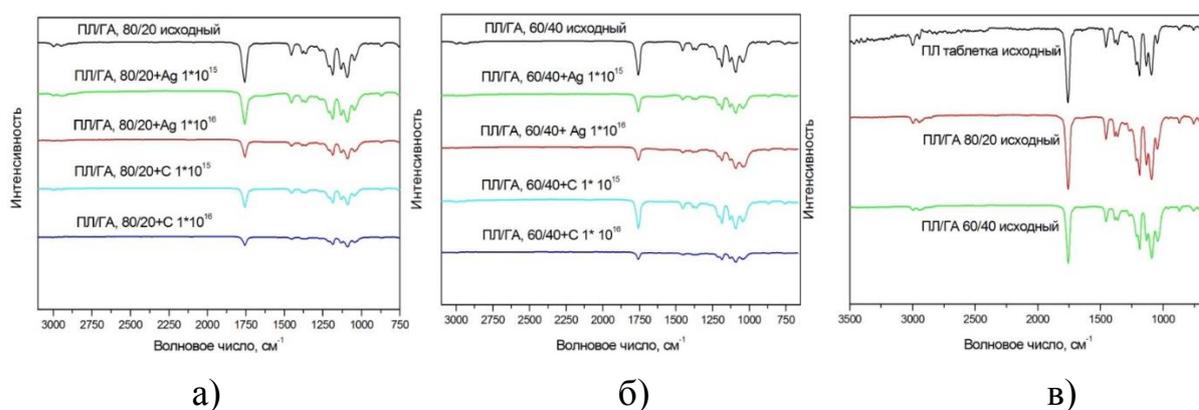


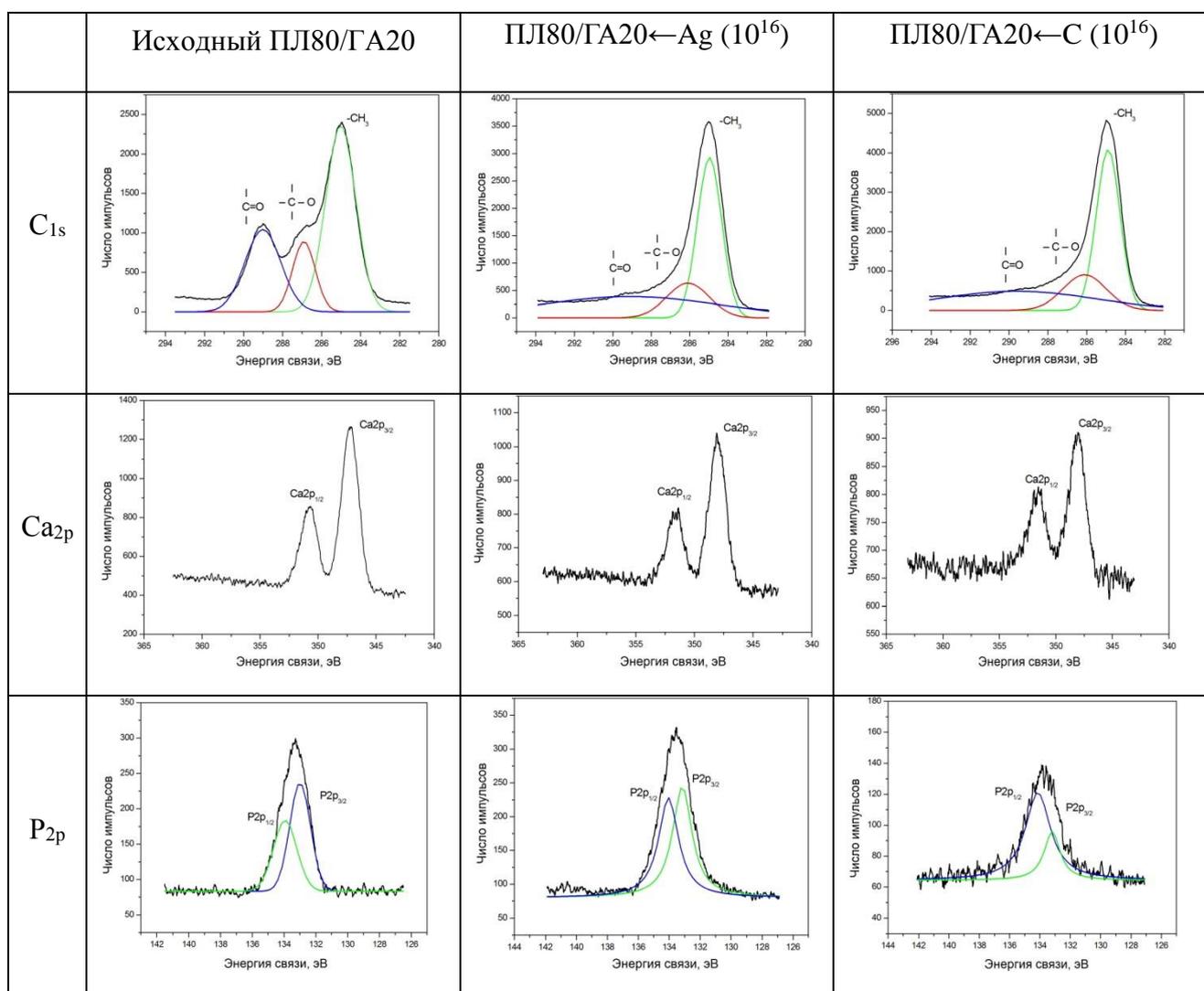
Рисунок 3.6 – ИК спектры композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита а) ПЛ/ГА 80/20 в исходном состоянии и после имплантации ионами Ag и C; б) ПЛ/ГА 60/40 в исходном состоянии и после имплантации ионами Ag и C, в) сравнение спектров исходных образцов ПЛ и композитов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40

После ионной имплантации снижается общая интенсивность линий на спектрах, при этом при внедрении ионов серебра в оба типа композитов

происходит увеличение количества $-CH_3$, $-CH$ и $-C-O-C$ групп примерно в 1,5 раза, а при облучении углеродом количество этих связей уменьшается в 1,2 раза.

В таблице 3.5 представлены РФЭ-спектры C_{1s} , Ca_{2p} , P_{2p} исходных ПЛ/ГА 80/20 и подвергнутые имплантации ионами серебра и углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Из таблицы 3.5 видно, что спектры имеют по 3 ярко выраженных пика: линии $-C=O$, $-C-O$ и $-CH_3$.

Таблица 3.5 – РФЭ-спектры композита ПЛ/ГА 80/20 до и после облучения ионами серебра и углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²



В композитах ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 после имплантации серебра с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² происходит уменьшение количества связей $-C=O$ (в 2,76 и 1,83 раза, соответственно), однако число $-CH$ связей уменьшается в 1,43 раза для

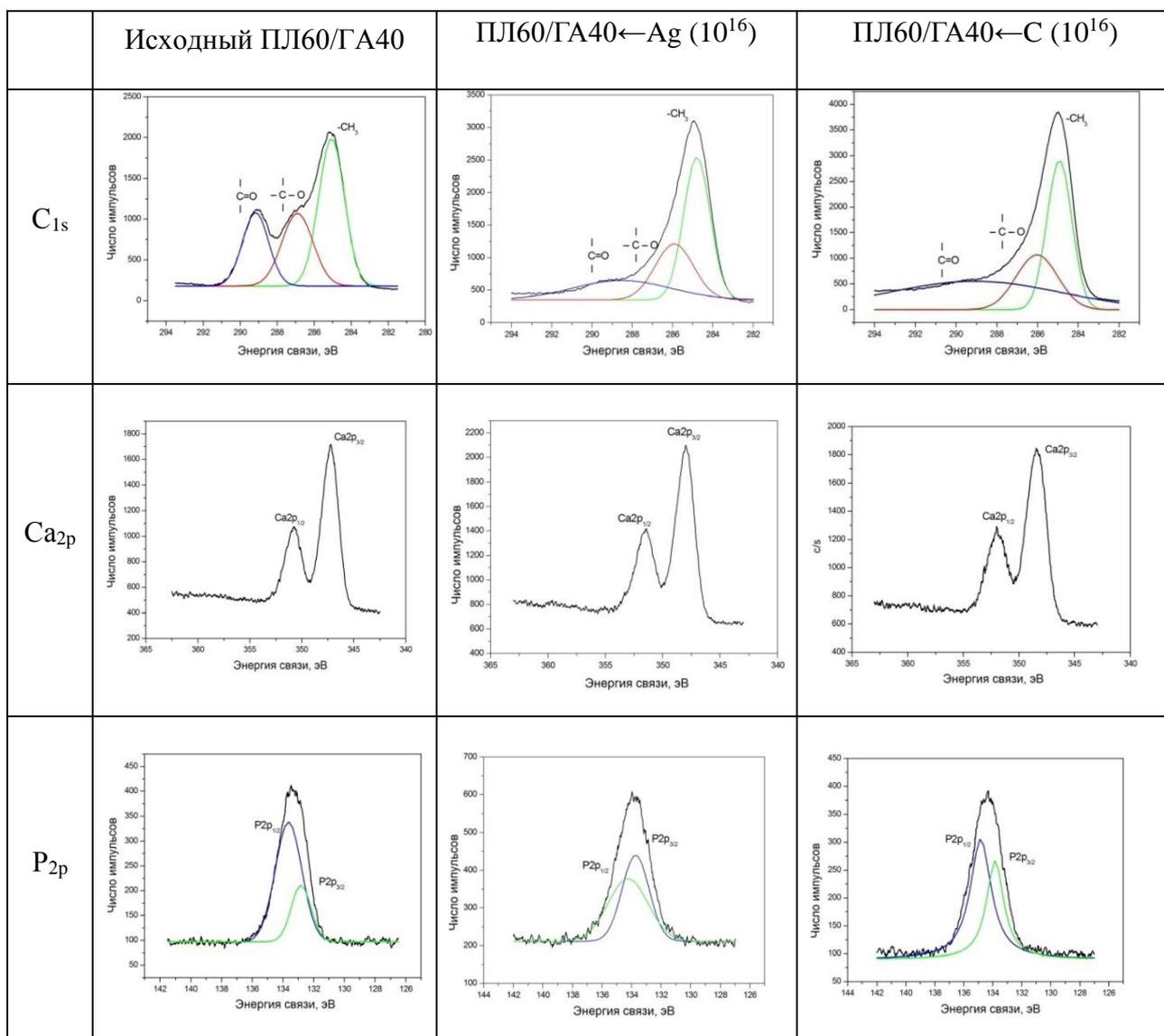
композита 80/20 и остается на том же уровне для 60/40, при этом число $-CH_3$ метильных групп изменяется одинаково для обоих материалов – увеличивается в 1,5 раза.

Энергия связи электронов 3d-уровня Ag соответствует состоянию Ag^0 . Очевидно, что имплантированное серебро не образует новых связей со структурными единицами матрицы и находится в металлическом состоянии в виде нанокластеров. После имплантации углерода увеличивается количество метильных связей (в 1,66 и 1,35 раз для 80/20 и 60/40, соответственно), число $-CH$ связей остается практически неизменным и число $-C=O$ связей уменьшается вдвое.

Стоит отметить, что соотношения энергий связи фосфора и кальция отличаются для двух типов композитов. Так, в композите ПЛ/ГА 80/20 после имплантации серебра количество связей $P_{2p3/2}$ и $P_{2p1/2}$ меняется незначительно, а после имплантации углерода снижается в 1,81 и 2,4 раза, соответственно.

Для композита ПЛ/ГА 60/40 ситуация такова: при облучении серебром в 3 раза увеличивается число $P_{2p1/2}$ связей при неизменном соотношении $P_{2p3/2}$ связей; при внедрении ионов углерода происходит атомное перераспределение, сопровождающееся увеличением числа $P_{2p1/2}$ связей в 2,33 раза и уменьшением количества $P_{2p3/2}$ связей в 2,24 раза (таблица 3.6). Стоит отметить, что обработка поверхности композитов ионными пучками преимущественно приводит к снижению числа связей атомов кальция в поверхностном слое. Так, после облучения ионами серебра для композита 80/20 число связей $Ca_{2p3/2}$ и $Ca_{2p1/2}$ уменьшается в 1,72 и 1,66 раза, для композита 60/40 число связей $Ca_{2p3/2}$ уменьшается в 2,6 раза, при этом число связей $Ca_{2p1/2}$ несущественно увеличивается (в 1,17 раза). Внедрение же ионов углерода приводит к значительному снижению числа связей $Ca_{2p3/2}$ и $Ca_{2p1/2}$ для композита 80/20 (в 3,3 и 2,81, соответственно) и практически не меняет эти соотношения для композита 60/40.

Таблица 3.6 – РФЭ-спектры композита ПЛ/ГА 60/40 до и после облучения ионами серебра и углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²



Результаты рентгенофазового анализа образцов композитов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 до и после ионной имплантации приведены на рисунке 3.7. Для ПЛ характерно две дифракционные линии: $16,6865^\circ$; $19,1045^\circ$. ГА характеризуется следующим набором дифракционных линий: $31,7600^\circ$; $32,1800^\circ$; $25,8600^\circ$. Параметры решетки соответствуют гидроксипатиту состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. На дифрактограммах композитов присутствуют рефлексы, характерные, как для полилактида, так и для ГА. После ионной имплантации на дифрактограммах не обнаружено появление новых рефлексов и смещений дифракционных линий, что свидетельствует о сохранении

химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов. Степень кристалличности композитов на основе полилактида и гидроксиапатита после имплантации ионов серебра и углерода повышается с 62,9 % до 67,5 % (ПЛ80/ГА20←Ag (10^{16})) и 68,8 % (ПЛ80/ГА20←C (10^{16})), и с 72,5 % до 77,4 % (ПЛ60/ГА40←Ag (10^{16})) и 74,8 % (ПЛ60/ГА40←C (10^{16})), соответственно.

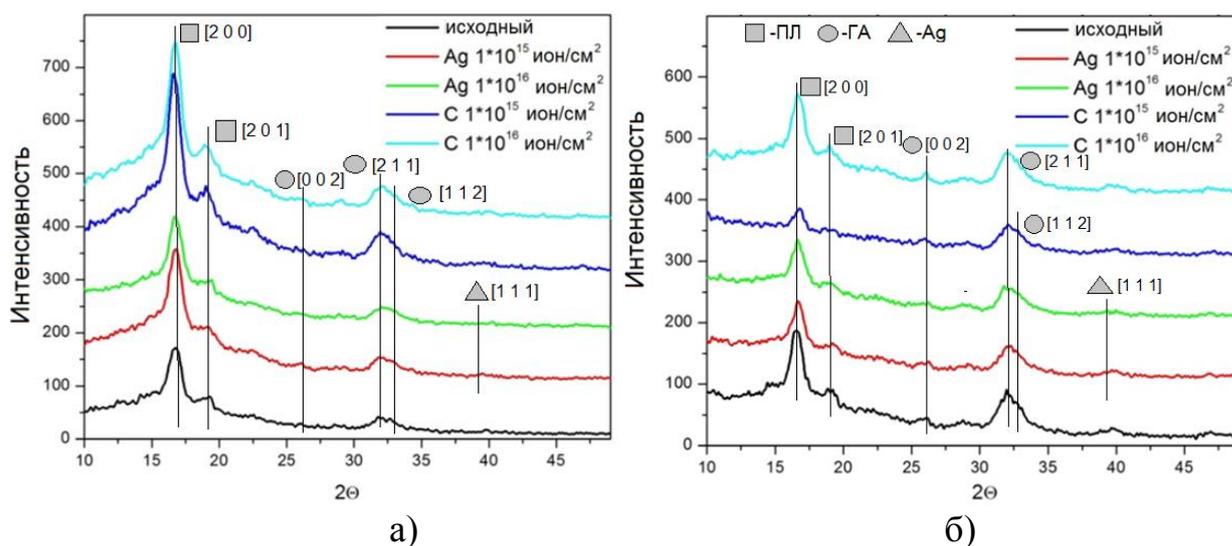


Рисунок 3.7 – Диффрактограммы композитов на основе полилактида и гидроксиапатита а) ПЛ/ГА 80/20; б) ПЛ/ГА 60/40

Значения краевого угла композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита в соотношении 80/20 схожи со значениями для чистого полилактида. Наблюдаются такие же тенденции изменения характеристик смачиваемости: краевой угол незначительно увеличивается при контакте со всеми жидкостями (вода, глицерин, этиленгликоль). Максимальное значение краевого угла смачивания наблюдается при облучении материала ионами углерода: при контакте с водой 77° , при контакте с глицерином 76° , при контакте с этиленгликолем 51° (таблица 3.1 в приложении В).

