Оглавление  
Введение

[1. Основные физико-химические процессы, протекающие при действии плазмы на полимерные материалы 4](#_Toc154396488)

[2. Изменение контактных свойств поверхности полимеров 6](#_Toc154396489)

[3. Методы исследования изменений поверхностного слоя полимеров под действием плазмы 9](#_Toc154396490)

[4. Физико-химические основы плазмохимической модификации 12](#_Toc154396491)

Заключение

Список литературы

Введение

Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напиленным слоям металлов и т.п. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования.

Экологически чистые современные плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения и т. п. Следует также отметить, что уже с середины 80-х годов во многих промышленно развитых странах широко производится необходимое вакуумное оборудование, созданное специально для реализации плазмохимических процессов.

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100Ао до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.) Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные и т.п.). В случае применения аммиака или его смесей с водородом на поверхности возникают азотсодержащие группы (амино–, амидо–, имидо–, имино– и т.п.). Воздействие разряда в атмосфере инертных газов приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы.

Используя метод полимеризации в плазме для органических и элементорганических соединений [1], можно осаждать на поверхности полимерных материалов тонкие пленки различной химической природы и состава: гидрофильные, гидрофобные или содержащие атомы металлов. Это позволяет в очень широких пределах изменять поверхностные свойства исходного полимера.

Процессы плазмохимической модификации полимеров осуществляют с использованием низкотемпературной плазмы, т.е. температура рабочего газа составляет примерно 300К [1,2]. Используют низкочастотные разряды (частота от 50Гц), высокочастотные разряды (в основном,13,56МГц) и СВЧ–разряды (обычно 2,45ГГц), а также разряд постоянного тока.

Для неравновесной плазмы тлеющего разряда пониженного давления характерными являются следующие параметры [1,2]:

1. температура молекул Тм ~ 300К,
2. температура электронов Те > > Тм и Те=1–10 эВ,
3. температура ионов Ти=300 –1000К.

Активными в процессе модификации компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение.

Приведенные выше значения энергий активных частиц свидетельствуют о том, что они воздействуют только на поверхность и тонкий поверхностный слой полимера [3]. Исключение может составлять лишь ВУФ-излучение плазмы, глубина проникновения которого определяется особенностями его поглощения в зависимости от структуры модифицируемого полимера [4,5].

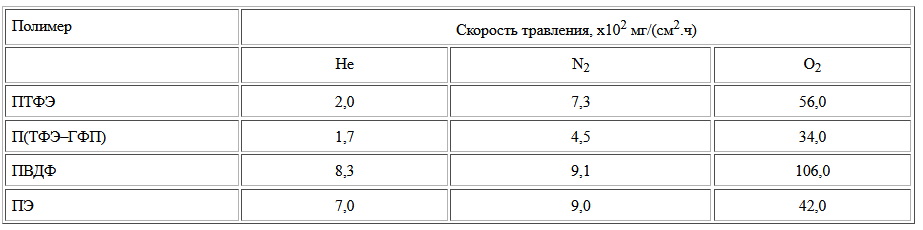
# Основные физико-химические процессы, протекающие при действии плазмы на полимерные материалы

При модификации в плазме может происходить множество физических и химических реакций, тип которых в основном зависит от структуры и состава обрабатываемого полимера, а также от состава газовой фазы разряда. Во-первых, травление поверхности, при котором уменьшается объем полимера и образуются летучие продукты деструкции. Например, метод травления часто используется в микроэлектронике как для очистки поверхности полимерных слоев, так и для получения необходимой конфигурации (глубокое травление с использованием маски). Во-вторых, это окисление поверхностного слоя полимера в воздухе и кислородной плазме, которое наблюдается в очень широком спектре полимерных материалов и приводит к гидрофильности, поскольку образуются полярные кислородсодержащие группы, резко изменяющие энергетические характеристики поверхности. Помимо разрыва связей в уникальной структуре полимера, добавление в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, атомов N и F) также может приводить к появлению полярных групп при воздействии плазмы.

Для многих полимерных материалов разрядка в среде воздуха и инертных газов может привести к сши поверхностного слоя, изменяя диффузионные свойства материала. Наконец, с помощью плазмы можно прививать очень тонкие слои полимеров с различными химическими свойствами, радикально изменяя свойства поверхности материала подложки. Прививку можно проводить не только непосредственно в плазме, но и сначала активируя поверхность плазмой, а затем применяя обычные методы полимеризации, например, в растворе.

