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].

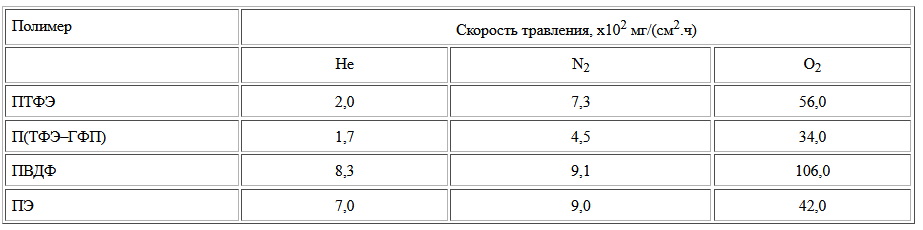
# Основные физико-химические процессы, протекающие при действии плазмы на полимерные материалы

При модификации в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого полимера. Это, во-первых, травление поверхности, приводящее к уменьшению массы полимера и образованию летучих продуктов деструкции. Процесс травления широко используется, например, в микроэлектронике как для очистки поверхности полимерных слоев, так и для получения их необходимой конфигурации (глубокое травление с применением маски). Во-вторых, это окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов; оно приводит к гидрофильности за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, вхождение атомов N и F в структуру полимера). Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов, изменяя его диффузионные характеристики. И, наконец, с помощью плазмы можно осуществить прививку очень тонких слоев полимеров различной химической природы, что позволяет полностью изменить поверхностные характеристики материала-подложки. Прививка возможна не только непосредственно в плазме, но и с использованием ее для предварительной активации поверхности, после чего применяются традиционные методы полимеризации, например, в растворе.

Следует особо подчеркнуть, что перечисленные выше физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации часто одновременно и в различных сочетаниях.

При травлении полимеров в плазме происходит разрушение поверхностного слоя и удаление образующихся при этом газообразных продуктов [7]. Травлению подвергается поверхностный слой полимера, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса. Скорость травления зависит как от вида газа, в атмосфере которого оно проводится, так и от структуры и свойств полимера. В табл.1 приведены скорости травления в плазме для ряда полимеров и различных газов [8]. 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

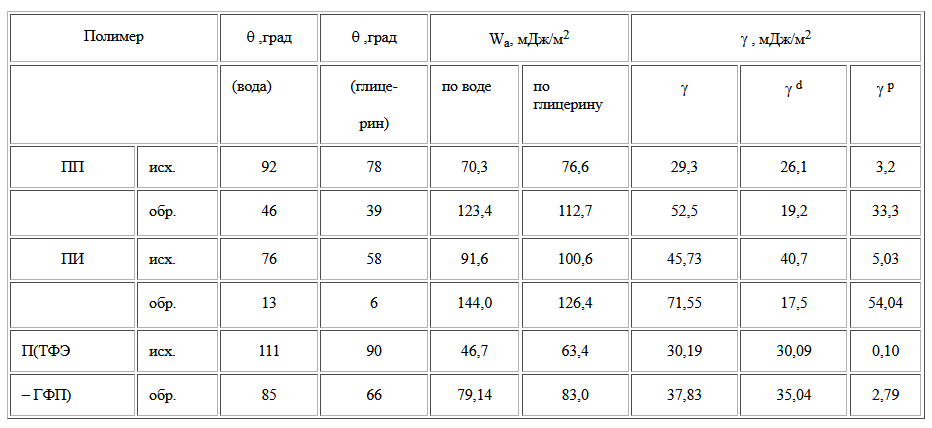
Следует отметить, что методы травления и распыления полимеров с использованием плазмы могут применяться и для вакуумного осаждения полимерных покрытий [7].

# Изменение контактных свойств поверхности полимеров

Наиболее важным в практическом отношении результатом воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы (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

Значения краевого угла смачивания для модифицированных полимеров зависят от природы газовой фазы и условий обработки в плазме. Например, воздействие разряда в атмосфере воздуха, кислорода, азота или аммиака приводит к превращению поверхности ПП из гидрофобной в гидрофильную, тогда как плазменная прививка тетрафторэтилена (ТФЭ), перфторпропана, октафторциклобутана и других перфторированных соединений позволяет значительно увеличить гидрофобность поверхности полисульфона (ПСУ). Увеличение давления в газовой фазе, тока разряда и времени обработки, например при действии плазмы воздуха на ПИ, приводит к уменьшению q . Основные изменения гидрофильности происходят, как правило, в течение короткого времени воздействия (первые 30–120с), что также является характерной особенностью процесса.

С точки зрения практического использования модифицированных полимеров важным является сохранение гидрофильности в течение длительного времени. Плазмохимическая обработка позволяет получить устойчивую гидрофилизацию, например: для ПП q < 600 сохраняется и через30 суток, а поверхность ПИ остается гидрофильной (q < 500) в течение 12 месяцев. Увеличение q со временем происходит, в основном, в первые 10 суток хранения, а затем скорость этого процесса существенно уменьшается.