Поверхностная энергия композита ПЛ/ГА 80/20 уменьшается вне зависимости от природы имплантируемого иона. Минимальное значение общей поверхностной энергии наблюдается у образца облученного ионами углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² – 26 мН/м (таблица 3.1 в приложении В).

По результатам анализа данных АСМ стоит отметить, что шероховатость образцов ПЛ/ГА 80/20 после имплантации увеличивается с увеличением дозы облучения с 15 нм до 327 нм при облучении ионами серебра, и с 15 нм до 554 нм при облучении ионами углерода, соответственно.

После облучения композиционного материала на основе полилактида с гидроксиапатитом в соотношении 60/40 ионами серебра и углерода наблюдается повышение краевого угла при смачивании всеми тремя жидкостями: водой – с 58° до 71° , глицерином – с 67° до 78° , этиленгликолем – с $40,5^\circ$ до 44° (таблица 3.1 в приложении В).

Повышение краевого угла сопровождается уменьшением поверхностной энергии и изменением соотношения ее составляющих: дисперсионная составляющая увеличивается, полярная уменьшается. Значения поверхностной энергии после имплантации ионов серебра и углерода меняются от исходного с 33 до 31 и 28 мН/м, соответственно. В целом, можно сказать, что после ионной имплантации гидрофобность данного композиционного материала улучшается (таблица 3.1 в приложении В).

Шероховатость композита на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 60/40 повышается с увеличением дозы облучения с 27 нм до 51 нм при дозе $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² ионов серебра и до 187 нм при внедрении ионов углерода (таблица 3.1 в приложении В).

Исходные значения микротвердости образцов композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита в соотношении 80/20 и 60/40 практически совпадают со значениями для чистого полилактида ввиду малого содержания кальцийфосфатной составляющей. При облучении образцов композиционного материала ионами серебра наблюдается повышение микротвердости при экспозиционной дозе $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² с 0,32 до 0,43 ГПа. После облучения композитов ПЛ/ГА 80/20 ионами углерода существенного изменения микротвердости не наблюдается. Повышение содержания гидроксиапатита в составе композиционного материала не приводит к существенным изменениям зависимости микротвердости от дозы облучения.

При внедрении углерода твердость композита ПЛ/ГА 60/40 уменьшается с повышением дозы с 0,30 ГПа до 0,24 ГПа, а при облучении серебром, напротив, увеличивается до 0,34 ГПа с повышением дозы до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² (таблица 3.1 в приложении В).

Сопротивление композитов на основе полилактида с гидроксиапатитом претерпевает аналогичные изменения, как и чистый полилактид. С увеличением дозы облучения проводимость композитов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 возрастает до 5 порядков. Обнаружено, что концентрация гидроксиапатита в композитах не влияет на проводимость последних: как при содержании 20%, так и при содержании 40% сопротивление изменяется в обоих материалах аналогичным образом (рисунок 3.8, а, б).

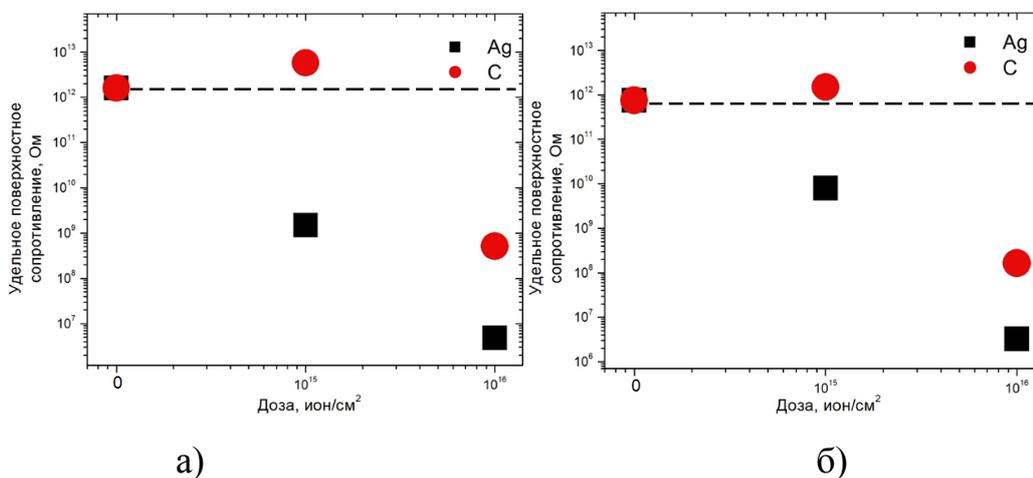


Рисунок 3.8 – Удельное поверхностное сопротивление композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита до и после ионного воздействия с массовым соотношением компонентов: а) 80/20; б) 60/40

По данным СЭМ, структура поверхности композитов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 после введения ионов серебра и углерода становится пористой, по сравнению с однородной структурой поверхности образцов исходных композитов. Внедрение ионов серебра и углерода в поверхностный слой образцов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 приводит к появлению мелких упорядоченных пор.

3.2 Влияние низкотемпературной атмосферной плазмы на физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов

На рисунке 3.9 приведены результаты исследования фазового состава образцов полилактида и композита на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30, методом рентгенофазового анализа (РФА).

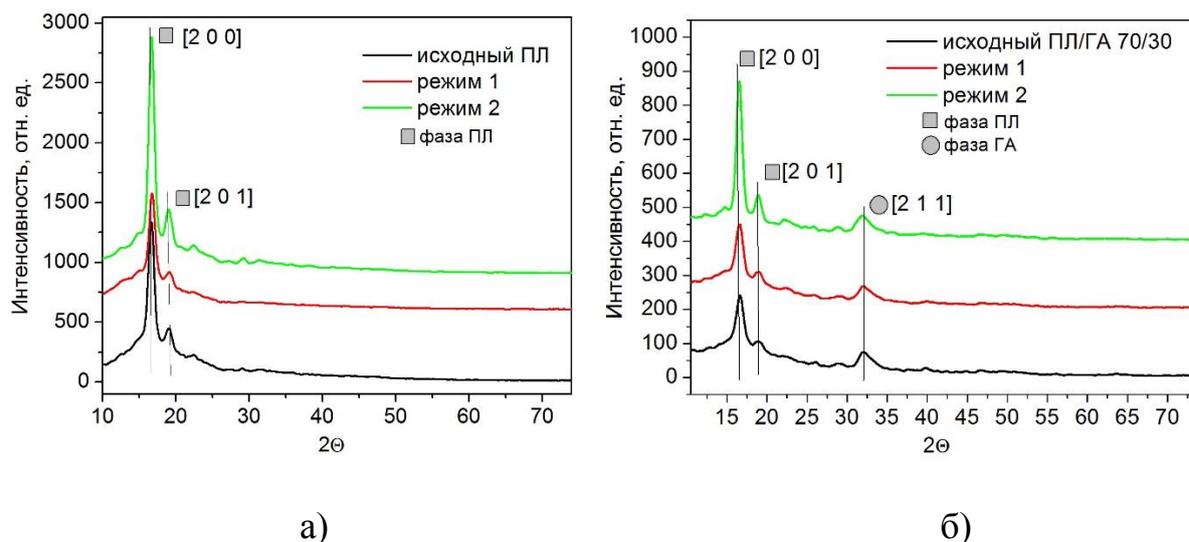


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы полимерных и композиционных материалов до и после воздействия плазмой а) полилактид; б) композит на основе полилактида и гидроксиапатита ПЛ/ГА 70/30

По данным РФА в исходном образце ПЛ и после плазменной обработки (рисунок 3.9) наблюдаются два отчетливых пика ($2\theta = 16,7600^\circ$ и $19,2600^\circ$), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами $[2\ 0\ 0]$, $[2\ 0\ 1]$ и характерные для структуры L-изомера полилактида. Степень кристалличности образцов ПЛ после обработки низкотемпературной плазмой снижается с 91,12 % до 82,7 %. На дифрактограммах композита ПЛ/ГА 70/30 присутствуют дифракционные линии характерные как для полилактида, так и для гидроксиапатита ($2\theta = 16,5800^\circ$, $19,3400^\circ$, $32,0400^\circ$), при этом появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов после ионной имплантации. Степень

кристалличности образцов ПЛ/ГА 70/30 после обработки низкотемпературной плазмой повышается с 75,8 % до 82,3 %.

Инфракрасные спектры полилактида и композита ПЛ/ГА 70/30 до и после облучения низкотемпературной атмосферной плазмой представлены на рисунке 3.10.

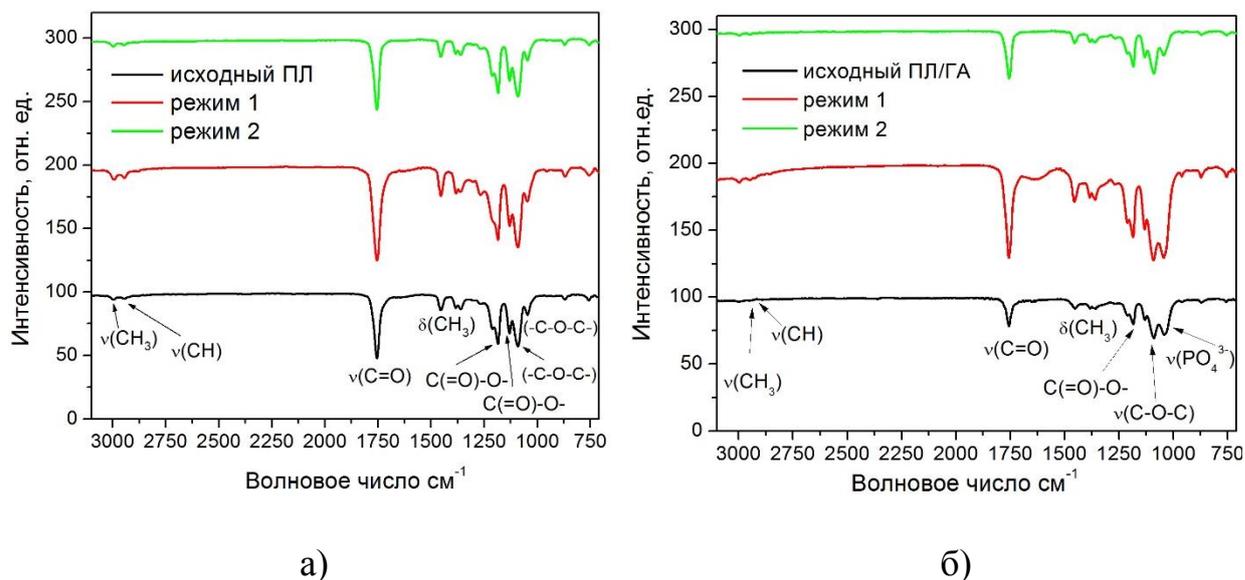


Рисунок 3.10 – ИК-спектры а) полилактида и б) композита ПЛ/ГА 70/30 в исходном состоянии и после обработки плазмой

В ИК спектре ПЛ (рисунок 3.10, а) присутствуют полосы в области 1730–1750 см^{-1} , характерные для колебаний карбонильных групп, в области 2990–2880 см^{-1} наблюдаются колебания метильных и метиновых групп. Валентные колебания -С-О-С лежат в интервалах 1150-1060, 1075-1020 и 920-800 см^{-1} , наблюдается широкая тройная полоса. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фосфатных групп ГА, лежат в интервалах 955-962, 1020-1080 и 520-660 см^{-1} , что соответствует справочным данным [58, 59]. Анализ полученных композитов показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ПЛ, так и для ГА (таблица 3.7). Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов. На ИК спектрах ПЛ/ГА 70/30 после облучения

наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения -C=O , что свидетельствует о процессах окисления происходящих в поверхностных слоях.

Таблица 3.7 – Полосы поглощения характеристических колебаний, наблюдаемых в ИК-спектрах ПЛ, ГА, и композитов ПЛ/ГА

| Название группы | Частоты колебаний, см^{-1} |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| $\nu (\text{C=O})$ | 1760-1750 |
| $\nu (\text{CH}_3, \text{CH})$ | 2995-2945; 2885-2980 |
| $\delta (\text{CH}_3)$ | 1380-1360 |
| $\nu (\text{O-H})$ | 3500-2500 |
| $\nu (\text{PO}_4^{3-})$ | 1030-1080, 960 |
| $\delta (\text{PO}_4^{3-})$ | 630, 600, 570 |
| $\nu (\text{C-O-C})$ | 1150-1060, 1075-1020, 920-800 |

Индивидуальные компоненты в материале не образуют новые химические связи, формируют механическую смесь, где порошкообразный ГА осаждается ("прилипает") на поверхности ПЛ и удерживается за счет Ван дер-Ваальсового взаимодействия.

Зависимости краевого угла исследуемых материалов от режимов обработки низкотемпературной плазмы показывают, что их смачиваемость повышается при контакте со всеми жидкостями (вода, глицерин, этиленгликоль). Так, для полилактида краевой угол снижается с 80° до 25° при контакте с водой, с 75° до 40° при смачивании глицерином и с 55° до 15° при контакте с этиленгликолем. В свою очередь, для композита ПЛ/ГА 70/30 угол уменьшается с 65° до 30° при контакте с водой, с 68° до 45° при контакте с глицерином и с 52° до 22° при смачивании этиленгликолем (таблица 3.1 в приложении В).

Уменьшение краевого угла смачивания всех материалов свидетельствует об окислительных процессах, происходящих в поверхностных слоях модифицированных образцов, сопровождающихся образованием полярных связей.

Поверхностная энергия полилактида и композитов увеличивается пропорционально увеличению коэффициента заполнения плазмы, причем рост общей поверхностной энергии сопровождается ростом ее составляющих, преобладающей является полярная компонента. Максимальное значение общей поверхностной энергии наблюдается для обоих материалов на одном уровне, при втором режиме обработки плазмой – 75 мН/м (таблица 3.1 в приложении В). Увеличение поверхностной энергии свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материалов.