Для многих полимерных материалов разрядка в среде воздуха и инертных газов может привести к сшивке поверхностного слоя, изменяя диффузионные свойства материала. [7]. Наконец, с помощью плазмы можно прививать очень тонкие слои полимеров с различными химическими свойствами, радикально изменяя свойства поверхности материала подложки. Прививку можно проводить не только непосредственно в плазме, но и сначала активируя поверхность плазмой, а затем применяя обычные методы полимеризации, например, в растворе. [8]. В табл. 1 видно, что наибольшая скорость травления наблюдается для O2 (в этом случае процесс инициируется атомарным кислородом и происходит активированная окислительная деструкция), а среди полимеров – для ПВДФ, содержащего двойные связи.

Таблица 1. Скорости травления некоторых полимеров в плазме  
 He, N2 и O2 [8]



ПТФЭ – политетрафторэтилен, П(ТФЭ–ГФП) **–** сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, ПВДФ – поливинилиденфторид, ПЭ – полиэтилен

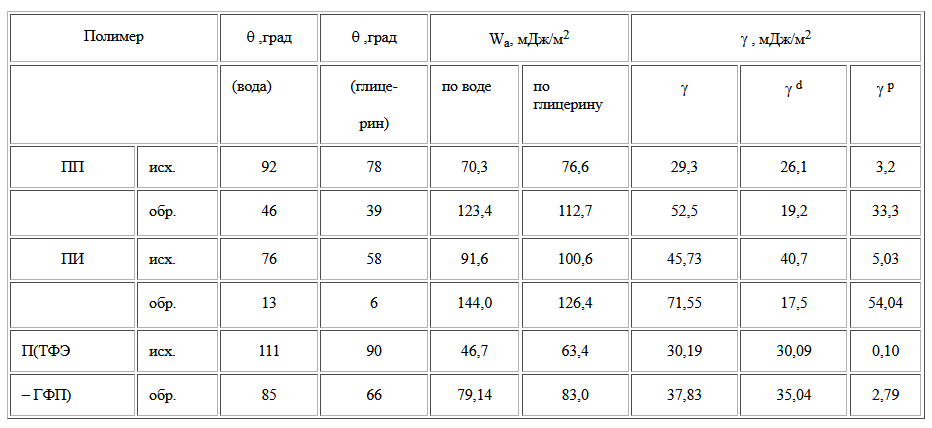
Следует отметить, что методы травления и распыления полимеров с использованием плазмы могут применяться и для вакуумного осаждения полимерных покрытий [7].

# Изменение контактных свойств поверхности полимеров

Одним из важных в практическом отношении результатом воздействия низкотемпературной плазмы на поверхность полимерных материалов (особенно выпускаемые в промышленном масштабе) является изменение их адгезионных характеристик [9,10]. Под воздействием плазмы поверхность полимера может становиться как более гидрофильной, так и более гидрофобной.

Экспериментальным критерием характера поверхности является величина краевого угла смачивания (q), измеряемая гониометрическим методом для ряда жидкостей (полярных и неполярных). На основании значений q для двух жидкостей ( одной полярной и одной неполярной) можно рассчитать работу адгезии (Wа), а также величину поверхностной энергии (g ), включая ее полярный (g p) и дисперсионный (g d) компоненты [11,12]. В табл.2 приведены результаты таких расчетов для некоторых полимеров. Видно, что обработка в разряде приводит как к увеличению Wа и g , так и, в основном, к существенному росту g p.

Таблица 2. Краевые углы смачивания, работа адгезии (Wа) и поверхностная энергия (g) для некоторых полимеров, модифицированных в плазме тлеющего НЧ-разряда в атмосфере воздуха [6]



ПП – полипропилен, ПИ – полиимид

Характеристики газовой фазы и параметры плазменной обработки влияют на значения краевого угла смачивания при модифицировании полимеров. Например, воздействие разряда в атмосфере воздуха, кислорода, азота или аммиака приводит к изменению поверхности ПП с гидрофобной на гидрофильную; с другой стороны, гидрофобность поверхности полисульфона (ПСУ) может быть значительно увеличена путем плазменной прививки тетрафторэтилена (ТФЭ), перфторпропана, октафторциклобутана и других перфторированных соединений. При воздействии воздушной плазмы на ПЭ, например, увеличение давления газовой фазы, тока разряда и периода обработки приводит к снижению q. Еще одним отличительным аспектом процесса является то, что основные изменения в гидрофильности обычно происходят в течение первых 30–120 секунд воздействия.

