

ВАРИАЦИОННО-РОТАЦИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ф.А. Доронин¹, М.А. Савельев², И.П. Таранец¹, Ю.В. Рудяк¹, Г.О. Рытиков^{1,3}, В.Г. Назаров¹

¹Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д. 38, Москва, Российская Федерация, 107023

E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru, qwerty818@mail.ru, rudyak@mail.ru, 110505n@gmail.com

²Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д. 65, с. 6, Москва, Российская Федерация, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

³Государственный университет управления, Рязанский пр-т, д. 99, Москва, Российская Федерация, 109542

E-mail: gr-yandex@yandex.ru

В работе представлен новый подход к количественной оценке степени морфологической гетерогенности полимерных материалов, основанный на анализе наблюдаемых при плоском вращении экспериментальных образцов изменений средних значений, средне-квадратичных отклонений и средних коэффициентов вариации яркостей пикселей изображений, формируемых средствами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Ключевые слова: фторирование, оксифторирование, сканирующая электронная микроскопия, математическое моделирование, полимер, морфология

THE VARIATION-ROTATIONAL ANISOTROPY APPROACH TO THE POLYMER BASED MATERIALS SURFACE MORPHOLOGICAL HETEROGENEITY

F.A. Doronin¹, M.A. Savelev², I.P. Taranets¹, Yu.V. Rudyak¹, G.O. Ryтиков^{1,3}, V.G. Nazarov¹

¹Moscow Polytechnic University, Bolshaya Semyonovskaya str., 38, Moscow, Russian Federation, 107023

E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru, qwerty818@mail.ru, rudyak@mail.ru, 110505n@gmail.com

²Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Profsouznyaya str., 65/6, Moscow, Russian Federation, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

³State University of Management, Ryazansky Prospekt, 99, Moscow, Russian Federation, 109542

E-mail: gr-yandex@yandex.ru

The paper presents a new approach to quantifying the degree of morphological heterogeneity of polymer-based materials. The approach is based on the analysis of changes in the mean values, standard deviations and average variation coefficients of scanning electron microscopy (SEM) formed images pixels brightness that observed during the plane rotations of the experimental samples.

Key words: fluorination, oxyfluorination, scanning electron microscopy, mathematical modeling, polymer, morphology

Для цитирования:

Доронин Ф.А., Савельев М.А., Таранец И.П., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Вариационно-ротационная анизотропия как новый подход к количественной оценке степени морфологической гетерогенности поверхности полимерных материалов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. LXV. № 4. С. 8–15

For citation:

Doronin F.A., Savelev M.A., Taranets I.P., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O., Nazarov V.G. The variation-rotational anisotropy approach to the polymer based materials surface morphological heterogeneity. *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. N 4. P. 8–15

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры являются одними из наиболее значимых и востребованным классов соединений, занимающих особое место в развитии современных технологий [1, 2]. Потребность в создании и развитии новых полимерных материалов в современном мире постоянно растет [3]. Широкий спектр применимости композиционных полимерных материалов в различных сферах указывает на необходимость и приоритетность исследований высокомолекулярных соединений с набором различных функциональных свойств [4, 5].

Различают два подхода к созданию новых полимерных композиционных материалов – синтез [6] и модификация [7]. Модификация, в отличие от синтеза, дает больший спектр возможностей для создания новых материалов ввиду ее более разносторонней направленности и возможности варьирования сочетаний физических и химических свойств создаваемых материалов [8–10].

Одним из наиболее перспективных способов модификации материала является обработка его поверхности [11–16]. Модификацию поверхности полимеров осуществляют путем физических и химических воздействий. К основным способам модификации полимеров, способствующим изменению морфологии поверхности полимерных матриц, относят такие как термическое воздействие, облучение, деформирование, воздействие электромагнитных полей, обработка химическими реагентами и др. [17–20].

Обработка поверхности высокомолекулярных соединений позволяет улучшить свойства материалов на их основе. Например, фторирование позволяет достигнуть предельной гидрофобности поверхности. Газофазное сульфирование позволяет существенно гидрофилизировать поверхность. Плазмохимическая обработка способствует активации поверхности и повышает её адгезионные свойства.