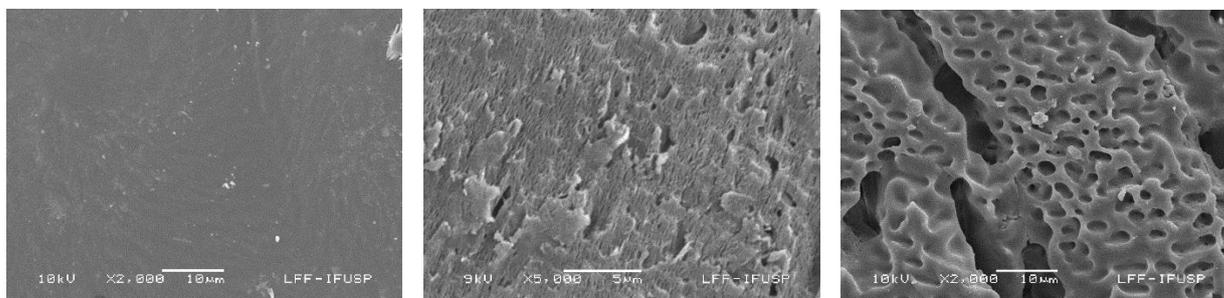
Микротвердость полилактида после обработки низкотемпературной плазмой практически не изменяется, твердость композитов ПЛ/ГА 70/30 уменьшается с 0,54 до 0,28 ГПа при увеличении коэффициента заполнения плазмы, а соответственно, интенсивности облучения (таблица 3.1 в приложении В).

Исходное удельное поверхностное сопротивление для полилактида составляет $1,3 \cdot 10^{13}$ Ом, а для композита ПЛ/ГА 70/30 $5,1 \cdot 10^{11}$ Ом. Увеличение длительности импульса тока разряда соответствует увеличению полного времени обработки и тепловой энергии, передаваемой поверхности образцов. Показано, что изменение сопротивления полимеров ПЛ и композита ПЛ/ГА 70/30 происходит в пределах 1 порядка величины, а, следовательно, обработка плазмой не приводит к существенному повышению носителей заряда (таблица 3.1 в приложении В).

На рисунке 3.11 представлены микрофотографии поверхности полилактида, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Очевидно, что результатом плазменного воздействия является изменение морфологии и топографии поверхности ПЛ. По данным СЭМ, структура поверхности образцов полилактида после поверхностной модификации плазмой, становится пористой, по сравнению с однородной структурой поверхности образцов чистого ПЛ.

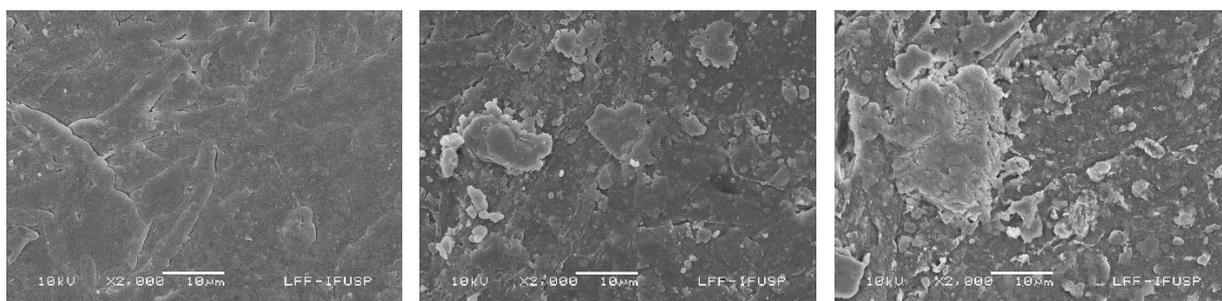
На рисунке 3.12 представлены изображения, поверхности композита на основе полилактида и гидроксиапатита с соотношением компонентов 70/30 в

исходном состоянии и после воздействия низкотемпературной атмосферной плазмы, варьируя два режима. По данным СЭМ, структура поверхности образцов композитов после поверхностной модификации плазмой, становится более развитой, по сравнению с однородной структурой поверхности образцов исходного ПЛ/ГА 70/30.



а) б) в)

Рисунок 3.11 – Микрофотографии СЭМ поверхности образцов ПЛ до и после воздействия плазмой: а) исходный образец ПЛ, б) ПЛ←ПЗ (1мкс), в) ПЛ←ПЗ (5мкс)



а) б) в)

Рисунок 3.12 – Микрофотографии СЭМ поверхности образцов ПЛ/ГА 70/30 до и после плазменного воздействия: а) исходный образец ПЛ70/ГА30, б) образец ПЛ70/ГА30←ПЗ (1мкс), в) образец ПЛ70/ГА30←ПЗ (5мкс)

3.3 Сравнительное изучение влияния ионного и плазменного воздействия на физико-химические характеристики полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе

Проанализировав, полученные результаты, показано, что поверхностная модификация влияет на изменения энергетического состояния поверхности материала.

Рассчитанное соотношение Ca/P (таблица 3.1 в приложении В) по данным РФЭС свидетельствуют о том, что, полученный в ходе эксперимента гидроксиапатит относится к октокальциевому фосфату (Ca/P=1,33) [60], что обусловлено условиями проведения синтеза. После имплантации ионов серебра и углерода наблюдается снижение данного соотношения для ГА и композитов, что обусловлено деструкцией поверхности материалов. При обработке низкотемпературной плазмой происходит увеличение кальцийфосфатного соотношения, при том наблюдается значительное уменьшение связей фосфора, это связано с его выходом в процессе разложения. Данный факт свидетельствует о том, что после обработки плазмой образцы ГА относятся к нестехиометрическому осажденному гидроксиапатиту (кальций дефицитный).

На рисунке 3.13, а, б представлены зависимости степени кристалличности исходных и модифицированных материалов от содержания гидроксиапатита. По данным РФА (таблица 3.1 в приложении В) видно, что значения степени кристалличности исходных композитов значительно меньше по сравнению с чистыми полилактидом и гидроксиапатитом, при этом степень кристалличности фазы ГА выше относительно фазы полимерной составляющей.

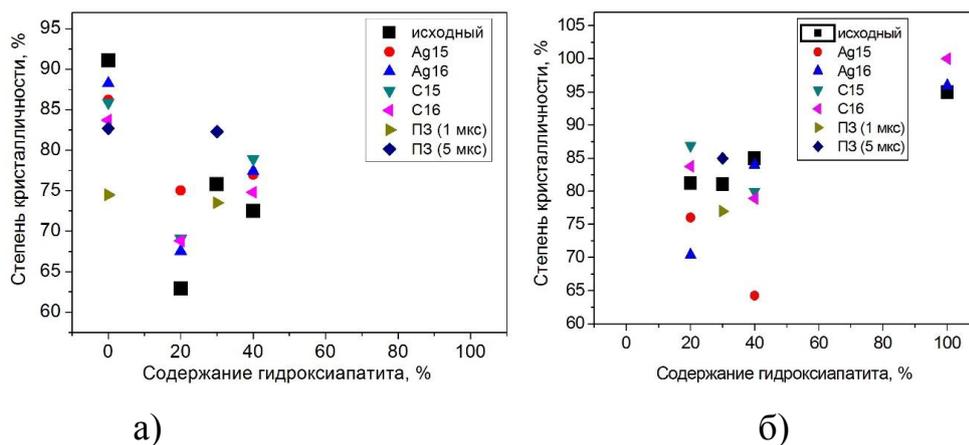


Рисунок 3.13 – Зависимость степени кристалличности от содержания гидроксиапатита в материалах после ионно-плазменной обработки а) кристалличность фазы L-лактида, б) кристалличность фазы ГА

После ионной имплантации (относительно фазы L-лактида) наблюдается незначительное снижение степени кристалличности для полилактида, и увеличение для композитов на основе ПЛ/ГА. Относительно фазы ГА, степень кристалличности снижается для композитов и повышается для гидроксиапатита. При этом появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий, для всех композитов, не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов после ионной имплантации, и плазменного воздействия.

При увеличении содержания гидроксиапатита в матрице исследуемых исходных материалов, наблюдается тенденция к увеличению общей поверхностной энергии (рисунок 3.14, в). Данный процесс сопровождается снижением дисперсионной составляющей (рисунок 3.14, а), и ростом полярной компоненты (рисунок 3.14, б), что обусловлено увеличением содержания кальцийфосфатных групп в композитах и чистом гидроксиапатите.

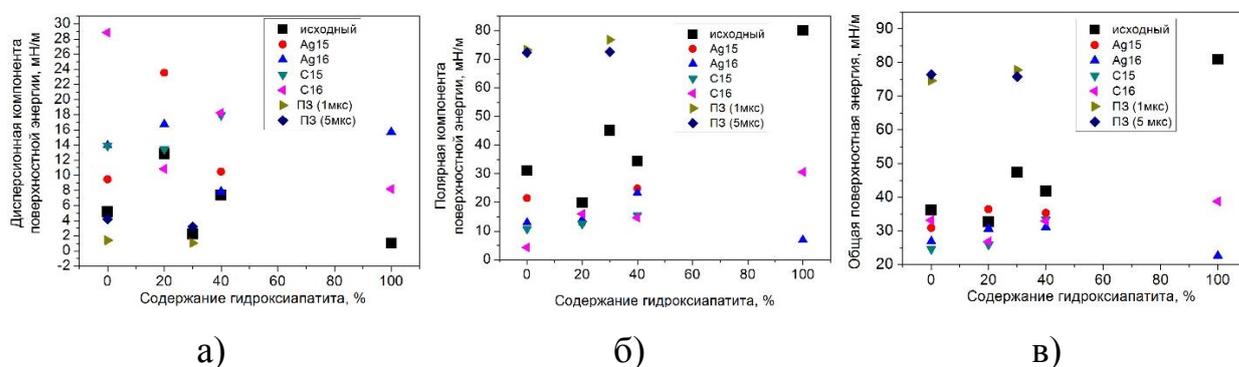


Рисунок 3.14 – Зависимость а) дисперсионной составляющей поверхностной энергии, б) полярной составляющей поверхностной энергии, в) общей поверхностной энергии, от содержания гидроксиапатита в материалах до и после ионно-плазменного воздействия

Обработка ионными пучками и плазменное воздействие способствует изменению смачиваемости поверхности полимерных и композиционных материалов, как полярными (вода, этиленгликоль), так и дисперсионной жидкостями (глицерин). При внедрении ионов серебра и углерода происходит снижение общей поверхностной энергии для всех материалов, так как ионы

несут за собой энергию, которая приводит к деструкции поверхности. Напротив, после плазменного воздействия наблюдается увеличение поверхностной энергии, за счет появления нескомпенсированного кислорода на поверхности, так как обработка происходит в атмосфере. Увеличение поверхностной энергии свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материалов.

Облучение ионами углерода и серебра и низкотемпературной плазмой приводит к незначительному снижению микротвердости, при повышении экспозиционной дозы и длительности импульса, соответственно (рисунок 3.15, а). Уменьшение микротвердости в поверхностных слоях связано с процессами деструкции, которые обусловлены разрывом полимерной цепи. При воздействии ионно-плазменного 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.

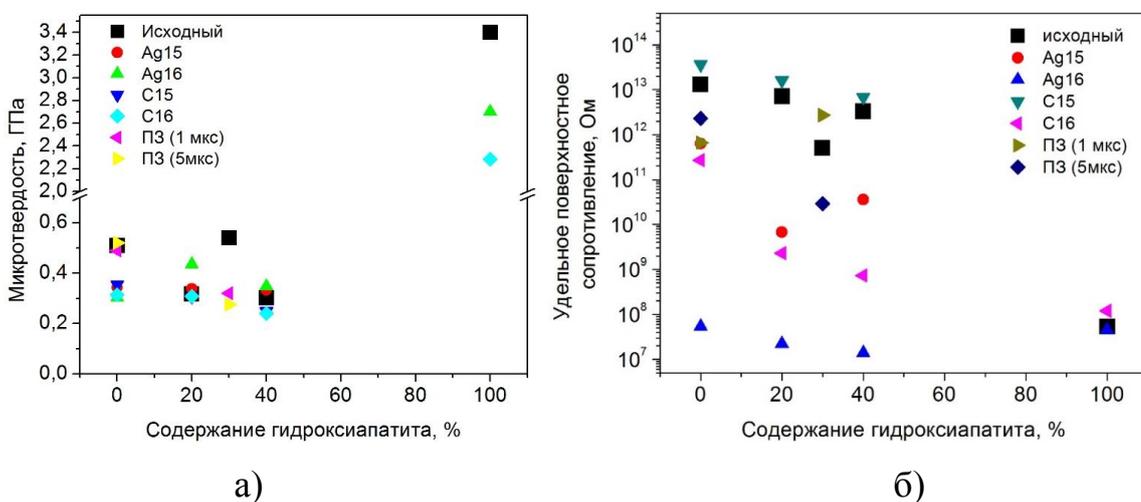


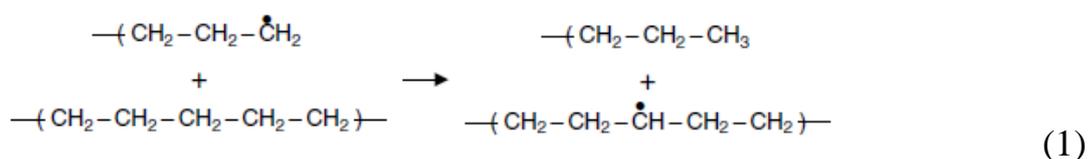
Рисунок 3.15 – Зависимость а) микротвердости, б) удельного поверхностного сопротивления от содержания в материалах гидроксиапатита до и после ионно-плазменного воздействия

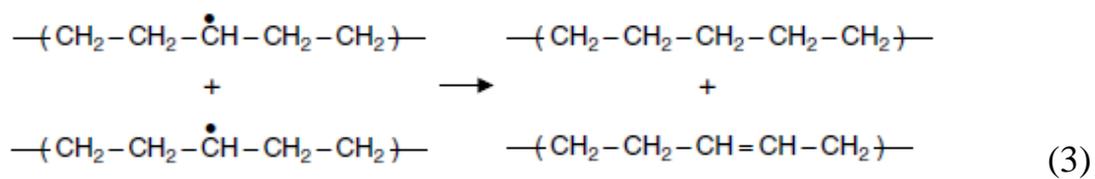
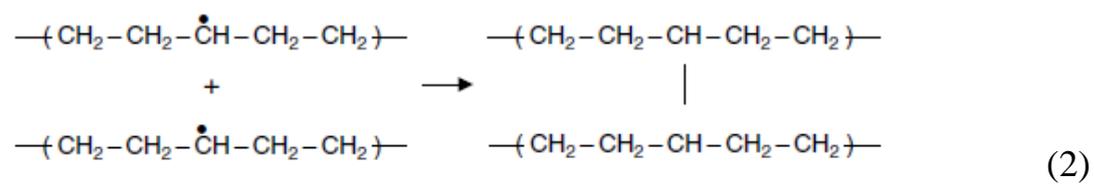
Одно из наиболее важных последствий ионной имплантации – появление электропроводящих свойств у изначально диэлектрических полимерных материалов. На рисунке 3.15, б показано, что имеется тенденция к

снижению удельного поверхностного сопротивления в зависимости от увеличения содержания в матрице неорганической составляющей – гидроксиапатита.