С точки зрения практического применения модифицированных полимеров очень важно сохранять гидрофильность в течение долгого времени. Стабильная гидрофилизация может быть достигнута с помощью плазмохимической обработки. Например, гидрофильная поверхность ПП (q < 600) сохраняется в течение 30 дней, в то время как поверхность ПИ сохраняет свою гидрофильность (q < 500) в течение целого года. В первые 10 дней хранения q увеличивается в наибольшей степени, после чего темпы этого процесса резко снижаются.

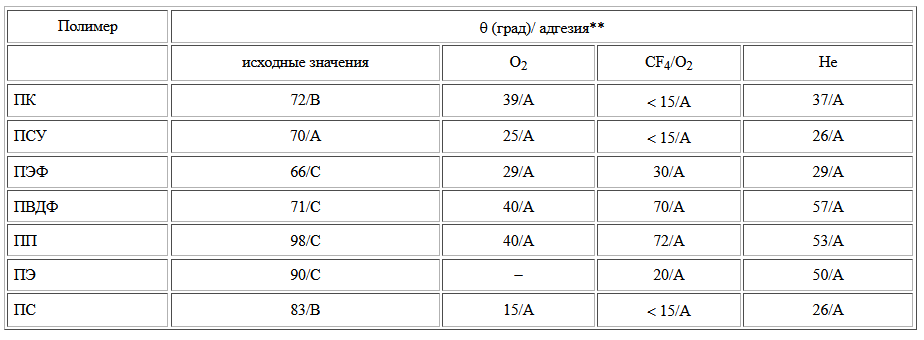
Воздействие плазмы, приводящее к гидрофилизации и высокой степени очистки поверхности, позволяет существенно улучшить адгезионные свойства полимерных материалов [6,9,10]. С точки зрения практического применения полимеров это очень важно, так как позволяет создавать высокотемпературную электроизоляцию для металлических проводов и кабелей, обеспечивать физико-механические и другие свойства композиционных материалов за счет высокой адгезии полимерных наполнителей к связующему, а также склеивать поверхности различного типа с помощью клеев и клеевых композиций.

Особое значение имеет модификация полимеров в плазме для процессов их металлизации – нанесения тонких металлических покрытий различными методами [13,14] (вакуумным термо– и магнетронным напылением, осаждением при разложении металлорганических соединений и т.д.).

В табл.3 приведены данные для некоторых полимеров по адгезии тонких слоев напыленного методом вакуумного термораспыления Al до и после обработки в плазме в атмосфере He, O2 и смеси O2/CF4 [6]. Воздействие плазмы для всех полимеров приводит к значительному улучшению адгезии и уменьшению краевых углов смачивания.

Если на поверхность полимера с помощью плазмы нанести полимерное покрытие, обладающее сильной адгезией к поверхности исходного материала и хорошими контактными свойствами с клеями, клеевыми составами и т.д., то адгезионные свойства полимера могут быть значительно улучшены. Такая процедура неизменно включает в себя начальную фазу плазменной активации поверхности, а само покрытие может быть получено с помощью традиционных технологий производства полимеров, таких как полимеризация в растворе, или с помощью плазменной полимеризации. [1,6]. Для полимеризации в плазме можно использовать практически любые органические и металлоорганические вещества, образующие гидрофильные покрытия; многократное связывание не требуется (например, углеводороды, спирты, кетоны, сложные эфиры, органические кислоты, силаны и т.д.). Традиционные методы осаждения полимеров на активируемые плазмой поверхности предполагают использование мономеров с виниловыми связями, таких как винилацетат (VA), метилметакрилат (MMA), акрилонитрил (AN), акриловая кислота (AA) и метакриловая кислота (MAA), этилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат и так далее.