Как правило, в результате поверхностной модификации меняется структура и микрорельеф поверхности полимера. При физическом воздействии (например, напылении) строение макромолекул полимера сохраняется в отличие от химического воздействия (например, окисления).

От химического состава и строения полимера непосредственно зависят его функциональ-

ные свойства и устойчивость к внешним атмосферным, химическим и иным воздействиям. Так, в зависимости от способа модификации поверхности изменяются такие свойства полимера как смачиваемость, проницаемость по газам и жидкостям, адгезия и др. [21–23].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовались пленки полипропилена (ПП) и планарные композиционные материалы, сформированные на его основе в процессе газофазного оксифторирования – продолжительной (в течение трёх часов) обработки поверхности исходного материала газовыми смесями состава $x\%F_2+y\%O_2+z\%He$, где x , y , z – доля соответствующего вещества в модифицирующей газовой смеси. В результате такой модификации смачиваемость материала полярными и неполярными жидкостями и адгезия к ним функциональных слоёв (например, токопроводящих) радикально улучшается по сравнению с первоначальными значениями.

Для визуализации нанотекстуры экспериментальных образцов часто используется сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [24–26]. Поскольку выводы о степени морфологической гетерогенности изучаемой поверхности могут сильно зависеть от степени детализации соответствующих СЭМ-изображений для их количественного анализа ранее был разработан комплексный метод, представленный в [27–30]. К недостаткам этого метода следует отнести наблюдающуюся при плоских поворотах образца анизотропию морфологического спектра его СЭМ-изображения. Для устранения этого недостатка в рамках подготовки материалов данной статьи была разработана техника формирования на основании анализируемых СЭМ-изображений заведомо изотропных вариационно-ротационных картин.

Цифровой образ СЭМ-изображения формируется как заданная в табличной форме функция $B(x, y)$ зависимости значений яркостей пикселей B от их координат (x, y) . Для того, чтобы сопоставить одному и тому же объекту N цифровых образов, соответствующих изображениям объекта в системах координат, повернутых относительно первоначальной на некоторые углы φ_k , достаточно

вычислить координаты пикселей исходного изображения в повернутых системах координат:

$$\begin{cases} \tilde{x}_k = x \cdot \cos \varphi_k + y \cdot \sin \varphi_k \\ \tilde{y}_k = -x \cdot \sin \varphi_k + y \cdot \cos \varphi_k \end{cases} \quad (1)$$

и сформировать цифровые образы с помощью операции присвоения $\tilde{B}_k(x, y) = B(\tilde{x}_k, \tilde{y}_k)$.

Усредняя значения яркостей пикселей по полученному ансамблю цифровых реализаций и рассчитывая соответствующие стандартные отклонения для каждого пикселя стандартизованного изображения, можно получить карты распределения значений стандартных отклонений $\sigma_B(x, y)$, средних значений $\bar{B}(x, y)$ и коэффициентов вариации $V_B(x, y)$ яркостей пикселей, в которых:

$$\bar{B}(x, y) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N B_k(x, y), \quad (2)$$

$$\sigma_B(x, y) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{k=1}^N (B_k(x, y) - \bar{B}(x, y))^2}, \quad (3)$$

$$V_B(x, y) = \sigma_B(x, y) / \bar{B}(x, y). \quad (4)$$

В качестве основной количественной меры ротационной анизотропии анализируемого изображения можно рассматривать среднее значение коэффициента вариации.

Для того, чтобы продемонстрировать чувствительность метода был выполнен ряд калибровочных тестов. В качестве имитационных моделей использовались результаты визуализации двумерных выборок случайных чисел, равномерно распределённых в различных диапазонах числовых значений. Так, если изображения экспериментальных образцов характеризуются некоторыми средними значениями \bar{B} и стандартными отклонениями σ_B яркостей пикселей, то тестовые выборки можно формировать, например, распределяя случайные числа равномерно в интервале $[\bar{B} - \sigma_B, \bar{B} + \sigma_B]$.