При ионной имплантации, максимальный вклад в увеличение электропроводности вносят ионы серебра, так как серебро на поверхности материалов образует проводящие нанокластеры. С другой стороны, ионная имплантация способствует увеличению содержания углерода в полилактиде по соотношению C/O: исходный – 0,78, ПЛ←Ag (10¹⁶) – 1,67, ПЛ←C (10¹⁶) – 2,14. Таким образом на увеличение электропроводности оказывают 2 фактора: образование металлических кластеров и повышение доли атомарного углерода, являющегося электропроводящим веществом. Вместе с тем, после обработки низкотемпературной плазмой изменение сопротивления происходит в пределах 1 порядка величины, поскольку, энергии (300 эВ) плазменной обработки (при данных режимах) недостаточно для образования проводящих кластеров. Однако, также наблюдается зависимость изменения удельного поверхностного сопротивления от соотношения C/O: при длительности импульса 1 мкс наблюдается увеличение углерода в ПЛ (таблица 3.1 в приложении Б), сопровождающееся снижением удельного поверхностного сопротивления относительно исходного полимера, а при длительности импульса 5 мкс соотношение C/O снова приближается к исходному значению, что влечет за собой повышение сопротивления относительно первого режима обработки низкотемпературной плазмой.

Доказательством появления электропроводящих свойств являются основные химические реакции, протекающие в полимере в условиях ионной имплантации: блуждающий радикал может быть носителем заряда (1), образование радикальной пары, вследствие деструкции полимерных цепей, приводящее к сшивке (2), образование –C=C (карбонизация) (3) [61].





**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

| | |
|---------------|--------------|
| Группа | ФИО |
| 4БМ6Б | Лапуть Олеся |

| | | | |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| Инженерная школа | Новых производственных материалов | Отделение | Материаловедения |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | Материаловедение и технологии материалов |

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

| | |
|---|---|
| 1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i> | <i>МТБ для проведения исследования является лаборатория ИСЭ СО РАН. Человеческие ресурсы НИР: сотрудники лаборатории (2 чел.)</i> |
| 2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i> | <i>В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»</i> |
| 3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i> | <i>Отчисления по страховым взносам – 30% от ФОТ</i> |

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|--|---|
| 1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i> | <i>- Организация и планирование работ по разработке технологии импульсной ионно-плазменной обработки поверхности материалов; - Расчет затрат на материалы</i> |
| 2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i> | <i>- Расчет общей себестоимости разработки</i> |
| 3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i> | <i>- Определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НТИ, - Формирование бюджета НТИ</i> |
| 4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i> | <i>- Оценка научно-технического уровня исследования</i> |

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Таблица трудозатрат на проведение НИР
2. Линейный график
3. Смета затрат на разработку материала
4. Оценка уровня научно-технического эффекта
5. Сводная таблица оценки научно-технического уровня НИР
6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

| | | | | |
|------------------|--------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| Доцент | Петухов О.Н. | к.э.н. | | |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|---------------|--------------|----------------|-------------|
| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
| 4БМ6Б | Лапуть Олеся | | |

РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Организация и планирование работ по разработке технологии импульсной ионно-плазменной обработки поверхности материалов

Одной из основных целей планирования работ является определение общей продолжительности их проведения. Наиболее удобным, простым и наглядным способом для этих целей является использование линейного графика. Для его построения определим события и составим таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Перечень событий

| Событие | Код |
|--|-----|
| Начата разработка инструментального средства | 0 |
| Поставлена задача | 1 |
| Проведен анализ литературных источников | 2 |
| Составлено техническое задание | 3 |
| Получены экспериментальные образцы | 4 |
| Образцы подготовлены к испытаниям | 5 |
| Проведены эксперименты | 6 |
| Экспериментальные данные обработаны | 7 |
| Составлены документы о проделанной работе | 8 |

Для организации процесса разработки инструментального средства использован метод сетевого планирования и управления. Метод позволяет графически представить план выполнения предстоящих работ, связанных с разработкой системы, его анализ и оптимизацию, что позволяет упрощать решения поставленных задач, координировать ресурсы времени, рабочие силы и последствия отдельных операций.

Составим перечень работ и соответствие работ своим исполнителям, продолжительность выполнения этих работ и сведем их в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Перечень и продолжительность выполнения работ

| | Этапы работы | Продолжительность, дни | Исполнители | Загрузка исполнителей |
|----|--|------------------------|-------------|-----------------------|
| 1 | Постановка задачи | 1 | НР | НР – 100% |
| 2 | Анализ условий проведения работ (цель, назначение, область использования, изучение литературы) | 6 | НР, ИТ | НР – 20% ИТ -80% |
| 3 | Анализ технических требований технологии | 3 | НР, ИТ | НР-30% ИТ-70% |
| 4 | Разработка и утверждение технического задания (ТЗ) | 3 | НР, ИТ | НР-80% ИТ-20% |
| 5 | Проведение консультаций | 10 | НР, ИТ | НР-80% ИТ-20% |
| 6 | Получение экспериментальных образцов | 9 | НР, ИТ | НР-10% ИТ-90% |
| 7 | Подготовка образцов к испытаниям | 22 | ИТ | ИТ-100% |
| 8 | Проведение экспериментов | 8 | ИТ | ИТ-100% |
| 9 | Обработка полученных экспериментальных данных | 7 | ИТ | ИТ-100% |
| 10 | Составление отчетной документации, текстовых материалов проекта | 10 | ИТ | ИТ-100% |
| 11 | Сдача проекта | 1 | ИТ | ИТ-100% |

4.1.1 Продолжительность этапов работ

Расчет продолжительности этапов работ осуществляется двумя методами:

1. технико-экономическим;
2. опытно-статистическим.

В данном случае используется опытно-статистический метод, который реализуется двумя способами:

1. аналоговый;
2. вероятностный.

Для определения ожидаемого значения продолжительности работ $t_{ож}$ применяется вероятностный метод – метод двух оценок t_{min} и t_{max} .

$$t_{ож} = \frac{3t_{min} + 2t_{max}}{5}, \quad (1)$$

где t_{min} - минимальная трудоемкость работ, чел/дн.;

t_{max} - максимальная трудоемкость работ, чел/дн.

Для выполнения перечисленных работ потребуются следующие специалисты:

1. инженер-дипломник (ИД);
2. научный руководитель (НР).

Для построения линейного графика необходимо рассчитать длительность этапов в рабочих днях, а затем перевести в календарные дни.

Расчет ведется по формуле:

$$T_{РД} = \frac{t_{ОЖ}}{K_{ВН}} \cdot K_{Д}, \quad (2)$$

где $t_{ож}$ – трудоемкость работы, чел/дн;

$K_{ВН}$ – коэффициент выполнения нормы ($K_{ВН} = 1$);

$K_{Д}$ – коэффициент, учитывающий дополнительное время на компенсации и согласование работ ($K_{Д} = 1.2$).

$$T_{КД} = T_{РД} \cdot T_{К} \quad (3)$$

где $T_{К}$ – коэффициент календарности.

$$T_{К} = \frac{T_{КАЛ}}{T_{КАЛ} - T_{ВД} - T_{ПД}}, \quad (4)$$

где $T_{КАЛ}$ – календарные дни ($T_{КАЛ} = 365$);

$T_{ВД}$ – выходные дни ($T_{ВД} = 104$);

$T_{ПД}$ – праздничные дни ($T_{ПД} = 12$).

$$T_{К} = \frac{365}{365 - 104 - 12} = 1,46, \quad (5)$$

В таблице 4.3 приведены длительность этапов работ и число исполнителей, занятых на каждом этапе проектирования.

Таблица 4.3. Временные показатели на проведение НИР

| Этап | Исполнители | Продолжительность работ, дни | | | Длительность работ, чел - дни | | | |
|--|-------------|------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------|-----------------|-------|
| | | t _{min} | t _{max} | t _{ож} | Т _{рд} | | Т _{кд} | |
| | | | | | НР | ИП | НР | ИП |
| Постановка задачи | НР | 1 | 2 | 1,4 | 1,68 | - | 2,45 | - |
| Анализ условий проведения работ (цель, назначение, область использования, изучение литературы) | НР, ИД | 5 | 8 | 6,2 | 1,48 | 7,44 | 2,17 | 10,86 |
| Анализ технических требований технологии | НР, ИД | 2 | 5 | 3,2 | 1,152 | 3,84 | 1,68 | 5,6 |
| Разработка и утверждение технического задания (ТЗ) | НР, ИД | 2 | 5 | 3,2 | 3,84 | 0,768 | 5,6 | 1,12 |
| Проведение консультаций | НР, ИД | 9 | 11 | 9,8 | 11,76 | 2,352 | 17,17 | 3,43 |
| Получение экспериментальных образцов | НР, ИД | 8 | 10 | 8,8 | 1,056 | 10,56 | 1,542 | 15,42 |
| Подготовка образцов к испытаниям | ИД | 20 | 25 | 22 | - | 26,4 | - | 38,5 |
| Проведение экспериментов | ИТ | 7 | 9 | 7,8 | - | 9,36 | - | 13,6 |
| Обработка полученных экспериментальных данных | ИТ | 6 | 9 | 7,2 | - | 8,64 | - | 12,6 |
| Составление отчетной документации, текстовых материалов проекта | ИТ | 9 | 12 | 10,2 | - | 12,24 | - | 17,87 |
| Сдача проекта | ИТ | 1 | 2 | 1,4 | - | 1,68 | - | 2,45 |
| Итого: | | | | 81,2 | 21 | 83,3 | 30,6 | 121,4 |

Данные расчеты необходимы для построения линейного графика в форме диаграммы Ганта (таблица 4.4).

Таблица 4 – Линейный график

| Этапы | ТКД, дни | | Н _i , % | I _i , % | Март | | | Апрель | | | Май | | | Июнь | | |
|--|-----------|-------|--------------------|--------------------|------|---|---|--------|---|---|-----|---|---|------|---|---|
| | НР | ИД | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Постановка задачи | 2,45 | | 1,724 | 1,724 | ■ | | | | | | | | | | | |
| Анализ условий проведения работ (цель, назначение, область использования, изучение литературы) | 2,17 | 10,86 | 9,36 | 7,635 | ■ | ■ | | | | | | | | | | |
| Анализ технических требований технологии | 1,68 | 5,6 | 13,3 | 3,94 | | ■ | | | | | | | | | | |
| Разработка и утверждение технического задания (ТЗ) | 5,6 | 1,12 | 17,24 | 3,94 | | ■ | ■ | | | | | | | | | |
| Проведение консультаций | 17,1 7 | 3,43 | 29,3 | 12,1 | | | ■ | | | | | | | | | |
| Получение экспериментальных образцов | 1,54 2 | 15,42 | 40,1 | 10,8 | | | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Подготовка образцов к испытаниям | | 38,5 | 67,24 | 27,1 | | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| Проведение экспериментов | | 13,6 | 76,8 | 9,6 | | | | | | | ■ | | | | | |
| Обработка полученных экспериментальных данных | | 12,6 | 85,6 | 8,8 | | | | | | | | ■ | ■ | | | |
| Составление отчетной документации, текстовых материалов проекта | | 17,87 | 98,14 | 12,5 | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | |
| Сдача проекта | | 2,45 | 100 | 1,724 | | | | | | | | | | | | ■ |

Для построения таблицы временных показателей проведения НИР был рассчитан коэффициент календарности. С помощью данных показателей был разработан календарный план - график проведения НИР по теме. Календарный план разработки проекта составлен с учетом всех выходных и праздничных дней. На разработку данного проекта потребуется 121 рабочий день.

4.1.2 Расчет нарастания технической готовности работ

Величина нарастания технической готовности работы показывает, на сколько процентов выполнена работа на каждом этапе:

$$H_i = \frac{t_H}{t_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

где t_H – нарастающая трудоемкость с момента начала разработки, чел/дн;

t_0 – общая трудоемкость, которая вычисляется по формуле

$$t_0 = \sum_{i=1}^n t_{OЖi} \quad (7)$$

Для определения удельного веса каждого этапа воспользуемся формулой

$$I_i = \frac{t_{OЖi}}{t_0} \cdot 100\% \quad (8)$$

где $t_{OЖi}$ – ожидаемая трудоемкость i -го этапа, чел/дн;

t_0 – общая трудоемкость, чел/дн.

4.2 Расчет сметы затрат на создание технологии ионно-плазменной модификации поверхности

В состав затрат на создание технологии ионно-плазменной обработки включается стоимость всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данной разработки. Расчет сметной стоимости на выполнение данной разработки производится по следующим статьям затрат:

1. материалы и покупные изделия;
2. основная заработная плата;

3. дополнительная заработная плата;
4. отчисления в социальные фонды;
5. расходы на электроэнергию;
6. амортизационные отчисления;
7. работы, выполняемые сторонними организациями;
8. прочие расходы.

4.2.1. Расчет затрат на материалы

Отражает стоимость материалов с учетом транспортно-заготовительных расходов (1% от стоимости материалов), используемых при разработке технологии.

Таблица 4.5 – Расходные материалы

| Наименование материалов | Цена ед., (руб.) | Количество | Сумма, (руб.) |
|---|------------------|------------|---------------|
| Установка для ионной модификации поверхности (MEVVA-II) | 14000000 | 1 шт. | 14 000000 |
| Установка для плазменной модификации поверхности | 4000000 | 1 шт. | 4000000 |
| Гидравлический пресс ПГР-10 | 30000 | 1 шт. | 30000 |
| Гранулы полилактида (ПЛ) | 290 | 5 кг | 1450 |
| Гидроксипатит (ГА) | 350 | 2 кг | 700 |
| Гликолид | 180 | 2 кг | 360 |
| Хлороформ | 170 | 1 кг | 170 |
| Хлорид натрия | 200 | 1 кг | 200 |
| Итого | | | 18033020 |

Согласно таблице 4.5 расход на материалы составляет $C_{\text{мат}}=14000000+4000000+30000+1450+700+360+140+170+200=18033020$ рублей.

4.2.2. Расчет заработной платы

4.2.2.1 Расчет основной заработной платы

Под основной заработной платой понимаем заработную плату руководителя и инженера-технолога. Размер основной заработной платы устанавливается, исходя из численности исполнителей, трудоемкости и средней

заработной платы за один рабочий день. Месячный оклад руководителя составляет 20000 руб., инженера-дипломника – 15000 руб.

Средняя заработная плата рассчитывается следующим образом:

$$\text{Дневная з/плата} = \text{Месячный оклад} / 20,83 \text{ день}, \quad (9)$$

Соответственно дневной оклад руководителя равен 960,2 руб., а инженера-технолога – 720,1 руб.

Расчеты затрат на основную заработную плату приведены в таблице 6. При расчете учитывалось, что в году 250 рабочих дней и, следовательно, в месяце 20,83 рабочий день, а затраты времени на выполнение работы по каждому исполнителю брались из таблицы 3. Коэффициент, учитывающий коэффициент по премиям $K_{пр}=40\%$, районный коэффициент $K_{рк}=30\%$ ($K = K_{пр} + K_{рк} = 1 + 0,4 + 0,3 = 1,7$);

Таблица 4.6 – Затраты на основную заработную плату

| Исполнители | Оклад | Среднедневная ставка, руб/день | Затраты времени, дни | Коэффициент | Фонд з/пл, руб. |
|-------------------|-------|--------------------------------|----------------------|-------------|-----------------|
| Руководитель | 20000 | 960,2 | 21 | 1,7 | 34 280 |
| Инженер-дипломник | 15000 | 720,1 | 83 | 1,7 | 101 608 |
| Итого | | | | | 135 888 |

Основная заработная плата $C_{осн}$ будет равна 135 888 руб.