Таблица 3. Угол смачивания (q) по воде и адгезия для ряда промышленных полимерных пленок\*, обработанных в плазме [6]



ПК – поликарбонат, ПЭФ – полиэфир, ПС – полистирол

адгезия определена методом отрыва напыленного слоя алюминия с помощью специальной липкой ленты Scotch 810 : А – очень хорошая, В – хорошая, С – средняя

До недавнего времени считалось, что воздействие плазмы на полимеры ограничивается изменением их поверхностных характеристик. На объемные свойства полимерных материалов не влияют структурные и химические изменения, которые наблюдаются на поверхности и в тонком слое вблизи нее. Тем не менее, хорошо известно, что УФ-излучение плазмы может глубоко проникать в полимеры, при этом структура и состав материала оказывают большое влияние на то, насколько далеко излучение может проникнуть и поглотиться. [4,5].

В конце 90-х годов было установлено, что при действии плазмы на ПП одновременно с поверхностной модификацией существенные изменения могут происходить и в его структуре, затрагивая весь объем полимера в целом [15,16]. Методами рентгеноструктурного анализа, ИК–спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии для "закаленного" ПП под действием ВЧ–разряда был обнаружен переход из аморфной фазы в "смектическую", а из "смектической"– в a –кристаллическую [15]. Для образцов изотактического ПП, полученных на гомогенной каталитической системе rac-Et(Ind)2ZrCl2–метилалюмоксан и модифицированных в НЧ–разряде, методом рентгеноструктурного анализа был обнаружен переход из g –кристаллической формы в a –кристаллическую [16]. Одновременно наблюдалось повышение температуры плавления, увеличение доли изотактических пентад [mmmm], повышение параметров стереорегулярности, увеличение молекулярной массы и уменьшение растворимости у модифицированных образцов ПП. Было сделано предположение, что ответственным за изменения структуры ПП в объеме является коротковолновое вакуумное УФ–излучение плазмы.

# Методы исследования изменений поверхностного слоя полимеров под действием плазмы

Основными методами изучения травления полимерных материалов в плазме являются: измерение скорости убыли массы (весовой и пьезокварцевый методы) и скорости выделения газообразных продуктов (масс-спектрометрия) [2,6,7]. Они описывают скорость процесса травления, а метод масс-спектрометрии позволяет получить представление о качественном и количественном составе газообразных продуктов (большую часть их массы составляют CO2, CO, H2 и H2O). ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA) и электронная микроскопия используются для сбора информации о структуре и составе поверхностного слоя полимера. С помощью ИК-спектроскопии с многократным нарушенным полным внутренним отражением (MNPIR) можно получить информацию о химической структуре (группы, связи) поверхностного и приповерхностного слоя как до, так и после травления. Метод ЭСХА дает информацию об элементном составе и химической структуре (группы) полимера, а с помощью метода электронной микроскопии можно фиксировать изменения надмолекулярной структуры полимерного материала.

Одним из наиболее информативных методов исследования состава и структуры полимеров в процессе плазмохимической модификации является метод ИК–спектроскопии МНПВО [17], поскольку он позволяет изучать химическую природу материала в тонком слое (до нескольких мкм). Рабочими элементами приставки МНПВО служат кристаллы KRS–5, халькогенидное стекло, монокристаллы Si и Ge , обеспечивающие не менее 25 исходных отражений анализирующего луча при углах падения 30–60° . Использование современных приборов – ИК–Фурье–спектрометров (например, Bruker IFS66 FTIR, Nicolet Impact 400 IRF) позволяет не только получить высокое разрешение полос поглощения, но и фиксировать профили концентраций определенных структур на глубину до 10нм. Метод позволяет документировать водородное отщепление и сшивку в поверхностном слое, прививать тонкий слой на поверхность, определять образование функциональных групп различной химической природы или изменение их количества (например, кислородных, азотных и фторсодержащих структур) [18]. Для отнесения полос поглощения используют ряд монографий [17,19,20].

Не менее важные данные по составу и структуре модифицированных пленок могут быть получены с помощью метода ЭСХА [21]. Он позволяет не только иметь информацию о химическом составе очень тонкого поверхностного слоя полимера (20–100А° ), но и путем послойного травления в условиях высокого вакуума получать данные об изменении состава и структуры материала по его толщине, т.е. определять глубину обработки в плазме [1,6]. С помощью современных спектрометров ЭСХА (например, Shimadzu-ESCA-750, Perkin Elmer-5300-PHI, Ulvac-Phi 5300) можно проводить элементный анализ C, N, O, Si, F, H, Cl, S и др. Спектры (например, C1s, O1s, N1s, Si2p и т.д.) рассчитываются с использованием Гауссовых функций по нелинейной схеме наименьших квадратов. Элементная единица полимера может быть использована для расчета изменения элементного состава на основе полученных данных. Следует отметить, что метод способен определять типы других функциональных групп (таких, как сульфогруппы, азот- и фторсодержащие группы и другие), а также степень окисления поверхности и типы образовавшихся кислородсодержащих групп. Он также может определить потерю ароматичности из-за насыщения или разрыва ароматического кольца. [15, 16].