Цифровые модели, сформированные с помощью вышеуказанного алгоритма на основании количественных характеристик яркостей пикселей СЭМ-изображения поверхности образца и на основании равномерно распределённых в таком же (94; 122) интервале значений случайных чисел (имитационной выборки), представлены на рис. 1.

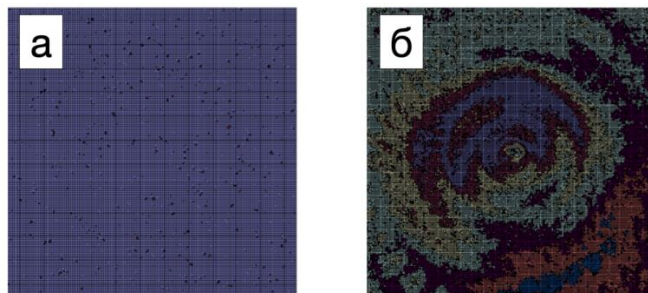


Рис. 1. Вариационно-ротационные картины, характеризующие изотропные (а) и анизотропные (б) поверхности

Среднее значение коэффициента вариации для имитационной выборки составило $0,08 \pm 0,01$, в то время как для вариационно-ротационной картины, характеризующей анизотропный образец, соответствующая величина приняла значение $0,3 \pm 0,1$ (т.е. в 3,75 раза больше). Следовательно, вариационно-ротационный подход может оказаться достаточно эффективным инструментом характеристики морфологии поверхности, которая определяет некоторые функциональные свойства поверхности (смачивание, адгезию, коэффициент трения) [27–33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для поверхностно модифицированных при различных составах газовой смеси ($x\%F_2 + y\%O_2 + z\%He$) пленок ПП были получены СЭМ-изображения соответствующих поверхностей, которые показали достаточно высокую степень морфологической гетерогенности. На основе полученных СЭМ-изображений с помощью разработанного алгоритма были получены вариационно-ротационные картины, представленные в табл. 1. Также для всех вариационно-ротационных картин были рассчитаны средние значения, абсолютные и относительные погрешности коэффициентов вариации яркости пикселей.

Поскольку полученные экспериментальные данные не образуют серии, для оценки степени влияния химического состава модифицирующей смеси на структурные характеристики поверхностей образцов было выполнено количественное попарное сравнение соответствующих вариационно-ротационных картин. Так из табл. 2 видно, что вследствие интенсивного фторирования уменьшается область локализации морфологического спектра (доля надпороговых амплитуд уменьшается в 1,5 раза), и возрастает средняя амплитуда бигармоник (увеличивается в 1,3 раза).

Таблица 1

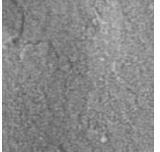
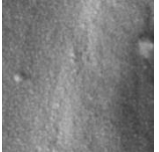
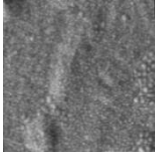
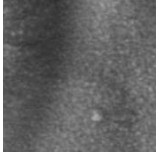
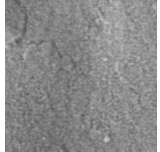
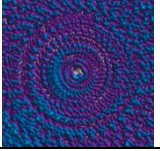
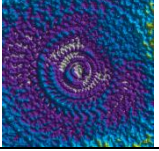
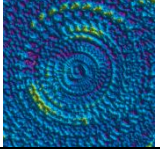
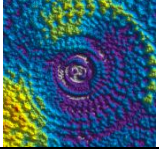
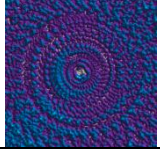
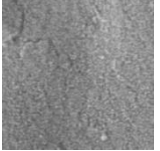
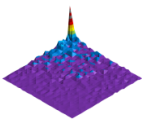