4.2.2.2 Расчет дополнительной заработной платы

В этой статье рассчитывается дополнительная заработная плата работников за неотработанное время. Например, за очередной отпуск, учебный отпуск, компенсация за неиспользованный отпуск, выполнение государственных и общественных обязанностей и др.

Дополнительная заработная плата определяется как 10 % от основной зарплаты

$$C_{\text{доп.з/п}} = 0,1 C_{\text{осн}} \quad (10)$$

$$C_{\text{доп.з/п}} = 0,1 \cdot 135888 = 13588 \text{ руб}$$

Таким образом, затраты на заработную плату составляют:

$$C_{з/п} = C_{оснз/п} + C_{допз/п} \quad (11)$$

$$C_{з/п} = 135888 + 13588 = 169\,476 \text{ руб.}$$

4.2.3 Расчет отчислений от заработной платы

Затраты по этой статье составляют отчисления по единому социальному налогу (ЕСН).

Отчисления от заработной платы определяются по следующей формуле:

$$C_{соцф} = K_{соцф} \cdot (C_{осн} + C_{доп}), \quad (12)$$

где $K_{соцф}$ - коэффициент, учитывающий размер отчислений из заработной платы, он включает в себя:

1. отчисления в пенсионный фонд;
 2. на социальное страхование;
 3. на медицинское страхование,
- и составляет 26% от затрат на заработную плату.

$$C_{соцф} = 0,26 \cdot 169476 = 44063 \text{ руб.}$$

4.2.4 Расчет затрат на электроэнергию

Затраты на электроэнергию состоят из затрат на электроэнергию при работе оборудования во время разработки проекта, и из затрат на электроэнергию, потраченную на освещение.

Затраты на электроэнергию при работе оборудования для технологических целей рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E}_{об} = P_{об} \cdot C_э \cdot t_{об}, \quad (13)$$

где $\mathcal{E}_{об}$ – затраты на электроэнергию, потребляемую оборудованием, руб.;

$P_{об}$ – мощность, потребляемая оборудованием, кВт;

$C_э$ – тарифная цена за 1кВт·час, $C_э = 2,6$ руб.;

$t_{об}$ – время работы оборудования, час.

Мощность, потребляемая оборудованием, определяется по формуле:

$$P_{об} = P_{уст. об} \cdot K_c, \quad (14)$$

где $P_{об}$ – мощность, потребляемая оборудованием, кВт;

$P_{уст. об}$ – установленная мощность оборудования, кВт;

K_c – коэффициент спроса, зависит от количества загрузки групп электроприемников, для технологического оборудования малой мощности, $K_c = 1$.

Затраты на электроэнергию для технологических целей приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Затраты на электроэнергию для технологических целей

| Наименование оборудования | Время работы оборудования, час, $t_{об}$ | Потребляемая мощность, $P_{об}$, кВт | Затраты, $\mathcal{E}_{об}$, руб. |
|--|--|---------------------------------------|------------------------------------|
| Установка электронно-лучевой комплексной модификации поверхности | 5 | 25 | 325 |
| Блок управления | 5 | 1 | 13 |
| Персональный компьютер | 100 | 0,3 | 78 |
| Итого | | 416 | |

Мощность, потребляемая освещением, определяется по формуле:

$$P_{ос} = P_{уст. ос} \cdot K_c \cdot N_{св}, \quad (15)$$

где $P_{ос}$ – мощность, потребляемая освещением, кВт;

$P_{уст. ос}$ – установленная мощность светильников, $P_{уст. ос} = 0,04$ кВт;

K_c – коэффициент спроса, зависит от количества, загрузки, групп электроприемников, для внутреннего освещения, $K_c = 0,9$;

$N_{св}$ – количество светильников, $N_{св} = 4$ шт.;

$$P_{ос} = 0,04 \cdot 0,9 \cdot 4 = 0,144 \text{ кВт},$$

Время работы освещения $t_{ос}$ определяется по формуле:

$$t_{ос} = t_{сут} \cdot T, \quad (16)$$

где $t_{ос}$ – время работы освещения, час;

$t_{сут}$ – длительность работы освещения за смену, час;

T – время, затраченное на проведение работ, $T = 50$ дней.

$$t_{ос} = 6 \cdot 50 = 300 \text{ час}.$$

Общие затраты на электроэнергию определяются по формуле:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{об} + \mathcal{E}_{ос}, \quad (17)$$

где \mathcal{E} – затраты на электроэнергию, руб.;

$\mathcal{E}_{об}$ - затраты на электроэнергию, потребляемую оборудованием, руб.;

$\mathcal{E}_{ос}$ – затраты на электроэнергию, затраченную на освещение, руб.

$$\mathcal{E}_{ос} = 0,144 \cdot 2,6 \cdot 300 = 112,32 \text{ руб.}$$

$$\mathcal{E} = 416 + 112,32 = 528,32 \text{ руб.}$$

4.2.5 Расчет амортизационных расходов

В статье амортизационные отчисления от используемого оборудования рассчитывается амортизация за время выполнения работы для оборудования, которое имеется в наличии.

Амортизационные отчисления рассчитываются на время использования ИЭЛУ по формуле:

$$C_{ам} = \frac{N_A \cdot C_{об} \cdot t_{рм} \cdot n}{F_d}, \quad (18)$$

где N_A - годовая норма амортизации, $N_A = 25\%$;

$C_{об}$ - цена оборудования, $C_{об} = 5\,000\,000$ руб.;

F_d - действительный годовой фонд рабочего времени, $F_d = 1993$ часа;

$t_{рм}$ - время работы оборудования при создании образцов, $t_{рм} = 5$ часов.

n – число задействованных ИЭЛУ, $n = 1$.

$$C_{ам} = (0,25 \cdot 5\,000\,000 \cdot 5) / 1993 = 3\,136 \text{ рублей.}$$

4.2.6 Расчет прочих расходов

В статье «прочие расходы» отражены расходы на разработку технологии, которые не учтены в предыдущих статьях.

Прочие расходы составляют 5-20% от единовременных затрат на выполнение программного продукта и проводятся по формуле:

$$C_{пр} = (C_{з/п} + C_{мат} + C_{соцф} + \mathcal{E} + C_{ам}) \cdot 0,05 \quad (19)$$

$$C_{пр} = (5\,002\,880 + 169\,476 + 44\,063 + 528 + 3\,136) \cdot 0,05 = 261\,373 \text{ руб.}$$

4.2.7 Расчет общей себестоимости разработки

Проведя расчет сметы затрат на разработку, можно определить общую стоимость разработки проекта.

Таблица 4.8 – Смета затрат на разработку проекта

| № | Статья затрат | Условное обозначение | Сумма, руб. |
|-------|---------------------------------|----------------------|-------------|
| 1 | Материалы и покупные изделия | $C_{\text{мат}}$ | 18033020 |
| 2 | Основная заработная плата | $C_{\text{оснз/п}}$ | 135 888 |
| 3 | Дополнительная заработная плата | $C_{\text{допз/п}}$ | 13 588 |
| 4 | Отчисления в социальные фонды | $C_{\text{соцф}}$ | 44063 |
| 5 | Расходы на электроэнергию | Э | 528 |
| 6 | Амортизационные расходы | $C_{\text{ам}}$ | 3136 |
| 7 | Прочие расходы | $C_{\text{проч}}$ | 261373 |
| Итого | | | 18491596 |

Таким образом, расходы на данную разработку составляют 18491596 рублей.

4.3 Эффективность работы

4.3.1 Оценка научно-технического уровня НИР

Важнейшим результатом проведения НИР является его научно-технический уровень, который характеризует, в какой мере выполнены работы и обеспечивается ли научно-технический прогресс в данной области. В последнее время для оценки научной ценности, технической значимости и эффективности, планируемых и выполняемых НИР, получил распространение метод балльных оценок. Балльная оценка заключается в том, что каждому фактору по принятой шкале присваивается определенное количество баллов. Обобщенную оценку проводят по сумме баллов по всем показателям или рассчитывают по формуле. На этой основе делается вывод о целесообразности НИР. Сущность метода заключается в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент ее научно-технического уровня по формуле:

$$H_T = \sum_{i=1}^3 R_i \cdot n_i, \quad (20)$$

где H_T — показатель научно-технического уровня, определенный по трем признакам;

R_i — весовой коэффициент i -го признака научно-технического эффекта;

n_i — количественная оценка i -го признака научно-технического эффекта,

в баллах (таблица 4.9, Таблица 4.10).

Таблица 4.9 – Весовые коэффициенты признаков НТУ

| Признак НТУ | Примерное значение весового коэффициента |
|---------------------------|--|
| 1. Уровень новизны | 0,5 |
| 2. Теоретический уровень | 0,3 |
| 3. Возможность реализации | 0,2 |

Таблица 4.10 – Баллы для оценки уровня новизны

| Уровень новизны | Характеристика уровня новизны | Баллы |
|----------------------|---|-------|
| Принципиально новая | Новое направление в науке и технике, новые факты и закономерности, новая теория, вещество, способ | 8-10 |
| Новая | По-новому объясняются те же факты, закономерности, новые понятия, дополняют ранее полученные результаты | 5-7 |
| Относительно новая | Систематизируются, обобщаются имеющиеся сведения, новые связи между известными факторами | 2-4 |
| Не обладает новизной | Результат, который ранее был известен | 0 |

Таблица 4.11 – Баллы значимости теоретических уровней

| Теоретический уровень полученных результатов | Баллы |
|---|-------|
| 1. Установка закона, разработка новой теории | 10 |
| 2. Глубокая разработка проблемы, многоспектральный анализ, взаимодействия между факторами с наличием объяснений | 8 |
| 3. Разработка способа (алгоритм, программа и т. д.) | 6 |
| 4. Элементарный анализ связей между фактами (наличие гипотезы, объяснения версии, практических рекомендаций) | 2 |
| 5. Описание отдельных элементарных факторов, изложение наблюдений, опыта, результатов измерений | 0,5 |

Таблица 4.12 – Возможность реализации научных, теоретических результатов по времени и масштабам

| Время реализации | Баллы |
|--------------------------------|-------|
| В течение первых лет | 10 |
| От 5 до 10 лет | 4 |
| Свыше 10 лет | 2 |
| Масштабы реализации | |
| Одно или несколько предприятий | 2 |
| Отрасль | 4 |
| Народное хозяйство | 10 |

Примечание: баллы по параметрам времени и масштабам реализации при расчете складываются.

Результаты оценок признаков отображены в Таблица 4.13.

Таблица 4.13 – Количественная оценка признаков НИОКР

| Признак научно-технического эффекта НИР | Характеристика признака НИОКР | K_i | Π_i |
|---|---|-------|---------|
| 1. Уровень новизны | По-новому объясняются те же факты, закономерности, новые понятия, дополняют ранее полученные результаты | 0,5 | 6 |
| 2. Теоретический уровень | Разработка способа (алгоритм, программа мероприятий, устройство, вещество и т.п.) | 0,3 | 6 |
| 3. Возможность реализации | Время реализации в течение первых лет | 0,2 | 10 |
| 4. Масштабы реализации | Одно или несколько предприятий | 0,2 | 2 |

Используя исходные данные по основным признакам научно-технической эффективности НИОКР, определяем показатель научно-технического уровня:

$$H_m = 0.5 \cdot 6 + 0.3 \cdot 6 + 0.2 \cdot (10 + 2) = 7.2$$

Таблица 4.14 – Оценка уровня научно-технического эффекта

| Уровень НТЭ | Показатель НТЭ |
|----------------------|----------------|
| Низкий | 1 - 4 |
| Средний | 4 - 7 |
| Сравнительно высокий | 7 - 10 |
| Высокий | 10 - 13 |

Таким образом, разработанная технология импульсной электронно-лучевой обработки материалов имеет сравнительно высокий уровень НТУ, равный 7,2.

Таблица 4.15 – Сводная таблица оценки научно-технического уровня НИР

| Фактор НТУ | Значимость | Уровень фактора | Выбранный балл | Обоснование выбранного балла |
|--------------------------------|------------|----------------------|----------------|----------------------------------|
| Новизна полученных результатов | 0,5 | Новая | 6 | Реализация метода новым способом |
| Теоретический уровень | 0,3 | Разработка способа | 6 | Реализация программного блока |
| Возможность реализации | 0,2 | В течение первых лет | 10 | Быстрое нахождение применения |

4.3.2 Оценка эффективности метода

В основе определения эффективности лежит сопоставление используемого метода импульсной электронно-лучевой модификации поверхности металлов и сплавов и других существующих методов поверхностной обработки материалов (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Оценка методов поверхностного упрочнения поверхности

| Характеристики | Ионно-плазменная обработка | Химико-термическая обработка | Механическая обработка |
|---|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Универсальность метода по отношению к множеству всех возможных способов обработки поверхности | Универсален | Отсутствие универсальности | Отсутствие универсальности |
| Скорость обработки | Быстрый | Средний | Быстрый |
| Количество возможных применений метода | Около 15 | Около 5 | Около 5 |
| Сложность реализации метода | Сложный | Простой | Простой |

Исходя из выше изложенных данных, можно сделать вывод, что метод ионно-плазменной модификации поверхности материалов является наиболее эффективным и простым для реализации. Этот метод требует сложного оборудования, однако этот метод универсален по отношению к множеству всех возможных способов обработки поверхности, имеет наибольшее число областей применения, а, следовательно, наиболее эффективен.

В целом, по главе можно сделать следующие выводы:

1. Рассчитана длительность этапов проектирования и построен график.