Метод электронной микроскопии (ЭМ), который широко используется для установления надмолекулярной структуры полимеров [22], позволяет получать важные результаты при исследовании тонких полимерных слоев, наносимых на поверхности плазмохимической полимеризацией [15]. Плазмохимическое осаждение полимерного слоя на подложку с другим химическим составом, например прививка кремнийорганического полимера на поверхность пористого полипропилена или винилимидазольного полимера на Kapton HR, может быть проверено с помощью электронной микроскопии. Этот процесс также позволяет точно настроить включение полимера в виде порошка в предполагаемую структуру покрытия. В некоторых случаях этот порошок образуется в газовой фазе плазмы и оседает в пленке, сильно снижая ее однородность, диэлектрические и электрофизические характеристики - свойства, крайне важные для применения пленок в микроэлектронике. Кроме того, ЭМ позволяет регистрировать изменения надмолекулярной структуры и профиля шероховатости полимеров во время травлении в плазме.

Для изучения процессов, происходящих в плазме, используется также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)[23]. Хорошо известно [1], что полимеры, полученные в плазме, содержат значительную концентрацию долгоживущих, захваченных свободных радикалов, в основном алкильного ряда. Это характерно для рекомбинационного механизма, который является основным механизмом плазмохимической полимеризации, при котором образование и гибель радикалов происходят одновременно и независимо друг от друга. Эти радикалы имеют синглетный ЭПР-спектр, который не зависит от состава исходного материала и имеет g-фактор, сравнимый с коэффициентом свободного электрона. Методом ЭПР определяются не только радикалы, сконцентрированные на поверхности и активные в контактных качествах; улавливаются все радикалы, присутствующие в объеме образца. Это обязательно нужно учитывать при использовании данного метода для изучения процесса плазмохимической модификации полимеров.

С помощью метода ЭПР была получена информация о механизме образования гидрофильных групп на поверхности гидрофобных полимеров (ПП, ПЭ, ПС, полиэтилентерефталат – ПЭТФ, полиэтилентерефталамид) при их модификации в разряде инертных газов (Ar, He) [15]. Было установлено образование свободных радикалов, которые при выносе образцов на воздух или в атмосферу кислорода окисляются и превращаются в гидрофильные кислородсодержащие группы различной химической природы. Высокая концентрация свободных радикалов была найдена при активации поверхности ПП, ПЭ и ПЭТ в плазме инертных газов, N2 , O2, воздуха и их смесей [16]. На активированной таким образом поверхности традиционным методом (из раствора) проводили полимеризацию и прививали гидрофильные покрытия из АК, аллиламина (АА), ММА, этиленгликольметакрилата (ЭГМА), N–винилпиролидона (ВП), глицидилметакрилата.

Следует отметить, что появились исследования, в которых проводят определение концентрации радикалов на поверхности путем их титрования дифенилпикрилгидразином [16].

В последнее время для исследования процессов модификации полимеров в плазме стали применять несколько методов, которые ранее не использовались. Эти методы включают использование ядерного магнитного резонанса (13C ЯМР), рентгеноструктурный анализ и метод динамического конденсатора для измерения поверхностного заряда.

Метод ЯМР 13C был применен при исследовании фазовых превращений в объеме ПП, происходящих при действии плазмы [15,16]. С помощью ЯМР 13C в твердой фазе было показано [15], что под действием ВЧ–разряда (13,56МГц) в атмосфере N2 на "закаленный" ПП происходит фазовый переход, который соответствует превращению "смектической" фазы в a –кристал-лическую. Этот результат был подтвержден рентгеноструктурными исследованиями и изучением степени кристалличности по данным ИК–спектроскопии.