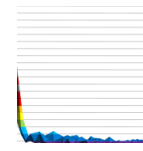
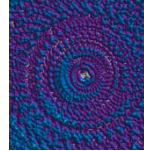
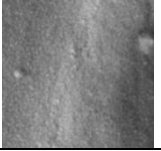
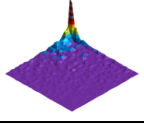
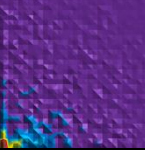
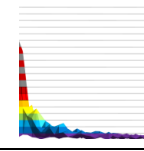
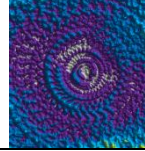
СЭМ-изображения и соответствующие им вариационно-ротационные картины					
Названия образцов	INI	F15_O0,5	F10_O6,0	F7,5_O10	INI
СЭМ изображения					
Вариационно-ротационные картины					
Среднее значение коэффициента вариации	0,09	0,10	0,14	0,15	0,09
Абсолютная погрешность коэффициента вариации	0,02	0,04	0,03	0,06	0,02
Относительная погрешность коэффициента вариации	0,22	0,40	0,21	0,40	0,22

Таблица 2

Сравнение структуры исходного и фторированного образца					
Характеристики образцов	СЭМ-изображения	Морфологические спектры	Области локализации	Профилограммы	Вариационно-ротационные картины
INI $V_R = 0,09 \pm 0,02$ $\delta V_R = 0,22$					
F15_O0,5 $V_R = 0,10 \pm 0,04$ $\delta V_R = 0,40$					

По всей видимости, это означает, что фторирование увеличивает степень как вертикальной, так горизонтальной неоднородности поверхности образца на наномасштабном уровне. Обсуждаемые структурные трансформации могут быть визуализированы с помощью вариационно-ротационных картин. Чем менее симметричным является соответствующее изображение, тем в большей степени проявляется морфологическая гетерогенность поверхности образца.

В табл. 3 представлены материалы для сравнения исходного и оксифторированного смеси He82,5 об.% + F7,5 об.% + O10 об.% образцов. Видно, что вследствие интенсивного оксифторирования область локализации морфологического

спектра также уменьшается в 1,5 раза, однако средняя амплитуда бигармоник возрастает в несколько большей степени (в 1,4 раза), чем в первом рассматриваемом случае.

По всей видимости, это означает, что катализируемое фтором окисление увеличивает степень вертикальной неоднородности поверхности образца. Характер наблюдаемых изменений коэффициента вариации яркости пикселей соответствующей вариационно-ротационной картины свидетельствует о возникновении микромасштабных неоднородностей поверхности в результате ее оксифторирования. Такие неоднородности могут способствовать интенсивному дефектообразованию.

В ряде работ авторского коллектива ранее было показано, что, по крайней мере, для некоторых полимерных материалов существуют оптимальные сочетания компонент модифицирующей смеси, обеспечивающие те или иные уникальные функциональные свойства формируемым в результате газофазной модификации планарным полимерным композитам. При использовании для модификации ПП газовой смеси, обладающей близ-

ким к оптимальному для придания образцам на основе ПЭТФ супергидрофилизирующих свойств химическим составом, наблюдается (табл. 4) уникальное сочетание значительного увеличения области локализации морфологического спектра (в 1,25 раза) и умеренного возрастания средней амплитуды бигармоник (в 1,2 раза). На вариационно-ротационной картине этот эффект визуализируется высокой степенью однородности окрашивания при различных радиусах наблюдения.

Таблица 3

Сравнение структуры исходного и оксифторированного смесью $\text{He}82,5 \text{ об.}\% + \text{F}7,5 \text{ об.}\% + \text{O}10 \text{ об.}\%$ образца

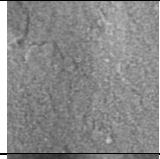
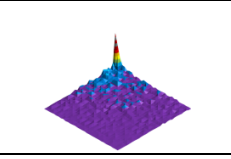
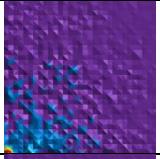
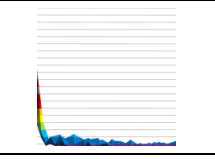
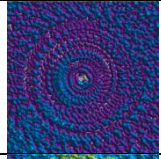
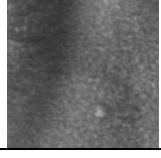
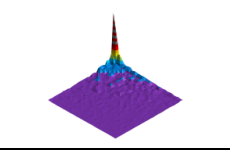
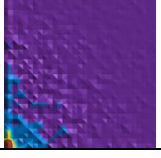
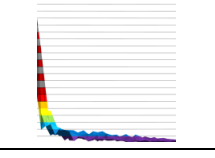
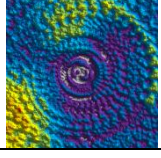
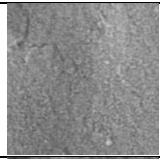
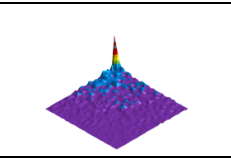
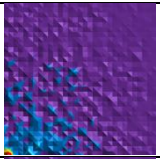
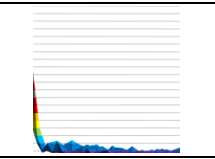
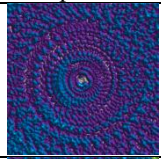
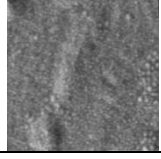
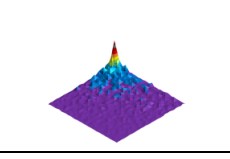
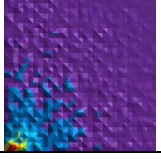
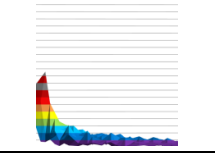
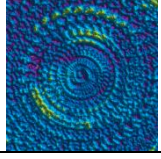
Характеристики образцов	СЭМ-изображения	Морфологические спектры	Области локализации	Профилограммы	Вариационно-ротационные картины
$V_R = 0,09 \pm 0,02$ $\delta V_R = 0,22$					
F7.5_O10 $V_R = 0,15 \pm 0,06$ $\delta V_R = 0,40$					

Таблица 4

Сравнение структуры исходного и оксифторированного смесью $\text{He}84 \text{ об.}\% + \text{F}10 \text{ об.}\% + \text{O}6 \text{ об.}\%$ образца

Характеристики образцов	СЭМ-изображения	Морфологические спектры	Области локализации	Профилограммы	Вариационно-ротационные картины
$V_R = 0,09 \pm 0,02$ $\delta V_R = 0,22$					
F10_O6 $V_R = 0,14 \pm 0,03$ $\delta V_R = 0,21$					

Вероятно, конкуренция атомов фтора и кислорода за возможность замещения атомов водорода в СН-связях приводит в «оптимальных» случаях к формированию гидрофильной нанотекстуры с суммарной площадью поверхности, наибольшей из потенциально возможных для всех рассматриваемых сочетаний полимера подложки и газа-модификатора. Мы не можем утверждать, что вышеуказанная смесь газов является с этой точки зрения оптимальной для модификации ПП, однако её преимущества перед другими газовыми смесями, рассматриваемыми в контексте возможности обеспечения гидрофиллизации поверхности образца, очевидны.

Сводные результаты количественной характеристики морфологии образцов представлены в табл. 5.

Видно, что наилучшая из рассматриваемых модифицирующая смесь обеспечивает одновременно наибольший радиус локализации морфологического спектра и наименьшую степень вертикальной неоднородности нанотекстуры. При этом явных особенностей химического состава поверхности изучаемых образцов не наблюдается.

Значения ряда функциональных характеристик экспериментальных образцов представлены в табл. 6.

Таблица 5

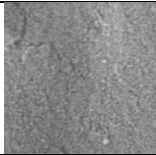
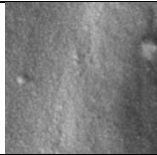
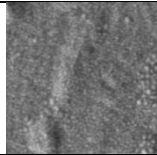
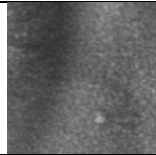
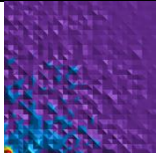
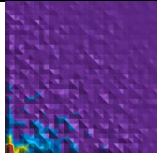
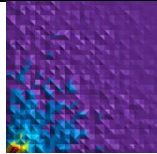
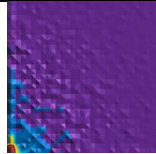

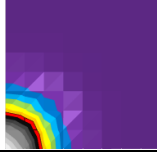


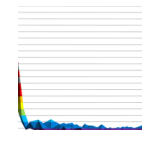
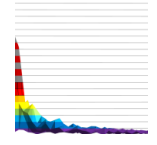
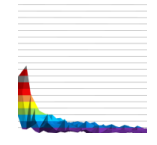
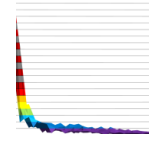
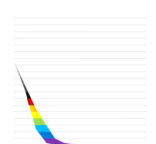


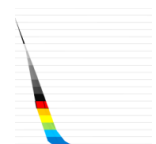
Морфологические характеристики экспериментальных образцов				
Кислород, об. %	-	0,5	6,0	10
Фтор, об. %	-	15	10	7,5
СЭМ изображения				
C	99	88	84	81
O	1	2	13	17
F	0	10	3	2
Область локализации морфологического спектра				
Область локализации нормализованного морфологического спектра				
R	1,6	2,0	3,1	1,9
Профилограмма морфологического спектра				
Профилограмма нормализованного морфологического спектра				
MAX	12,3	15,2	10,6	18,8

Таблица 6

Функциональные характеристики экспериментальных образцов				
Коэффициент диффузии $D \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$	0,87	0,11	0,15	0,23
Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^9$, $\text{г}\cdot\text{см}/\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{атм}$	14,35	2,21	7,63	9,62
Однонаправленный поток вещества $J \cdot 10^6$, $\text{г}/\text{см}^2\cdot\text{с}$	2,87	0,44	1,53	1,92
Коэффициент сорбции S , $\text{г}\cdot\text{см}^3\cdot\text{атм}^{-1}$	1,7	2,0	4,9	4,2
Кислород, об. %	(0,25)	0,5	6,0	10
Фтор, об. %	(0)	15	10	7,5
C, ат. %	99	88	84	81
O, ат. %	1	2	13	17
F, ат. %	0	10	3	2
R	1,6	2,0	3,1	1,9
MAX	12,3	15,2	10,6	18,8
V_R	0,09	0,10	0,14	0,15
dV_R	0,02	0,04	0,03	0,06
δV_R	0,22	0,40	0,21	0,40

В зависимости от содержания фтора в модифицирующей смеси C_F , содержания кислорода в подложке n_O и величины максимальной амплитуды $\max(A_{kl})$ морфологического спектра соответствующего СЭМ-изображения коэффициент диффузии D , проницаемость P , однонаправленный поток J и коэффициент сорбции S могут быть вычислены соответственно по приближенным формулам:

$$D \cong 0,85 - 0,05 \cdot C_F - 0,02 \cdot n_O + 0,003 \cdot \max(A_{kl}). \quad (5)$$

$$P \cong 15 - 0,81 \cdot C_F + 0,10 \cdot n_O - 0,054 \cdot \max(A_{kl}). \quad (6)$$

$$J \cong 3,0 - 0,16 \cdot C_F + 0,02 \cdot n_O - 0,01 \cdot \max(A_{kl}). \quad (7)$$

$$S \cong 3,6 + 0,04 \cdot C_F + 0,21 \cdot n_O - 0,17 \cdot \max(A_{kl}). \quad (8)$$

Таким образом, коэффициент диффузии уменьшается с увеличением содержания фтора в модифицирующей смеси и кислорода в подложке и возрастает с увеличением степени вертикальной неоднородности текстуры поверхности материала. Однонаправленный поток н-гептана и соответствующая проницаемость уменьшается с увеличением содержания фтора в модифицирующей смеси и с ростом степени вертикальной неоднородности текстуры его поверхности и возрастает с увеличением содержания кислорода в подложке. Коэффициент сорбции возрастает с увеличением содержания фтора в модифицирующей смеси и содержания кислорода в подложке и уменьшается с ростом максимальной амплитуды морфологического спектра соответствующего изображения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и апробирован новый подход к количественной характеристике морфологической гетерогенности поверхности на основании вариационного анализа ее СЭМ-изображения. Показана возможность характеристики морфологии поверхности с помощью вариационно-ротационных картин. Продемонстрировано влияние фторирования и оксифторирования на визуально наблюдаемые изменения вариационно-ротационных картин, характеризующих экспериментальные образцы, полученные в результате поверхностной модификации полипропилена.

Разработанный подход позволит в дальнейшем осуществлять моделирование функциональных свойств новых полимерных композитов на основе применения технологий искусственного интеллекта. В то время, как каждое СЭМ-изображение является абсолютно уникальным, вариаци-

онно-ротационные картины позволяют выявить некоторые общие плохо поддающиеся формализации свойства обсуждаемых СЭМ-изображений и, следовательно, нанотекстур поверхностей экспериментальных образцов. Поскольку одной из задач, для которых создавались искусственные нейронные сети (ИНС), является именно классификация плохо структурированной информации (в частности, графической), представляется весьма вероятным положительный результат их применения для прогнозирования функциональных свойств разрабатываемых материалов, т.к. имеющейся базы данных разномасштабных СЭМ-изображений различных полимерных материалов достаточно для эффективного обучения ИНС, а, например, технологии идентификации лиц с помощью ИНС уже являются широко известными и применяемыми. При этом идентификация лиц предполагает выявление довольно большого количества частных характеристик распознаваемого объекта, что в информационно-логическом смысле аналогично возможности описания нового материала многомерным вектором характеристик, описывающих его свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта №20-03-00191А.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. *Momina, Kafeel Ahmad.* Study of different polymer nanocomposites and their pollutant removal efficiency: Review. *Polymer.* 2021. V. 217. 123453.
2. *Yanfei Xu, Xiaojia Wang, Qing Hao.* A mini review on thermally conductive polymers and polymer-based composites. *Composites Communications.* 2021. V. 24. 100617.
3. *Bratek-Skicki Anna.* Towards a new class of stimuli-responsive polymer-based materials – Recent advances and challenges. *Applied Surface Science Advances.* 2021. V. 4. 100068.
4. *B.N.V.S. Ganesh Gupta K, Mritunjay Maharudrayya Hiremath, Bankim Chandra Ray, Rajesh Kumar Prusty.* Improved mechanical responses of GFRP composites with epoxy-vinyl ester interpenetrating polymer network, *Polymer Testing.* 2021. V. 93. 107008.
5. *Emin Uslu, Mehmet Gavgali, Mehmet OkanErdal, Şakir Yazman, Lokman Gemi.* Determination of mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with electrospinning N66, PAN, PVA and PVC nanofibers: A comparative study. *Materials Today Communications.* 2021. V. 26. 101939.
6. *Mohana Priya Balasubramaniam, Prasathkumar Murugan, Dhriya Chenthamara, Sankar Ganesh Ramakrishnan, Anisha Salim, Feng-Huei Lin, Becky Robert, Sadhasivam Subramaniam.* Synthesis of chitosan-ferulic acid conjugated poly(vinyl alcohol) polymer film for an improved wound healing. *Materials Today Communications.* 2020. V. 25. 101510.
7. *Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Stolyarov V.P.* Oxyfluorination- controlled variations in the wettability of polymer film surfaces. *Colloid J.* 2019. V. 81. P. 146–157.

8. Sukhorukov G.B., Donath E., Moya S., Susha A.S., Voigt A., Hartmann J., Möhwald H. Microencapsulation by means of step-wise adsorption of polyelectrolytes. *Journal of Microencapsulation*. 2000. V. 17. N 2. P. 177–185.
9. Ghassemi H., McGrath J.E., Zawodzinski Jr. T.A. Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell. *Polymer*. 2006. V. 47. N 11. P. 4132–4139.
10. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Evlampieva L.A., Baranov V.A., Gagarin M.V. Simulation of sulfonation and structure of surface layer in polyethylene. *Polymer Science. Series A*. 2009. V. 51. N 3. P. 340–349.
11. Do J.-L., Friščić T. Mechanochemistry: a force of synthesis. *ACS Central Science*. 2017. V. 3. N 1. P. 13–19.
12. Miller D.J., Paul D.R., Freeman B.D., Dreyer D.R., Bielawski C.W. Surface modification of water purification membranes. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017. V. 56. N 17. P. 4662–4711.
13. Dimassi S., Tabary N., Martel B., Chai F., Blanchemain N. Sulfonated and sulfated chitosan derivatives for biomedical applications: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2018. V. 202. P. 382–396.
14. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Novokshonova L.A., Berlin A.A. Comparison of the effects of some modification methods on the characteristics of ultrahigh-molecular-weight polyethylene and composites on its basis. *Polymer Science. Series A*. 2019. V. 61. N 3. P. 325–333.
15. Varepo L.G., Nagornova I.V., Doronin F.A., Gusev S.V., Bablyuk E.B., Nazarov V.G. Testing, SEM- characterization and surface modification of gear wheels produced by additive and traditional technics. *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1210. 012155
16. Doronin F.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O., Evdokimov A.G., Nazarov V.G. 3D-printed planar microfluidic device on oxyfluorinated PET-substrate. *Polymer Testing*. 2021. 107209.
17. Muñoz-Bonilla A., Fernández-García M. Polymeric materials with antimicrobial activity. *Progress in Polymer Science*. 2012. V. 37. N 2. P. 281–339.
18. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Molchanov S.P., Yurasik G.A., Artemenko M.N. Heterogeneous fluorine-containing surface macro-, micro- and nanostructures in polymer films and their applications. *Polymer Science. Series A*. 2013. V. 55. N 11. P. 652–665.
19. Vesel A., Mozetic M. New developments in surface functionalization of polymers using controlled plasma treatments // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. V. 50. N 29. P. 293001.
20. Kowalonek J. Surface and thermal properties of UV-irradiated chitosan/poly(ethylene oxide) blends // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. V. 348. P. 209–218.
21. Nazarov V.G. Multiple surface structures in polyolefins formed by modification methods. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 95. P. 1198–1208. DOI: 10.1002/app.21293.
22. Nazarov V.G. Structure and composition of the surface layer in polymers modified by elemental fluorine. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 95. P. 897–902. DOI: 10.1002/app.21292.
23. Kharitonov A.P., Simbirtseva G.V., Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Dubois M., Peyroux J. Enhanced anti-graffiti or adhesion properties of polymers using versatile combination of fluorination and polymer grafting. *Prog. Org. Coating*. 2015. V. 88. P. 127–136. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.06.021.
24. Drozdov S.A., Nazarov V.G., Nozdrachev S.A., RudyakYu.V., Rytikov G.O. The polymer composites' morphological structure. *Simulation*. 2017. V. 8. N 1. P. 137.
25. Wang Y., Qin G. Accurate numerical simulation for non-darcy double-diffusive mixed convection in a double lid-driven porous cavity using SEM. *Numerical Heat Transfer; Part A: Applications*. 2019. V. 75. N 9. P. 598–615.
26. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. A study of ralex membrane morphology by SEM. *Membranes*. 2019. V. 9. N 12. P. 169.
27. Drozdov S.A., Nazarov V.G., Nozdrachev S.A., RudyakYu.V., Rytikov G.O. The polymer composites' morphological structure simulation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. N 1. P. 137–145.
28. Petrushin V.N., RudyakYu.V., Rytikov G.O. The representativeness of the statistical data frame in the quantitative image analysis. *ITM Web of Conferences*. 2018. V. 18. P. 01007.
29. RudyakYu.V., Doronin F.A., Rytikov G.O., Filyugina E.K., Nazarov V.G. Nanotexture effect of the fiber surface on the sorption capacity of nonwoven fabrics. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020. V. 11. N 5. P. 553–564.
30. Rytikov G.O., Doronin F.A., Nagornova I.V., RudyakYu.V., Nazarov V.G., Varepo L.G. The automating of the quantitative analysis and characterization of the polymer based films surfaces SEM-images. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. P. 012027.

Поступила в редакцию (Received) 01.08.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 03.09.2021