2. Рассчитана смета затрат на разработку проекта. Расходы на данную разработку составляют 18491596 рублей.
3. Получена оценка научно-технического уровня разработки. Научно-технический уровень данной разработки соответствует сравнительно высокому уровню.
4. Получены показатели эффективности разработки, доказывающие целесообразность данной разработки.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

| | | | |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| Группа 4БМ6Б | ФИО Лапуть Олеся | | |
| Инженерная школа | Новых производственных технологий | Отделение | Материаловедения |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | Материаловедение и технологии материалов |

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

| | |
|--|---|
| <p><i>Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения)</i></p> <p><i>опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) негативно воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу)</i></p> <p><i>чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)</i></p> | <p><i>Научно-исследовательская работа проводилась в лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН. В рабочей зоне размещается экспериментальная установка, оснащенная источником ионов MEVVA-5.Ru, генератор плазмы, химический шкаф, вытяжной шкаф, персональный компьютер, наноинденатор, инфракрасный спектрометр, атомно-силовой микроскоп, тераомметр, сканирующий электронный микроскоп, рентгеновский дифрактометр, ручной гидравлический пресс. В качестве вредных факторов на рабочем месте рассмотрены: освещенность, шум, состояние воздушной среды, планировка помещения, размещение мебели и эстетическое оформление интерьера. В качестве опасных факторов на рабочем месте рассмотрены: электробезопасность и пожаровзрывобезопасность.</i></p> |
| <p><i>Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</i></p> | <p>ГОСТ 12.0.003-74 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 СНиП 23-05-2010 ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ СП 60.13330.2012 ГОСТ 12.1 009-76 ГОСТ 12.1.013-78 ГОСТ 12.1.038-82 ГОСТ 12.2.061-81 ССБТ ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ ГОСТ 17.2.3.02-78</p> |
| Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке: | |
| <p><i>Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i></p> <p><i>физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</i></p> <p><i>действие фактора на организм человека;</i></p> <p><i>приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</i></p> <p><i>предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)</i></p> | <p><i>Установка находится в помещении с нормальным уровнем освещения (люминесцентные лампы с суммарным уровнем освещенности не ниже 300 люкс в соответствии со СНиП 23-05-2010). В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.003-83 воздействие шума не превышает допустимых норм. Уровень вибраций снижен до допустимого минимума (установка находится на виброизоляционной подставке с резиновыми ножками).</i></p> |
| <p><i>Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности механические опасности (источники, средства защиты;</i></p> | <p><i>При выполнении работ на инно-плазменных установках возможно короткое замыкание электропроводок. В связи с этим в электрическую цепь установлены</i></p> |

| | |
|--|--|
| <p>термические опасности (источники, средства защиты);</p> <p>электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</p> <p>пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)</p> | <p>автоматические выключатели, имеющие все необходимые механизмы для разрыва цепи (электромагнитный, тепловой и др. расцепители), а также в помещении имеется углекислотный огнетушитель. Вся электрическая цепь помещения оснащена заземлительным контуром, выполненным в соответствии с ГОСТ 12.1.013-78.</p> |
| <p>Охрана окружающей среды:</p> <p>защита селитебной зоны</p> <p>анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</p> <p>анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</p> <p>анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</p> <p>разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</p> | <p>Отходы производства хлороформа обезвреживают и утилизируют: нейтрализующий раствор отпаривают сливают в канализацию. Лабораторные вытяжные шкафы, оснащены специальными защитными фильтрами, которые в свою очередь, минимизируют выбросы опасных веществ в атмосферу. Установка MEVVA-5.Ru и генератор плазмы не несут опасных или вредных воздействий на окружающую среду (атмосферу, гидросферу, литосферу).</p> |
| <p>Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <p>перечень возможных ЧС на объекте;</p> <p>выбор наиболее типичной ЧС;</p> <p>разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</p> <p>разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;</p> <p>разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий</p> | <p>При работе в лаборатории ИСЭ СО РАН наиболее вероятно возникновение ЧС техногенного характера. Наиболее типичные ЧС для лаборатории являются пожары. В целях предотвращения возгорания необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электрооборудованием.</p> <p>Предусмотренные средства пожаротушения (согласно требованиям противопожарной безопасности СНиП 2.01.02-85): огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5, пожарный кран с рукавом и песком (в коридоре). Кроме того, каждое помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации.</p> |
| <p>Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <p>специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны</p> | <p>С целью ослабить влияние вредных производственных факторов на рабочем месте исследователя в лаборатории находятся аптечка, инструкция по работе с химическими веществами и оборудованием, а в коридоре находится план эвакуации. При поступлении на рабочее место каждого сотрудника инструктируют по технике безопасности, а также незамедлительно фиксируют тот факт, что сотрудник прошел инструктаж и подтверждает это подписью в соответствующем журнале.</p> |
| <p>Перечень графического материала:</p> | |
| <p>При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)</p> | <p>План эвакуации из рабочей зоны при пожаре</p> |

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|----------------|------------------------|---------|------|
| Ассистент | Раденков Т. А. | | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| 4БМ6Б | Лапуть Олеся | | |

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

5.1 Профессиональная социальная безопасность организации при ионной имплантации и плазменной обработке для полимерных и композиционных материалов

Социальная или корпоративная социальная ответственность – ответственность перед людьми и данными им обещаниями, когда организация учитывает интересы коллектива и общества, возлагая на себя ответственность за влияние их деятельности на заказчиков, поставщиков, работников, акционеров (ICCSR 26000:2011 «Социальная ответственность организации»). В настоящей работе проводится исследование модификации поверхности полилактида (ПЛ), гидроксиапатита (ГА) и композитов на их основе. Выбор материалов обусловлен перспективой их использования в медицинских целях благодаря его нетоксичным биоразлагаемым, биосовместимым, термопластичным свойствам. Ионно-плазменные технологии являются одними из основных и наиболее перспективных методов модификации поверхности материалов, которые приобретают новые свойства. В поверхностных слоях в процессе модифицирования происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить структуру и свойства поверхности материалов.

Работа выполнялась в лаборатории плазменных источников института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН).

Общая площадь помещения, в котором находилось рабочее место студента составила 40 м². При исследовании, применялся ряд методов для подготовки, испытаний и изучений образцов полимерных и композиционных материалов, поэтому рабочая зона достаточно обширная. Она включает в себя:

– кабинет с универсальным экспериментальным стендом, оснащенный источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-II;

- кабинет с генератором плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления;
- основное место работника с ПК для обработки данных, описания результатов, написания отчетов, статей и тезисов;
- кабинет с установленной вытяжкой для подготовки образцов;
- кабинет с химическим шкафом с кислотами и реактивами и пр.;
- кабинет(ы) с установками: наноиндентор, инфракрасный спектрометр (ИК-спектрометр), атомно-силовой микроскоп (АСМ), тераомметр, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), рентгеновский дифрактометр.

Вредные и опасные факторы работы при выполнении научно – исследовательской работы на рабочем месте в лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН, а также нормативные документы представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы при выполнении научно - исследовательской работы по изучению ионно-плазменного воздействия на полимерные и композиционные материалы.

| Наименование видов работ | Факторы (ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ с измен. 1999г.) | | Нормативные документы |
|---|--|--|--|
| | Вредные | Опасные | |
| Научно-исследовательская работа в лаборатории: 1) пробоподготовка образцов ПЛ: получить раствор, осадить, просушить при комнатной температуре, сформировать таблетки; 2) пробоподготовка образцов ГА: получить раствор, СВЧ-обработка, просушить при комнатной температуре, сформировать таблетки, отжечь при температуре 800°С; 3) пробоподготовка ПЛ/ГА 80/20 и 60/40: получить раствор ПЛ+ГА в нужном соотношении, УЗ-обработка, осадить, просушить при | 1. Освещенность; 2. Шум; 3. Состояние воздушной среды; 4. Вибрация. | 1. Электрический ток; 2. Пожаровзрывоопасность. | ГОСТ 12.0.003-74 [62] СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [63] СНиП 23-05-2010 [64] ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ [65] СП 60.13330.2012 [66] ГОСТ 12.1 009-76 [67] ГОСТ 12.1.038-82 [68] ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ [69]. |

| | | | |
|---|--|--|--|
| комнатной температуре, сформировать таблетки; 4) работа с установками для механических испытаний; 5) работа за персональным компьютером: обработка данных, написание отчетов, статей и тезисов. | | | |
|---|--|--|--|

5.1.1 Анализ вредных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН, обоснование мероприятий по их устранению

Научно–исследовательская работа выполнялась за персональным компьютером, а также проводились испытания в лаборатории на установках. При выполнении работ, необходимо было учитывать возможность появления вредных факторов, которые могли привести к различным заболеваниям. Начальник лаборатории несет ответственность за общее состояние охраны труда, техники безопасности и промышленной санитарии в лабораториях. При выполнении работ по определенным тематикам (более узким) ответственность за безопасность несут руководители подразделений.

С целью ослабить влияния вредных производственных факторов на рабочем месте исследователя в лаборатории находятся аптечка, инструкция по работе с химическими веществами и оборудованием, а в коридоре находится план эвакуации. При поступлении на рабочее место каждого сотрудника инструктируют по технике безопасности, а также незамедлительно фиксируют тот факт, что сотрудник прошел инструктаж и подтверждает это подписью в соответствующем журнале.

1. Каждый сотрудник обязан ознакомится с правилами оказания первой помощи в ситуациях, возникающих при поражении электрическим током и отравлении химическими веществами и реагентами. В помещении лаборатории находится аптечка первой помощи со всеми необходимыми для этого медикаментами.

2. На стене в помещении обязательно должна вывешиваться инструкция по технике безопасности в чрезвычайных ситуациях и план эвакуации сотрудников при возникновении пожара.

На производительность труда научного сотрудника, находящегося на рабочем месте, влияют следующие вредные производственные факторы (О и В ПФ ГОСТ 12.0.003-74):

1. *Освещенность*. Оценка освещенности рабочей зоны проводится в соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Нормы естественного освещения установлены с учетом обязательной регулярной очистки стекол световых проемов не реже двух раз в год (для помещений с незначительным выделением пыли, дыма и копоти). Солнечный свет оказывает благоприятное воздействие на организм человека и необходимо максимально продолжительно использовать естественное освещение на рабочем месте.

В соответствии с характером выполняемых работ, освещенность рабочего места инженера-исследователя по СНиП 23-05-2010 должна быть не менее 200 лк, значение для общей освещенности; Не менее 300 лк для комбинированного освещения. В лаборатории ИСЭ СО РАН, освещенность рабочего места находится в пределах нормы (люминесцентные лампы с суммарным уровнем освещенности не ниже 300 люкс в соответствии со СНиП 23-05-2010).

2. *Шум*. Неблагоприятно воздействует на организм человека и на нервную систему один из наиболее распространенных факторов внешней среды – шум в рабочей зоне. Источниками высокого уровня шума могут являться: универсальный экспериментальный станок MEVVA-5.Ru, генератор плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления, печатающий принтер, работающая вентиляция и т.п. При этом у инженера-исследователя происходит ослабление внимания и ухудшение памяти. Все эти факторы в совокупности приводят к снижению производительности труда, а также увеличению количества ошибок при работе. В качестве источников производственного шума

на рабочем месте могут выступать печатающие принтеры, двигатели работающей вытяжной вентиляции и вентиляторы, охлаждающие приборы и т. п.

Оценка уровня шума проводится в соответствии с требованиями по ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Понижению уровня шума, возникающего на рабочем месте, как внутренними источниками, так и шума, проникающего извне, осуществляется с использованием методов: уменьшение шума в источнике, рациональной планировкой помещения, акустической обработкой помещений и установкой звукопоглощающих и звукоизолирующих элементов в стенах зданий и сооружений; уменьшением шума на пути его распространения. В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.003-83 для удовлетворительной работы допускается уровень звукового давления <99 дБ (для частоты 63Гц) и <74 дБ (для 8 кГц). В лаборатории ИСЭ СО РАН воздействие шума не превышает допустимых норм.

3. *Состояние воздушной среды.* В соответствии с СП 60.13330.2012 в помещении на рабочем месте должен быть организован воздухообмен с помощью вентиляции. С целью обеспечения необходимого воздухообмена в помещении требуется обеспечить технические и санитарно-гигиенические требования:

1. Объем вытяжки в помещении должен соответствовать общему объему притока воздуха;
2. Приточная и вытяжная вентиляции должна иметь правильное размещение в помещении.

Согласно СП 60.13330.2012 объем производственных помещений должен обеспечивать одному работающему исследователю не менее 15 м свободного пространства и не менее 4,5 м² площади. Оценивание метеорологических условий основных и производственных помещений проводят с помощью измерения температуры, влажности, скорости движения воздуха, интенсивности теплового излучения.

Согласно СанПиН 2.2.4.548-96 нормы рекомендуют оптимальные и допустимые величины температуры, влажности и скорости движения воздуха для рабочей зоны помещений с учетом избытка явного тепла, тяжести выполняемой работы и сезонов года. При обеспечении допустимых показателей микроклимата температура внутренних поверхностей конструкций, ограждающих рабочую зону (стен, потолка, пола) не должна превышать предел допустимых величин температуры воздуха.

Интенсивность теплового облучения работающих от нагретых поверхностей оборудования, осветительных приборов не превышает 70 Вт/м при величине облучения поверхности от 25% до 50% на постоянных рабочих местах. Условия работы в лабораториях ИСЭ СО РАН соответствуют требуемым нормативам и стандартам.

4. *Вибрация.* При систематическом воздействии на человека общей вибрации могут возникнуть стойкие нарушения опорно-двигательного аппарата, нервной системы, приводящее к изменению в сердечно-сосудистой системе, вестибулярном аппарате, к нарушению обмена веществ. Такие воздействия проявляются в виде головных болей, головокружений, плохого сна, утомления и пониженной работоспособности и др. Длительное воздействие вибрации может привести к развитию вибрационной болезни, сопровождаемой стойкими патологическими нарушениями в организме инженера-исследователя. Успешное лечение вибрационной болезни возможно только на ранних стадиях развития. Тяжелые формы заболевания, как правило, ведут к частичной или полной потере трудоспособности.

Оценка уровня вибрации проводится в соответствии с требованиями по ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ. При превышении вибрации на рабочем месте установленного уровня вводится ограничение времени ее воздействия. При превышении ПДУ до 3 дБ длительность воздействия ограничивается 120-160 мин., до 6 дБ - 60-80 мин., до 9 дБ - 30-40 мин., до 12 дБ - 15-40 мин. При превышении более 12 дБ запрещается проводить работы и применять

оборудование, генерирующее такую вибрацию. В лаборатории ИСЭ СО РАН уровень вибраций снижен до допустимого минимума (установка находится на виброизоляционной подставке с резиновыми ножками).

5.1.2 Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

Одним из производственных факторов, представляющих собой опасность на рабочем месте инженера-исследователя, является возникновение пожароопасных ситуаций. Причинами пожара возникают в большинстве случаев от халатного отношения к хранению воспламеняющихся веществ, несоблюдение правил эксплуатации и обслуживания электрического оборудования. Поэтому все воспламеняющиеся материалы необходимо хранить в отдельной металлической таре с крышкой и в специально отведенном месте, а электрооборудование проходить аттестацию и контроль. Во избежание пожаров необходимо выполнять все противопожарные мероприятия, курить следует только в отведенных местах, легковоспламеняющимися жидкостями в месте, отведенные для хранения огнеопасных материалов. После работы нужно проверять выключение электрорубильников, электроприборов и осветительных точек (за исключением дежурных электроламп) и проверять, нет ли других причин, которые могут вызвать пожар.

Зануление электрооборудования произведено медным проводом сечением 1,5 мм, покрытым изоляционным слоем лака для защиты от окисления. Эта мера более эффективна, чем заземление, поскольку в критическом случае ток короткого замыкания при занулении больше, чем при заземлении, следствием чего является более быстрое срабатывание предохранительных устройств.

Согласно ГОСТ 12.1.038-82, предельно допустимые уровни напряжения прикосновения и токов, воздействию которых человек может подвергаться в процессе работы с электрооборудованием, составляют для установок в

нормативном режиме: для постоянного тока - не более 0,8 В и 1 мА соответственно, для переменного тока (частота 50 Гц) - не более 2,0 В и 0,3 мА.

По условиям электробезопасности, установки, используемые при выполнении дипломной работы, относятся к категории установок, работающих с напряжением до 1000 В. Устройства, относятся к 1 классу, так как имеет рабочую изоляцию и место для заземления. В системе, в соответствии с ГОСТ 12.1 009-76, применяется рабочая изоляция.