Метод ЯМР 13C в растворе C2D2Cl2 был использован при исследованиях фазовых превращений в образцах изотактического ПП, модифицированного в тлеющем НЧ–разряде (50Гц) в атмосфере N2 [16]. Было найдено, что ПП во всем объеме становился более стерео– и региорегулярным, т.к. доля изотактических пентад [mmmm] увеличивалась с 0,828 до 0,895, а инверсии полностью исчезали. Переход из g -кристаллической в a -кристаллическую фазу был установлен методом рентгеноструктурного анализа по изменению рефлексов 2q =20° (g –фаза) и 2q =18,3° (a –фаза): если исходный ПП содержал 40–60% g –фазы, то модифицированный практически полностью состоял из a –фазы.

Поверхностный потенциал и количество зарядов на поверхности полимера можно определить с помощью метода динамического конденсатора [24, 25]. Используя эту методику для исследования плазмохимической модификации ПИ в тлеющем разряде, описано, как под действием разряда в поверхностных слоях полимера возникают как положительные, так и отрицательные зарядовые состояния и как эти состояния способствуют повышению гидрофильности полимера [15,16,26].

# Физико-химические основы плазмохимической модификации

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных, в основном описывающих изменение характеристик и состава полимерных поверхностей, подвергающихся плазменному воздействию. Тем не менее существуют феноменологические теории о механизме этого процесса в самом общем виде. Такая ситуация обусловлена сложностью двух связанных с процессом объектов: полимерных материалов и низкотемпературной плазмы.

Как уже отмечалось ранее, активными элементами в процессе модификации поверхности полимерных материалов в низкотемпературной плазме могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также УФ-излучение. Характерные значения энергий частиц свидетельствуют о поверхностном характере их воздействия [1-3,6,9,27], за исключением ВУФ-излучения, глубина поглощения которого в значительной степени зависит от структуры полимера [4,5].

Под воздействием такого разнообразия активных частиц на поверхности полимеров наблюдается множество процессов, которые практически невозможно разделить на последовательные стадии. К ним относятся травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивка, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка тонких пленок различной химической природы к модифицируемой в плазме поверхности и т.д. Вышеперечисленные направления обычно сосуществуют одновременно в процессе многоканального плазмохимического модифицирования, что приводит к единому результату - изменению структуры и характеристик поверхности полимерного материала.

Размещение образца в определенной зоне (у электродов, в катодной капле, в послесвечении и т.д.) и частота разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) оказывают существенное влияние на вклад различных активных частиц плазмы.

Тип газа, используемого для получения плазмы, имеет решающее значение; в плазмохимии этот тип плазмы отличается от неполимерообразующей плазмы синтезом в ней полимеров [1]. H2, N2, NH3, O2 и воздух - инертные газы, которые не образуют полимеров в плазме; тем не менее, они изменяют поверхность изменяемого материала, образуя полярные группы (для N2, NH3, O2 и воздуха), что изменяет состав полимера. "Мономеры", которые образуют полимеры путем введения химических структур в плазму. Эти газы создают макромолекулы, причем не обязательно, чтобы "мономер" имел ненасыщенные связи (например, CF4, C6H6, насыщенные углеводороды и т. д.).

Первичные действия в полимере, модифицированном в плазме, приводят к разрыву химических связей и образованию свободных радикалов, в том числе долгоживущих. Затем эти радикалы подвергаются рекомбинации и химическим превращениям, в том числе окислительным, таким как сшивка и деструкция, образование ненасыщенных связей, образование полярных групп и т.д. Поскольку модифицированные полимеры используются и хранятся в окружающей среде, а образцы для исследований обычно выбрасываются в атмосферу, окислительные реакции практически всегда присутствуют при модификации в плазме.

Осаждение полимера в плазме является рекомбинационным процессом [1], в котором образование и гибель свободных радикалов не являются последовательными и зависящими друг от друга (как при цепном механизме) стадиями. Это объясняет и возможность использования для плазмохимического метода осаждения пленок практически любых органических и элементорганических соединений. Более того, нерегулярный и вероятностный характер структуры образующихся в плазме полимеров приводит к тому, что для осаждения гидрофильных покрытий из соединений с двойной связью часто применяют традиционные методы полимеризации с предварительной активацией поверхности исходного материала в плазме (создание поверхностных радикалов, по которым затем идет обычный цепной процесс прививки).

Тем не менее, применению этой процедуры в определенных технологиях не мешает недостаточное понимание механизма плазмохимической модификации полимеров. В процессе их разработки тщательно выясняется тип выбранного разряда и идеальные условия, при которых он действует, чтобы получить требуемые свойства модифицируемого полимера. При переходе от лабораторных исследований к промышленному процессу эти статистические данные уточняются и рассчитываются в соответствии с конкретными единицами измерения.

Список литературы

1. Х.Ясуда. Полимеризация в плазме. М : Мир. 1988. 374с.
2. A. Ricard. Reactive plasmas. Paris : SFV. 1996. 180p.
3. J. Ziegler, J. Biersack, J. Littmark. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press.1985.
4. Дж. Гиллет. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М. : Мир. 1988. 389с.
5. А.А. Качан, П.В. Замотаев. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. Киев : Наукова думка. 1990. 280с.
6. А.Б. Гильман, В.К. Потапов // Прикладная физика.1995. Вып.3-4. С.14-22.
7. А.М.Красовский, Е.М.Толстопятов. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: А.М.Красовский, Е.М.Толстопятов. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника. 1989. 181с.
8. T. Hirotsu, S. Ohnishi // J. of Adhesion. 1980. V.11. P.57.
9. " Plasma Surface Modification of Polymers. Relevance to Adhesion". Eds. M. Strobel, C.S. Lyons, K.L. Mittal. The Netherlands : VSP BV. 1984.
10. A.I. Kinloch. Adhesion and Adhesives. N.Y.: Chapmen and Hall.1987.
11. D.H. Kaelble. Physical Chemistry of Adhesion. N.Y.: Wiley Inc. 1971. P.141.
12. S. Wu. Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. 342 p.
13. Ю.В. Липин, А.В. Рогачев, С.С.Сидорский, В.В.Харитонов. Технолгия вакуумной металлизации полимерных материалов. Гомель: Гомельское отд. БИТА. 1994. 206с.
14. M.H. Bernier, J.E. Klemberg-Saphiea, L. Martinu, M.R. Wertheimer. Metallization of Polymers. Washington: D.C. American Chemical Soc. 1990.
15. Proceedings of 12th International Symposium on Plasma Chemistry. Minneapolis: University of Minnesota Press. 1995. V.1.P.21.
16. Proceedings of 13th International Symposium on Plasma Chemistry. Beijing: Peking University Press. 1997. v.3.P.1304.
17. Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир. 1970. 336с.
18. M. Nitscke, J. Meichsner // J. of Appl. Polym. Sci. 1997. V.65. N2. P.381.
19. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М: Химия. 1976.
20. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fately, J.G. Grasseli. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. N.Y.: Academic Press. 1991.
21. Polymer Surface. Eds.D.T. Clark, W.J. Feast. London: Wiley Inc. 1978.
22. Modern developments in electron microscopy. Ed. B.M.Siegel. N.Y.– London: Academic Press. 1964.
23. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир. 1970. 434с.
24. Электреты. Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир. 1983.
25. Г.А. Лущейкин. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия. 1988. 157с.
26. Proceedings of 3th International Conference on Electric Charge in Solid Insulators (CSC`3). Tours (France): SFV. 1998.
27. "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers". Ed. R.d`Agostino. N.Y.: Academic Press. 1990. 305p.
28. P.W. Kramer, Y.-S. Yeh, H. Yasuda // J. of Membrabe Sci. 1989. V.46,. N1. P. 1-28.
29. “ Мембраны-95”. Российская конференция по мембранам и мембранным технологиям. М. : Изд. АН РФ. 1995. 205с.
30. Progress in Membrane Science and Technology. Book of Abstracts “Euromembrane`97”. 3th International Symposium. The Netherlands: University of Twente press. 1997.
31. Сборник трудов Всероссийской научной конференции “МЕМБРАНЫ–98”. М.: Изд. РАН. 1998. 265с.
32. Proceedings of 13th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA`98), Praha: Process Engineering.
33. J. of Appl. Polymer Sci.: Appl. Polymer Symposium. Proceedings of Plasma Polymerization and Plasma Interactions with Poolymer Materials. 199th National Meeting in Boston. Ed. H. Yasuda. 1990. V.46
34. Proceedings of 11th International Colloquium on Plasma Processes (CIP`97). Le Mans (France) : SFV. 1997. 383p