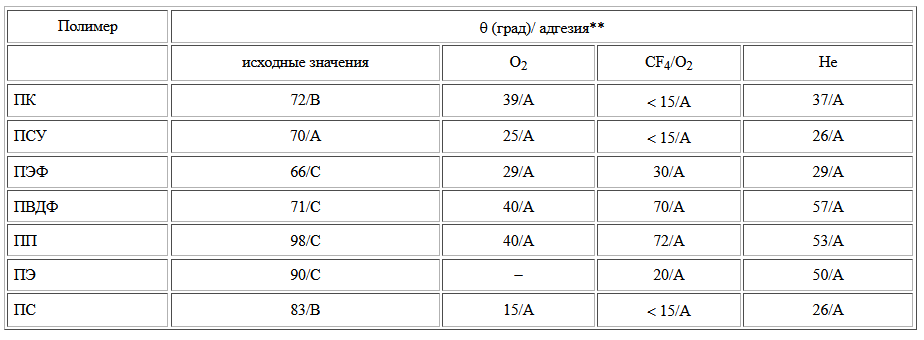
Воздействие плазмы, приводящее к гидрофилизации и высокой степени очистки поверхности, позволяет существенно улучшить адгезионные свойства полимерных материалов [6,9,10]. Это очень важно с точки зрения практического использования полимеров, например, при склеивании поверхностей различной природы с помощью клеев и клеевых композиций; для обеспечения физико–механических и других свойств композиционных материалов за счет высокой адгезии полимерных наполнителей к связующему; для создания высокотемпературной электрической изоляции металлических проводов и кабелей и т.п.

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.

Адгезионные свойства полимера можно значительно улучшить, если на его поверхности осадить с использованием плазмы полимерное покрытие, обладающее хорошими контактными свойствами по отношению к адгезивам, клеям и т.п., и одновременно имеющее высокую адгезию к поверхности исходного материала. Такой процесс обязательно включает стадию предварительной активации поверхности в плазме, при этом само нанесение покрытия может быть проведено как путем плазменной полимеризации, так и с помощью традиционных методов получения полимеров, например, в растворе [1,6]. Для полимеризации в плазме могут быть использованы практически любые органические и элементорганические соединения, образующие гидрофильные покрытия, при этом наличие кратных связей не является необходимым (например, углеводороды, спирты, кетоны, эфиры, органические кислоты, силаны и т.п.). Для осаждения полимера на активированной в плазме поверхности традиционными методами используются мономеры, содержащие винильную связь: акриловая (АК) и метакриловая (МАК) кислоты, винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММА), этилакрилат, 2–гидроксиэтилметакрилат, акрилнитрил (АН) и т.п.

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 воздействие плазмы на полимеры рассматривали как процесс, связанный с изменением только их поверхностных свойств. Структурно–химические превращения наблюдались на поверхности и в тонком приповерхностном слое и не влияли на объемные свойства полимерных материалов. Однако известно, что УФ-излучение плазмы может проникать вглубь полимера, причем глубина его проникновения и поглощение в значительной степени зависят от структуры и свойств материала [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 характеризуют скорость процесса травления, а метод масс–спектрометрии дает также представление о качественном и количественном составе газообразных продуктов (их основную массу составляют СO2, СО, H2, H2O). Для получения данных о составе и структуре поверхностного слоя полимера используют методы ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и электронной микроскопии. Метод ИК–спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) позволяет получать данные о химической структуре (группы, связи) на поверхности и в приповерхностном слое до 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 установить образование функциональных групп различной химической природы или изменение их количества (например, кислород–, азот– и фторсодержпщие структуры), фиксировать отрыв водорода и сшивание в поверхностном слое, а также прививку тонкого слоя на поверхности [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]. Использование современных ЭСХА–спектрометров (например, Shimadzu–ESCA–750, Perkin Elmer–5300–PHI, Ulvac–Phi 5300) дает возможность проведения элементного анализа по C, N, O, Si, F, H, Cl, S и т.п. с расчетом спектров ( например C1s, O1s, N1s, Si2p и др.), используя функции Гаусса по нелинейной схеме наименьших квадратов. На основании полученных данных можно рассчитать изменение элементного состава полимера, исходя из его элементарного звена. Следует особо отметить, что метод позволяет определять степень окисления поверхности и вид образующихся кислородсодержащих групп, потерю ароматичности путем насыщения или разрыва ароматического кольца, а также устанавливать виды других функциональных групп (азот– и фтор–содержащих, сульфогрупп и т.п.) [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]. С помощью ЭМ можно подтвердить сам факт плазмохимического осаждения слоя полимера на подложку иной химической природы, например прививку кремнийорганического полимера на поверхность пористого ПП или полимера из винилимидазола на Kapton HR. Метод позволяет также контролировать наличие порошкообразного полимера в структуре осаждаемого покрытия. Такой порошок при определенных условиях образуется в газовой фазе плазмы и встраивается в пленку, существенно ухудшая ее однородность, диэлектрические и электрофизические характеристики, т.е. свойства, которые важны при использовании пленок в микроэлектронике. ЭМ позволяет также фиксировать изменения профиля шероховатости и надмолекулярной структуры полимеров при травлении в плазме.

Для изучения процессов, происходящих в плазме, используется также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)[23]. Известно [1], что синтезированные в плазме полимеры, содержат значительные количества захваченных долгоживущих свободных радикалов, в основном, алкильного типа. Это характерно для рекомбинационного механизма, играющего основную роль в плазмохимической полимеризации, когда образование и гибель радикалов не являются последовательными и зависящими друг от друга стадиями. Спектр ЭПР таких радикалов представляет собой синглет с g–фактором, близким к g–фактору свободного электрона и не зависит от природы исходного вещества. Методом ЭПР фиксируются все радикалы, находящиеся в объеме исследуемого образца, а не только те, которые локализованы на его поверхности и активны в контактных свойствах. Это, безусловно, следует 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 последние годы для изучения процессов, происходящих при модификации полимеров в плазме, используют ряд методов, которые ранее не применялись; такие как метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР 13C), рентгеноструктурный анализ, измерение поверхностного заряда методом динамического конденсатора.

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.

Метод динамического конденсатора позволяет измерять величину поверхностного потенциала и рассчитывать количество зарядов на поверхности полимера [24,25]. Использование этого метода при изучении процесса плазмохимической модификации ПИ в тлеющем НЧ–разряде позволило не только установить, что действие разряда приводит к возникновению в поверхностных слоях полимера отрицательных и положительных зарядовых состояний, но и показать их роль в увеличении гидрофильности полимера [15,16,26].

# Физико-химические основы плазмохимической модификации

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных, характеризующих, в основном, изменение свойств и структуры поверхности модифицированных в плазме полимеров. Однако, представления о механизме этого процесса существуют в самом общем виде и являются феноменологическими. Это обстоятельство связано со сложностью обоих объектов, принимающих участие в процессе: и низкотемпературной плазмы, и полимерных материалов.

Выше было отмечено, что для низкотемпературной плазмы активными компонентами процесса модификации поверхности полимерных материалов могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также ВУФ–излучение. Характерные значения энергий частиц свидетельствуют о поверхностном характере их воздействия [1–3,6,9,27], за исключением ВУФ–излучения, глубина поглощения которого существенно зависит от структуры полимера [4,5].

Под воздействием такого разнообразия активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов : травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивание, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п., которые практически невозможно разделить на последовательные стадии. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным, и, как правило, указанные выше его направления сосуществуют одновременно с единым результатом – изменением структуры и поверхностных свойств полимерного материала.

Вклад различных активных частиц плазмы в значительной степени зависит от частоты разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) и расположения образца в его определенной зоне (на электродах, в катодном падении, в послесвечении и т.д.).

Существенную роль играет природа плазмообразующего газа: в плазмохимии различают полимеробразующую плазму (в такой плазме происходит образование полимеров) и плазму, которая сама полимеров не образует [1]. Не образуют полимеров в плазме инертные газы, Н2, N2, NH3, O2, воздух, но их действие изменяет поверхность модифицируемого материала, в том числе с включением в состав полимера с образованием полярных групп (для N2, NH3, O2, воздуха). Полимеробразующие газы (“мономеры”) вносят в плазму химические структуры, из которых затем образуются макромолекулы, причем наличие ненасыщенных связей в “мономере” совсем не обязательно (например, CF4, C6H6, насыщенные углеводороды и т.п.).

Результатом первичных актов в структуре модифицируемого в плазме полимера является разрыв химических связей и образование свободных радикалов (в том числе, долгоживущих), которые затем претерпевают химические (в том числе, окислительные) и рекомбинационные превращения: сшивание и деструкцию, образование ненасыщенных связей, образование полярных групп и т.п. Окислительные процессы практически всегда присутствуют при модификации в плазме, так как образцы для исследований, как правило, выносят на воздух, а модифицированные полимеры используют и хранят в условиях атмосферы.

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).

Однако, недостаточность современных знаний о механизме плазмохимической модификации полимеров не является препятствием для использования этого процесса в конкретных технологиях. При их разработке выбирают вид разряда и тщательно определяют оптимальные условия его воздействия с целью получения у модифицируемого полимера необходимых характеристик. При переходе от лабораторных исследований к промышленному процессу эти данные оптимизируют и отрабатывают применительно к конкретной используемой установке.

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