5.2 Экологическая безопасность

В научно-исследовательской работе при синтезе полимерных и композиционных материалов, в качестве растворителя использовали хлороформ. Хлороформ представляет опасность для окружающей среды: загрязняет атмосферный воздух и водоемы. Оказывает токсическое действие на обитателей водоемов, некоторых насекомых и почвенных беспозвоночных. Защита окружающей среды должна быть обеспечена соблюдением требований технологического регламента, правил перевозки и хранения. С целью охраны атмосферного воздуха от загрязнения выбросами вредных веществ должен быть организован контроль за содержанием предельно допустимых выбросов. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ - по ГОСТ 17.2.3.02 [70]. Отходы производства хлороформа обезвреживают и утилизируют: нейтрализующий раствор отпаривают от растворенных хлорметанов и сливают в канализацию, серную кислоту после очистки используют в производстве минеральных удобрений.

При получении материалов используются лабораторные вытяжные шкафы, которые в свою очередь оснащены специальными защитными фильтрами. Испарения из рабочего пространства эффективно удаляются вытяжной вентиляционной системой, а фильтры минимизируют выбросы опасных веществ из рабочего пространства лабораторного вытяжного шкафа в атмосферу.

Установка MEVVA-II.Ru и генератор плазмы не несут опасных или вредных воздействий на окружающую среду (атмосферу, гидросферу, литосферу).

В охране окружающей среды важную роль играют службы контроля качества окружающей среды, призванные проводить систематизированные наблюдения за состоянием атмосферы, воды и почв для получения фактических уровней загрязнения окружающей среды.

5.3 Меры по технике безопасности на рабочем месте

Настоящая инструкция распространяется на всех лиц, выполняющих работы с установками и приборами, в том числе инженера-исследователя.

1. К работе с электроустановками допускаются лица, имеющие третью либо четвертую группы допуска, устанавливаемые квалификационной комиссией.
2. Лица, не имеющие непосредственного отношения к обслуживанию электроустановок, к работе с ними не допускаются.
3. Все питающие части должны быть заземлены. Сопротивление заземления должно не превышать 4 Ом.
4. Перекоммутацию кабелей, соединяющих периферийные устройства с ЭВМ, а также установку плат дополнительных устройств (модемов, портов ввода-вывода и т.д.) в слоты шины расширения компьютера необходимо осуществлять только при отключенном питании.
5. При замене (установке) плат расширения необходимо пользоваться браслетом заземления, либо перед осуществлением этой операции избавиться от накопленного на теле статического заряда посредством прикосновения к зануленной части компьютера, в противном случае возможно повреждение чувствительных к статике микроэлементов ЭВМ.
6. При приближении грозы необходимо оперативно закончить работу на компьютере и отключить его от сети во избежание повреждения

последовательного порта и исключения сбоев при возможных скачках напряжения в сети, характерных в подобных случаях.

Меры по оказанию первой помощи, пораженному электрическим током.

Меры первой помощи зависят от состояния, в котором находится пострадавший после освобождения его от электрического тока. Для определения этого состояния необходимо немедленно произвести следующие мероприятия:

1. Уложить пострадавшего на спину на твердую поверхность.
2. Проверить наличие у пострадавшего дыхания (определяется по подъему грудной клетки или каким-либо другим способом).
3. Проверить наличие у пострадавшего пульса на лучевой артерии у запястья или на сонной артерии, на переднебоковой поверхности шеи.
4. Выяснить состояние зрачка (узкий или широкий); широкий зрачок указывает на резкое ухудшение кровоснабжения мозга.
5. При признаках остановки сердца или отсутствии дыхания произвести непрямой массаж сердца и искусственное дыхание.

Во всех случаях поражения электрическим током вызов врача является обязательным независимо от состояния пострадавшего.

5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований и которые может инициировать объект исследования

При работе в лаборатории ИСЭ СО РАН наиболее вероятно возникновение чрезвычайных ситуаций (ЧС) техногенного характера.

При возникновении чрезвычайной ситуации как техногенного, так и природного характера, в ИСЭ СО РАН предусмотрен комплекс мероприятий:

- рассредоточение и эвакуация;
- укрытие людей в защитных сооружениях;
- обеспечение индивидуальными средствами защиты;

— организация медицинской помощи пострадавшим.

При ЧС особенно значение имеет срок эвакуации людей за пределы зон возможного поражения или разрушений. В наиболее короткие сроки эвакуацию можно провести комбинированным способом, который заключается в том, что при его применении массовый вывод населения пешим порядком сочетается с вывозом некоторых категорий населения всеми видами имеющегося транспорта. Рассредоточение и эвакуация населения комбинированным способом осуществляется по территориально-производственному принципу. Это значит, что вывод населения организуется через предприятия, учреждения, учебные заведения и домоуправление по месту жительства.

Ведение спасательных работ в районах производственных аварий различаются в зависимости от размеров и опасности аварий и катастроф. Работы надо начинать немедленно, чтобы не дать возможности аварии разрастись до катастрофических размеров. Важно обеспечить общественный порядок, что даст возможность свободному прибытию формирований гражданской обороны (ГО) к месту аварий. Формирования охраны общественного порядка должны приступить к работе в первую очередь.

Аварийно технические формирования немедленно должны отключить еще не поврежденные энергетические и коммунально-технические сети для локализации аварии. Спасательные формирования ГО должны как можно быстрее приступить к работам по спасению людей, действуя совместно с формированиями ГО медицинской службы.

5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

Неотъемлемой частью комплекса защитных мероприятий на рабочем месте являются мероприятия, направленные на обеспечение противопожарной безопасности. В условиях лаборатории ИСЭ СО РАН источником возгорания может оказаться неисправность и неправильная эксплуатация

электроустановок, и как следствие возникновение ЧС. Существует 5 категорий (А, Б, В, Г и Д) пожаровзрывоопасности.

Помещение лаборатории ИСЭ СО РАН можно отнести к В - категории по пожаро-взрывоопасности. На рисунке 5.1 представлен план эвакуации из лаборатории ИСЭ СО РАН при возникновении пожара.



Рисунок 5.1 – План эвакуации из лаборатории ИСЭ СО РАН

Предусмотренные средства пожаротушения (согласно требованиям противопожарной безопасности, СНиП 2.01.02-85): огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5, пожарный кран с рукавом и ящик с песком (в коридоре). Кроме того, каждое помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации.

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

За состоянием безопасности труда установлены строгие государственный, ведомственный и общественный надзор и контроль. Государственный надзор осуществляют государственные органы и инспекции, которые в своей деятельности не зависят от администрации контролируемых предприятий. Контроль за состоянием условий труда на предприятиях осуществляют специально созданные службы охраны труда совместно с

комитетом профсоюзов. Контроль за состоянием условий труда заключается в проверке состояния производственных условий для работающих, выявлении отклонений от требований безопасности, законодательства о труде, правил и норм охраны труда, постановлений, директивных документов, а также проверке выполнения службами своих обязанностей в области охраны труда. Этот контроль осуществляют должностные лица и специалисты, утвержденные приказом по административному подразделению. Ответственность за безопасность труда в целом по предприятию несут директор и главный инженер.

Ведомственные службы охраны труда совместно с комитетами профсоюзов разрабатывают инструкции по безопасности труда для различных профессий с учетом специфики работы, а также проводят инструктажи и обучение всех работающих правилам безопасной работы. Различают следующие виды инструктажа: вводный, первичный на рабочем месте, повторный внеплановый и текущий. В ИСЭ СО РАН г. Томска имеются профсоюзные организации, которые обеспечивают контроль за состоянием условий труда. На рабочих местах, при поступлении на работу, а также в процессе труда своевременно проводятся все виды инструктажей, как первичных, текущих и повторных, так и внеплановых. Результаты всех видов инструктажа заносят в специальные журналы. Также следует отметить, что за нарушение всех видов законодательства по безопасности жизнедеятельности предусматриваются дисциплинарные, административные, уголовные и материальные виды ответственности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен комплекс исследований по влиянию имплантации ионов серебра и углерода с экспозиционной дозой облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плазменной обработки, варьируя длительности импульса, на свойства полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе с массовым соотношением компонентов 80/20, 70/30 и 60/40. Показано, что поверхностная модификация влияет на изменения энергетического состояния поверхности материала.

На основе анализа полученных данных в работе можно сделать следующие выводы:

1) По данным ИК-спектроскопии как после ионной имплантации, так и после плазменного воздействия на полилактид, в спектрах наблюдаются его характерные полосы (-CH₃, -CH, -C=O, -C-O-C-). В ИК-спектрах ГА наблюдаются характерные для него линии, соответствующие валентным колебаниям ортофосфорных групп PO₄³⁻. При этом, после имплантации уменьшается интенсивность линий -P-O, следовательно, уменьшается количество кислородных связей. После ионной имплантации в композиты ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 снижается общая интенсивность линий на спектрах, при этом при внедрении ионов серебра в оба типа композитов происходит увеличение количества -CH₃, -CH и -C-O-C групп примерно в 1,5 раза, а при облучении углеродом количество этих связей уменьшается в 1,2 раза. На ИК спектрах ПЛ/ГА 70/30 после облучения наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения -C=O, что свидетельствует о процессах окисления происходящих в поверхностных слоях. Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов.

2) По данным РФЭ-спектроскопии, после имплантации ионов Ag в ПЛ смещений или появления новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами

материала в процессе ионной имплантации. В спектре C_{1s} соотношение связей также претерпевает изменения после имплантации: площадь полосы $-C=O$ увеличивается в 1,6 раз, что связано с процессами окисления в условиях ионной имплантации. Также, обработка ионами серебра поверхности ГА влечет за собой уменьшение количества связей $P_{2p3/2}$ и $Ca_{2p3/2}$ в 2,43 и 2,26 раза, соответственно, однако число $P_{2p1/2}$ и $Ca_{2p1/2}$ связей увеличивается в 1,4 и 2 раза, соответственно. В композитах ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 после имплантации серебра с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² происходит уменьшение количества связей $O-C=O$ (в 2,76 и 1,83 раза, соответственно), однако число $-CH$ связей уменьшается в 1,43 раза для композита 80/20 и остается на том же уровне для 60/40, при этом число $-CH_3$ метильных групп изменяется одинаково для обоих материалов – увеличивается в 1,5 раза. Энергия связи электронов 3d-уровня Ag соответствует состоянию Ag0. Очевидно, что имплантированное серебро не образует новых связей со структурными единицами матрицы и находится в металлическом состоянии в виде нанокластеров. После имплантации углерода увеличивается количество метильных связей (в 1,66 и 1,35 раз для 80/20 и 60/40, соответственно), число $-CH$ связей остается практически неизменным и число $O-C=O$ связей уменьшается вдвое. Стоит отметить, что соотношения энергий связи фосфора и кальция отличаются для двух типов композитов.

3) Установлено, что имплантация ионов серебра и углерода и плазменная обработка приводит к снижению степени кристалличности полилактида. Ионная имплантация не оказывает существенного влияния на положение и форму дифракционных максимумов в ГА. Однако имплантация ионов углерода с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² приводит к повышению кристалличности материала до 100 %. На дифрактограммах композитов ПЛ/ГА 80/20, 60/40 и 70/30 присутствуют рефлексы, характерные, как для полилактида, так и для ГА. Имплантация серебра и углерода в композиты ПЛ/ГА 80/20, 60/40 и плазменная обработка композита ПЛ/ГА 70/30 приводит к повышению степени кристалличности материала. При этом появления новых рефлексов и смещения

дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов после ионной имплантации.

4) Обработка ионными пучками и плазменное воздействие способствует изменению смачиваемости поверхности полимерных и композиционных материалов, как полярными (вода, этиленгликоль), так и дисперсионной жидкостями (глицерин). После внедрения ионов серебра и углерода в полилактид, наблюдается линейная тенденция к росту угла смачивания с увеличением дозы облучения, следовательно, материал после ионной имплантации приобретает гидрофобные свойства, в то время как после обработки низкотемпературной плазмой, смачиваемость образцов ПЛ повышается при контакте со всеми жидкостями. Удалось проследить устойчивую тенденцию к увеличению краевого угла при смачивании гидроксиапатита водой после ионной имплантации с увеличением дозы облучения. Краевой угол растет с 47° до 65° при внедрении ионов углерода и до 86° при облучении серебром. При смачивании глицерином значения краевого угла для облученных образцов ГА незначительно отличаются от исходного. При смачивании образцов ГА этиленгликолем наблюдается линейная тенденция к уменьшению краевого угла с увеличением дозы облучения с 65° до 37° . После имплантации ионов серебра и углерода композитных материалов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40, наблюдается повышение краевого угла при смачивании всеми тремя жидкостями. В то время, как после плазменной обработки образца ПЛ/ГА 70/30 наблюдается повышение значений краевого угла смачивания, следовательно, материал приобретает гидрофильные свойства.

5) При внедрении ионов серебра и углерода происходит снижение общей поверхностной энергии для всех материалов: ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20 и 60/40, за счет уменьшения полярной составляющей. Напротив, после плазменного воздействия наблюдается увеличение поверхностной энергии, за счет увеличения полярной составляющей для ПЛ и ПЛ/ГА 70/30. Увеличение

поверхностной энергии свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материалов.

6) По данным атомно-силовой микроскопии после ионной имплантации наблюдается значительное повышение шероховатости образцов, что связано с изменением топографии поверхности (по данным СЭМ). Увеличение шероховатости может способствовать повышению адсорбции клеток на поверхности исследуемых образцов.

7) Установлено, что микротвердость образцов ПЛ, облученных ионами серебра и углерода, уменьшается приблизительно в 1,3 раза по сравнению с микротвердостью исходного образца, в то время, как после обработки плазмой значения микротвердости меняются незначительно. Облучение ионами углерода и серебра и низкотемпературной плазмой приводит к существенному снижению микротвердости композитов ПЛ/ГА 80/20, 70/30 и 60/40, при повышении экспозиционной дозы и длительности импульса, соответственно. Уменьшение микротвердости в поверхностных слоях связано с процессами деструкции, которые обусловлены разрывом полимерной цепи. При воздействии ионно-плазменного 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.

8) Показано, что имплантация ионов серебра и углерода в образцы полилактида приводят к значительному снижению удельного поверхностного сопротивления (на 5 порядков), что способствует увеличению доли свободных электронов. Снижение удельного поверхностного сопротивления связано с образованием на поверхности материала металлических и углеродных проводящих кластеров. Установлено, что ионная имплантация не оказывает влияния на сопротивление гидроксиапатита, изменения происходят в пределах одного порядка. Сопротивление композитов на основе полилактида с

гидроксиапатитом претерпевает аналогичные изменения, как и чистый полилактид. С увеличением дозы облучения проводимость композитов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 возрастает до 5 порядков. После обработки низкотемпературной плазмой изменение сопротивления ПЛ и ПЛ/ГА 70/30 происходит в пределах 1 порядка величины, а, следовательно, обработка плазмой не приводит к существенному повышению носителей заряда (электронов).

9) Результатом ионной имплантации и плазменного облучения является изменение морфологии и топографии поверхности полилактида, вследствие чего изменяется шероховатость. По данным сканирующей электронной микроскопии, топография поверхности ГА после внедрения ионов углерода меняется незначительно, при этом после облучения ионами серебра поверхность материала становится более шероховатой (данные коррелируют с результатами АСМ) по сравнению с гладкой поверхностью исходного образца. Внедрение ионов серебра и углерода в поверхностный слой образцов ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 приводит к появлению мелких упорядоченных пор. Структура поверхности композитов ПЛ/ГА 70/30 после поверхностной модификации плазмой, становится более развитой, по сравнению с однородной структурой поверхности образцов исходного образца.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

СТАТЬИ:

1. Vasenina I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polytetrafluoroethylene // *Surface and coatings technology*, V. 334. – 2018. – P. 134–141.
2. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Chebodaeva V.V., Kurzina I.A. Polyvinyl alcohol surface property modification by ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B.*, V. 399. – 2017. – P. 28–33.
3. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effect of ion-plasma and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // *Applied Surface Science*, V. 422. – 2017. – P. 856–862.
4. Курзина И.А., Пухова И.В., Савкин К.П., Медовник А.В., Лапуть О.А., Чебодаева В.В., Модификация поверхностных свойств ПТФЭ методами ионного и электронно-лучевого воздействия // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – Т. 13. – № 4. – 2016. – С. 473-484.

ТРУДЫ И МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ:

5. Лапуть О.А., Васенина (Пухова) И.В., Курзина И.А. Модификация поверхностных физико-химических свойств композиционных материалов на основе сополимера лактида-гликолида и гидроксиапатита методом ионной имплантации // *Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи* – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – с. 186-188.
6. Лапуть О.А., Васенина (Пухова) И.В., Зуза Д.А., Курзина И.А. Модификация физико-химических свойств поливинилового спирта методом ионной имплантации // *Новые оперативные технологии 2017 (НОТ-2017):*

сборник трудов 6-ой Международной научной конференции, Томск, 28 сентября – 1 октября 2017 г. Томск: ТГУ, 2017 - С. 42-43

7. Лапуть О.А., Курзина И.А., Новые биосовместимые материалы из полилактида и композитов на его основе, модифицированные методом ионной имплантации // 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. 275-280.

8. Лапуть О.А., Пухова И.В. Влияние имплантации ионов серебра на поверхностные свойства полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25-28 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2. Химия - С. 316-318.

9. Зуза Д.А., Лапуть О.А., Понарин Н.В. Определение количества имплантированного серебра в композитах на основе полилактида // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25-28 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2. Химия - С. 304-306.

10. Лапуть О.А. Влияние имплантируемого иона на физико-химические свойства поливинилового спирта и политетрафторэтилена// Сборник тезисов участников форума "Наука будущего - наука молодых" - Нижний Новгород, 2017. - С. 362-364.

11. Лапуть О.А., Курзина И.А., Пухова И.В. 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.

12. Лапуть О.А., Курзина И.А., Пухова И.В. 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 Томского политехнического университета, 2016. – с. 250-256.

13. Лапуть О.А, Пухова И.В., 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. Москва. 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016, С. 208 – 209.

14. Лапуть О.А., Пухова И.В., Курзина И.А. Модифицирование поверхностных свойств полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе ионами серебра // Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVIII международной конференции. Пермь. – 2017. – с. 135.

15. Лапуть О.А., Пухова И.В. Влияние ионов серебра и углерода на поверхностные свойства полилактида, гидроксиапатита и композитов на их основе // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов IV Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 23-24 Мая 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С. 48.

16. Пухова И.В., Давыдова Д.В., Ращупкина Ю.С., Лапуть О.А., Курзина И.А. Модификация поверхности ПТФЭ ионно-лучевым воздействием // Сборник докладов XIV Международной школы-семинара "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (ЭДС – 2016) 12 – 17 сентября 2016 года, г. Барнаул, Россия, с.141.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gilding D.K., Reed A.M. Biodegradable polymers for use in surgery Polyglycolic-polyacetic acid homopolymers and copolymers. // *Polymer: Part 1.* – 1979. – Vol. 20. – P. 1459-1464.
2. Sviridov D. V. Ion implantation in polymers: chemical aspects // *Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies.* – 2003. – Vol. 1. – P. 88-106.
3. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Valeev V.F., Hnatowicz V., Mackova A., Odzhaev V.B. Anomalous Depth Distribution of Fe and Co Atoms in Polyimide Implanted to High Fluence // *Nucl. Instr. Meth.* – 2002. Vol. 191. – P. 695-699.
4. Toth A., Kereszturi K., Mohai M., Bertoti I. Nitrogen plasma-based ion implantation of poly(tetrafluoroethylene): Effect of the main parameters on the surface properties // *Suf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 256. – P. 6385-6389.
5. Schiller T.L., Sheeja D., Kenzie D.R., Culloch D.G., Lau D.S.P., Burn S., Tay B.K. Plasma immersion ion implantation of poly(tetrafluoroethylene) // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 483. – P. 177–178.
- 6 Bartolo P., Kruth J.P., Silva J., Levy G., Malshe A., Rajurkar K., Mitsuishi M., Ciurana J., Leu M. Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes // *CIRP Annals – Manufacturing Technology.* – 2012. – Vol. 61. – P. 635–655.
7. Kulinets I. Biomaterials and their applications in medicine // *Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices / Edited by S. Amato, B. Ezzell.* – Brookline: Woodhead Publishing. – 2015. – P. 1–10.
8. Васнецова О. А., Медицинское и фармацевтическое товароведение, - 2-е изд., испр. и доп. – М.: ГЭОТАР. Медиа, 2009.
9. Энциклопедия: в 3 т. / гл. ред. В. А. Кабанов. – М.: Советская энциклопедия, 1977.

10. Kricheldorf H. R., Febner B. Resorbable Networks by Combined Ring-Expansion Polymerization and Ring-Opening Polycondensation of ϵ -Caprolactone or dl-Lactide. *Biomacromolecules*. – 2002. – Vol. 34. – P. 3517–3521.
11. Shumilova A.A., Lazarenko V.I., Proskurin E.V., Volkov V.A., Kirichenko A.K., Shishatskaya E.I. Materials for Restoration of Bone Tissue // *Journal of Siberian Federal University. Biology*. – 2014. – Vol. 2. – P. 209–221.
12. Sin L.T., Rahmat A.R., Rahman W.A. Polylactic Acid. // *PLA Biopolymer Technology and Applications*. – 2013. – P. 341.
13. Simske S.J., Ayers R.A., Bateman T.A. Porous materials for bone engineering. // *Mater. Sci. Forum*. – 1997. – Vol. 250. – P. 151–182.
14. Barinov S.M., Comlev V.S. Bioceramics Based on Calcium Phosphates. // *Nauka Publishers*. – 2005. – P. 204.
15. Akamatsu N. Artificial bone and joints // *Asian. Med. J.* – 1993. – Vol. 36. – P. 621–627.
16. Hench L. Bioceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81. – P. 1705–1728.
17. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов // *Химия*, 1974, 175 с.
18. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов // 1980, - М., *Химия*, 224 с.
19. Коршак В.В., Козырева Н.М. *Успехи химии*, 1979, т.48, №5, 22 с.
20. Dermot J., Leonard O., Louise T., David F., Farrar G.R., Dickson J.F., Orr F.J. The modification of PLA and PLGA using Electron-beam radiation // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2009. – Vol. 89A. – P. 567-574.
21. Loo J.S.C., Ooi C.P., Boey F.Y.C. Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(-lactide) (PLA) by electron beam radiation // *Biomaterials*. – 2005. - №26. – P. 1359-1367.

22. Darraud-Taupiac C., Binsangou V., Isabey R., Duverger E., Decossas J.L., Makovicka L., Vareille J.C. Topographical modifications in PADC polymer under electron beam irradiation // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41.– P. 6295–6299.
23. Friendrich I., Gande I. Pahl M. // *Acta Polymerica*. – 1981. – Vol. 29. - № 2. – P. 71.
24. Juraka M., Wiaceka A. E., Mroczkab R., Lopuckib R. Chitosan/phospholipid coated polyethylene terephthalate (PET) polymer surfaces activated by air plasma // *Colloids and Surfaces*. – 2017. – Vol. 532. – P. 155–164
25. Курзина И. А. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства/ - Томск: НТЛ, 2013. – 258 с.
26. Lee E. H. Electron beam application for improved polymer surface properties. // *Nucl. Instrum.Methods B*. – 1993. – Vol. 74. – P.326.
27. Chen H. L. Lu Y.M., Hwang W. S. Characterization of sputtered NiO thin films // *Surf. Coat.Technol*. – 2005. – Vol. 198. – P.138-142.
28. Sviridov D. V. Ion implantation in polymers: chemical aspects. // *Chemical Problems of the Development of New Materials and Tehnologies*. – 2003. – Vol. 1. – P.88 – 106.
29. Sviridov D. V. Chemical aspects of implantation of high-energy ions into polymeric materials // *Russian Chemical Reviews*. – 2002. – Vol. 71 (4). – P. 315-327.
30. Козлов И. П. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1998. – Т. 65. 377 с.
31. Brown I.G. The Metal Vapor Vacuum Arc (MEVVA) High Current Ion Source. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1985. – V. NS-32. – No. 5. – P. 1723.
32. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. – М.: Наука, 1983.
33. Степанов А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации// *Журнал технической физики*. – 2004. – Т.74 (2). – С. 1-12.

34. Попок В.Н., Азарко И.И., Хайбуллин Р.И. Влияние высоких доз имплантации и плотности ионного тока на свойства пленок полиимида // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72(4). – С. 88-93.
35. Popok V.N. Ion implantation of polymers: Formation of nanoparticulate materials // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 30. – P.1–26.
36. Sokullu-Urkac E., Oztarhan A. Oxidation behavior of metal ion implanted biodegradable polymers // IEEE Transactions on Plasma Science. - 2012. - - Vol. 40(3). - P. 863-869.
37. Sokullu-Urkac E., Oztarhan A., Tihminlioglu F., Kaya N., Ila D., Muntele C., Budak S., Oks E., Nikolaev A., Ezdesir A., Tek Z. Thermal characterization of Ag and Ag + N ion implanted ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2007. – Vol 261. – P. 699–703.
38. Вабищевич С. А., Бринкевич Д. И., Волобуев В. С., Нажим Ф. А., Лукашевич М. Г., Оджаев В. Б., Валеев В. Ф., Хайбуллин Р. И. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки: научно-теоритический журнал. – 2010. – №9. – С. 74-82.
39. Ali A., Yasser H.A., Alpan B., Hassan M. Abdel H., Mohamed M. Oker E. Modulation of structure, morphology and wettability of polytetrafluoroethylene surface by low energy ion beam irradiation. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2013. – Vol. 300. – P. 46–53.
40. Ramakrishna M. Ion – beam modification of the surface morphology and conductivity in some polymer thin films. // Bull. Mater. Sci. – 2002. – Vol. 25. – P. 403 – 406.
41. Colwell J. M. A study of the chemical and physical effects of ion implantation of micro – porous and nonporous PTFE. // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 168. – P. 216 – 222.

42. Song A.Y., Oh Y.A., Roh S.H., Kim J.H., Min S.C. Cold oxygen plasma treatments for the improvement of the physicochemical and biodegradable properties of polylactic acid films for food packaging // Institute of Food Technologists. – 2015. Vol. 81(1). – P. 86–96.
43. Tverdokhlebov S.I., Bolbasov E.N., Shesterikov E.V., Antonova L.V., Golovkin A.S., Matveeva V.G., Petlin D.G., Anissimov Y.G. Modification of polylactic acid surface using RF plasma discharge with sputter deposition of a hydroxyapatite target for increased biocompatibility // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 329. – P. 1–18.
44. Gao M., Sun L., Guo Y., Shi J., Zhang J. Modification of polyethylene terephthalate (PET) films surface with gradient roughness and homogenous surface chemistry by dielectric barrier discharge plasma // Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 689. – P. 179-184.
45. Techaikool P., Daranarong D., Kongsuk J., Boonyawan D., Haron N., Harley W. S., Thomson K. A, Foster J., Punyodom W. Effects of plasma treatment on biocompatibility of poly[(L-lactide)-co-(ϵ -caprolactone)] and poly[(L-lactide)-co-glycolide] electrospun nanofibrous membranes // Society of Chemical Industry. – 2017. – Vol. 66. – P. 1640-1650.
46. Izdebska-Podsiadły J., Dorsam E. Effects of argon low temperature plasma on PLA film surface and aging behaviors // Vacuum. – 2017. – Vol. 145. – P. 278-284.
47. Juraka J M., Wiaceka A. E., Mroczkab R., Lopuckib R. Chitosan/phospholipid coated polyethylene terephthalate (PET) polymer surfaces activated by air plasma // Colloids and Surfaces. A. – 2017. – Vol. 532. – P. 155-164.
48. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 422. – P. 856–862.

49. Shapovalova Ye.G., Ly'tkina D.N., Kurzina I.A., Kzhy'shkovska Y.G. Preparation of Biocompatible Composites based on Poly-L-lactide/Hydroxyapatite and Investigation of their Anti-Inflammatory Activity //Key Engineering Materials. – 2016. – Vol.683. P. 475-480.
50. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina I., Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer //AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. – P. 1899.
51. Патент 2507151 Российская Федерация, C01 B25/32, H05 B6/64, C01 B33/00. Способ получения кремниймодифицированного гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения / Н.М. Коротченко, Л.А. Рассказова; заявитель и патентообладатель НИ ТГУ – опубл. 20.02.14, Бюл. № 20 (II ч.). – 2 с.
52. Рассказова Л.А., Коротченко Н.М., Зеер Г.М. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86, №5. – С. 744–748.
53. Патент 2507151 Российская Федерация, МПК C01B 25/32, H05B 6/64, C01B 33/00. Способ получения кремниймодифицированного гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения / Н.М. Коротченко, Л.А. Рассказова; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Томский государственный университет». – опубл. 20.02.2014, Бюл. № 5. – 9 с.
54. Brown I.G. The Metal Vapor Vacuum Arc (MEVVA) High Current Ion Source. // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1985. – V. NS-32. – No. 5. – P. 1723.
55. Павлов Л.П. // Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.
56. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Valeev V.F., Hnatowicz V., Mackova A., Odzhaev V.B. Anomalous Depth Distribution of Fe and Co Atoms in Polyimide Implanted to High Fluence // Nucl. Instr. Meth. B. – 2002. – Vol. 191. – P. 695-699.

57. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers// John Wiley & Sons Ltd, Chichester. – 1992. – P.306.
58. Averyanova M., Bertrand P., Verquin B. Manufacture of Co–Cr Dental Crowns and Bridges by Selective Laser Melting Technology // Virtual and Physical Prototyping. – 2011. – N 6. – P. 179–185.
59. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений/ К. Накамото. – М.: Мир, - 1991. – 456 с.
60. Рассказова Л.А. Технология получения магний- и кремний-модифицированных гидроксиапатитов и биорезорбируемых композиционных материалов с использованием полимеров молочной кислоты: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.11. – Томск, 2015. – 137 с.
61. Kondyurin A., Bilek M. Ion Beam Treatment of Polymers. – 2008. – P. 302.
62. ГОСТ 12.0.003–74. (с изм. 1999 г.) ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
63. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
64. СНиП 23-05-2010. Естественное и искусственное освещение.
65. ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
66. СП 60.13330.2012. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха.
67. ГОСТ 12.1.009-76. Электробезопасность. Термины и определения.
68. ГОСТ 12.1.038-82. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.
69. ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования безопасности.
70. ГОСТ 17.2.3.02-78 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями