

УДК 541.64+537.525

## **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**А. Б. Гильман, В. К. Потапов**

ГНЦ Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва, Россия

*Рассмотрены физико-химические процессы, происходящие при воздействии плазмы тлеющего разряда на поверхности полимерных материалов: травление, окисление, сшивание, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с компонентами газовой фазы и прививка тонких полимерных слоев.*

*Показано, что воздействие плазмы приводит к улучшению контактных свойств полимеров, в частности, смачивания и адгезии.*

Одной из наиболее перспективных и развивающихся в настоящее время областей плазмохимии является модификация поверхности полимерных материалов. Это связано прежде всего с расширением областей использования полимеров, которые уже выпускаются в промышленном масштабе. Например, для создания композиционных материалов (КМ) на основе нитей из высокопрочного полиэтилена необходимо увеличить адгезионные характеристики полимера; аналогичным образом решалась задача и при использовании политетрафторэтилена в композиционном слоистом материале для авиационной техники.

Экологически чистые современные плазмохимические технологии значительно выигрывают по сравнению с химическими методами модификации, в которых используются такие реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочно-земельные металлы и их соединения и т. п. Следует также отметить, что уже с середины 80-х годов в ряде промышленно развитых стран достаточно широко производится необходимое вакуумное оборудование, в том числе вакуумные камеры различных размеров, специально приспособленные для проведения плазмохимических процессов.

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только поверхность обрабатываемого материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 Å до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, что чрезвычайно важно с точки зрения сохранения механических, физико-химических и электрофизических свойств модифицируемых материалов.

При модификации в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит от состава газовой фазы разряда, структуры и состава полимера. Это, во-первых, травление поверхности, приводящее к уменьшению массы полимера и образованию летучих газообразных продуктов деструкции; этот процесс имеет особо важное значение для проблем микроэлектроники. Во-вторых, это окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается для очень широкого круга полимеров и приводит к образованию полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности (смачивание, адгезию, склеивание и т. п.). Однако возникновение полярных групп под действием плазмы возможно за счет разрыва связей в характерной структуре полимера, а также включения в состав полимера характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (азотирование и фторирование поверхности с вхождением атомов N и F в структуру материала). Тлеющий разряд в ат-

Структурные и физико-химические процессы при воздействиях плазмы на полимерные материалы\*

Вид процесса	Газ	Полимер	Условия воздействия плазмы	Литература
Травление	O <sub>2</sub>	Картон Н, ПИ	Положительный столб разряда постоянного тока, T <sub>обр</sub> = 295—400 К	[1—3]
	O <sub>2</sub>	ПЭ, ПВС, ПВХ	Разряд постоянного тока, 90—105 Па, 15—40 мА	[4]
	O <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	Картон Н	То же, 50—250 Па, 20—80 мА	[5]
	He, O <sub>2</sub> , SF <sub>4</sub> (96%), O <sub>2</sub> (4%)	ПЭ, ПП, ПК, ПВДФ, ПСУ	13,56 МГц, 250 Вт, 150 торр, поток газа 0,3 мл/мин	[6]
	Ar, O <sub>2</sub>	ПДФЭ	1 кГц, 120 Па, 0,3 мА/см <sup>2</sup>	[7, 8]
	Ar	ПЭ	13,56 МГц, 100 Вт, 20 мл/мин	[9]
Окисление и окислительное травление	O <sub>2</sub>	ПП	13,56 МГц, 100 Вт, 2 Па, 20 с, 8 см <sup>3</sup> /мин	[10]
	O <sub>2</sub> , воздух	ПП, ПЭФ	40,6 МГц, 63—130 Па, 10—300 с	[11]
	O <sub>2</sub> , воздух	ПЭ порошок	13,56 МГц, кипящий слой	[12]
	O <sub>2</sub> , воздух, пары воды	ПП	13,56 МГц, 100 Вт, 2 Па	[13]
	O <sub>2</sub>	ПП	13,56 МГц, 0,1 торр, ≥ 5 Вт	[14]
	O <sub>2</sub> , Ar с продувкой O <sub>2</sub>	ПЭ	13,56 МГц, после разряда в Ar, продувка O <sub>2</sub> , 1 атм, 20 мин	[9]
Сшивание поверхностного слоя	O <sub>2</sub>	ПММА	2·10 <sup>3</sup> +1·10 <sup>2</sup> А, 0—5400 с, 72,9—112,4 Па	[15]
	Ar, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	ПЭ	13,56 МГц, 60—150 Вт, 0,1 торр, 2—60 мин	[16]
	O <sub>2</sub> , воздух	Найлон	13,56 МГц, до 100 Вт	[17]
	Ar, H <sub>2</sub> , He, воздух	ПАН	60 Гц, 350 Вт, 30—720 с, 0,05 — 1 торр	[18]
Разрыв связей с образованием полярных групп	Ar, O <sub>2</sub> , воздух	ПИ	1 кГц, 10—480 с, 50—100 мА, 0,1—0,25 мм рт. ст.	[19, 20]
	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	Картон Н	20 кГц, 150 мА, 13,3 Па, 180 с, 10 см <sup>3</sup> /мин	[21]
	NO, NO <sub>2</sub>	Картон Н	13,56 МГц, 50 Вт, 185 мторр	[22]
Образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой	H <sub>2</sub> O	Картон Н	13,56 МГц, 10—30 Вт, 0,1—0,3 торр, 10, 20 и 30 см <sup>3</sup> /мин	[23]
	NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	ПУ	13,56 МГц, 10—20 с, воздействие озона	[24]
	N <sub>2</sub>	ПЭ, ПС	60 Гц, 160 Вт, 0,4 мм рт. ст., 30 с, 150 см <sup>3</sup> /мин	[25]
	CF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , SF <sub>6</sub>	ПС	13,56 МГц, 0,05—100 Вт, 0,08—0,12 торр, 20—240 с	[26]
	H <sub>2</sub>	ПДФЭ, ПВДФ		

Окончание табл. 1

Вид процесса	Газ	Полимер	Условия воздействия плазмы	Литература
Образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой	$H_2 + H_2O, CH_3OH,$ $CHCHO$	ПТФЭ, ПВДФ	13,56 МГц, 100 Вт, 0,1–0,2 торр, 5–20 мин	[27]
	$NH_3$	ПДМС	13,56 МГц, 10–100 Вт, 0,03–0,3 торр, 200 с	[28]
	$CF_4$	ПТМСП	13,56 МГц, 100–300 Вт, 13,3 Па, 7–600 с	[29]
	$CF_4, CH_4, CF_4/CH_4$	ПЭТФ	100 кГц, 250–350 Вт, 0,05–1,0 тпаб, 2,1 мин	[30]
	$CF_4, C_2F_4$	ПЭТФ	13,56 МГц, 10–20 Вт, 0,7 торр, 1–10 мин	[31]
	$NH_3$	ПЭ	13,56 МГц, $\leq 100$ Вт, 30–300 с	[32]
Прививка тонких полимерных слоев	АК	ПЭ	125–375 кГц, 5–50 Вт, 17 мторр, 120 с, 4 см <sup>3</sup> /мин	[33]
	АА	ПЭ	13,56 МГц, 5–120 Вт, 0,5 торр, 1–40 мин	[34–36]
	АА, АК	ПЭ	13,56 МГц, 5–50 Вт, 10 мин, 0,2 торр	[37]
	ГМДС, ГМДС	ПЭ	13,56 МГц, 40–100 Вт, 100 см <sup>3</sup> /мин	[38]
	ГМДС	ПЭ	13,56 МГц, 0,1 торр, 0,5–50 Вт	[39]
	ГМДС, силаны	ПП	13,56 МГц, 27 Па, 1–100 мин, 50–200 кДж/г	[40]
	Силаны	ПММА	3,9 МГц, 37 Вт, 40–80 мН, 60 мин, 2–4·10 <sup>3</sup> см <sup>3</sup> /с	[41]
	Эфиры, АК, кетоны, спирты, углеводороды	ПТФЭ	1 кГц, 50 Гц, 15 Па, 0,1–0,2 мА/см <sup>2</sup> , 10–600 с	[42]
	$C_2H_4/C_2F_4$	ПТФЭ	13,56 МГц, $\leq 10$ Вт, 0,18 торр, $\leq 3$ см <sup>3</sup> /мин	[43]
	$C_6F_{12}, CH_2CH_2O$	ПСУ, ШОБ	13,56 МГц, $\leq 40$ Вт, 55–70 Па, 15–30 мин	[44]
	АА, $C_6H_5C_2H_3$	Уриех-S	13,56 МГц, 60–120 Вт, 13–80 Па, 1 мин	[45]

\* Здесь и далее по тексту обозначения полимерных материалов и химических соединений:

ПИ — полиимид; ПЭ — полиэтилен; ПВС — поливиниловый спирт; ПВХ — поливинилхлорид; ПП — полипропилен; ПК — поликарбонат; ПВДФ — поливинилденфторид; ПСУ — полисульфон; ПТФЭ — политетрафторэтилен; ПЭТФ — полиэтилентерефталат; ПММА — полиметилметакрилат; ПАН — полиакрилонитрил; ПУ — полиуретан; ПДС — полидиметилсилоксан; ПТМСП — политриметилсилилпропан; ШОБ — полигидроксисульфат; АК — акриловая кислота; АА — аллиламин; ГМДС — гексаметилдисилоксан; ТМДС — тетраметилдисилоксан

мосфере инертных газов и воздуха способен вызывать сшивание поверхностного слоя для ряда полимерных материалов, изменяя диффузионные характеристики поверхностного слоя. И, наконец, с помощью тлеющего разряда можно осуществить прививку сверхтонких слоев полимеров различной химической природы, что приводит к полному изменению поверхностных характеристик материала-подложки. Прививка возможна не только непосредственно в плазме, но и с использованием, после активации в разряде, традиционных методов полимеризации, например, в растворах.

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

В табл. 1 представлены примеры процессов, протекающих при воздействии плазмы тлеющего разряда на поверхности ряда полимеров, по материалам работ, появившихся в литературе в основном за последние пять лет.

При травлении поверхности полимеров в плазме наблюдается разрушение поверхностного слоя с удалением летучих продуктов в объем. Скорость травления зависит как от вида газа, в атмосфере которого проводится травление в разряде, так и от структуры и свойств полимера. В табл. 2 приведены скорости травления в плазме ряда полимеров и различных газов [46]. Видно, что наибольшая скорость наблюдается в случае окислительного травления, а среди полимеров — для ПВДФ, содержащего двойные связи.

Таблица 2

Скорости травления некоторых полимеров  
в плазме He, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> [46]

Полимер	Скорость травления, x10 <sup>2</sup> мг/(см <sup>2</sup> · ч)		
	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
ПТФЭ	2,0	7,3	56,0
П(ТФЭ-ГФП)*	1,7	4,5	34,0
ПВДФ	8,3	9,1	106,0
ПЭ	7,0	9,0	42,0

\* Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.

Воздействие плазмы на поверхность полимера приводит к изменению его контактных свойств, таких как смачиваемость и адгезия. В табл. 3 приведены данные для некоторых полимеров по величинам краевых углов смачивания ( $\theta$ ) и адгезии тонких слоев напыленного методом вакуумного термораспыления Al до и после обработки в плазме тлеющего разряда в атмосферах O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> и He [6]. Видно, что для всех полимеров действие плазмы приводит к увеличению смачивания (уменьшению краевых углов) и значительному улучшению адгезии.

Т а б л и ц а 3

Смачиваемость по воде (бидистилляту) и адгезия для ряда промышленных полимерных пленок, обработанных в плазме [6]

Полимер	$\theta$ (град.)/адгезия*			
	исходные значения	O <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	He
ПК	72/В	39/А	< 15/А	37/А
ПСУ	70/А	25/А	< 15/А	26/А
ПЭФ**	66/С	29/А	30/А	29/А
ПВДФ	71/С	40/А	70/А	57/А
ПП	98/С	40/А	72/А	53/А
ПЭ	90/С	—	20/А	50/А
ПС	83/В	15/А	< 15/А	26/А

\* Адгезия определена методом отрыва напыленного слоя алюминия с помощью липкой ленты: А — очень хорошая; В — хорошая; С — средняя.

\*\* Полиэфир.

Большинство полимеров характеризуется низкими значениями величин поверхностной энергии ( $\gamma$ ). Воздействие плазмы приводит к существенным изменениям энергетических характеристик поверхности. Расчеты  $\gamma$ , в том числе ее полярного ( $\gamma^p$ ) и дисперсионного ( $\gamma^d$ ) компонентов по методике [47, 48] показали, что обработка в разряде приводит как к увеличению поверхностной энергии в целом, так и, в особенности, к существенному росту ее полярного компонента (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Красные углы смачивания и поверхностная энергия для пленок ПТФЭ и ПИ, модифицированных в плазме тлеющего разряда в атмосфере воздуха [7, 20]

Полимер		$\theta$ , град.	$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>		
			$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
ПТФЭ	исходный	123	28,67	27,45	1,22
	после обработки	90	30,18	27,37	2,81
ПИ	исходный	85	67,25	67,22	0,03
	после обработки	13	71,02	17,61	53,41

Исследования изменений структуры поверхностного слоя полимеров с помощью методов ИК-спектроскопии МНПВО [7, 8, 10, 16, 21—23, 27, 37] и электронной спектроскопии для химического анализа [21—23, 27, 37, 38] показали, что в результате воздействия разряда на поверхности полимеров образуются полярные группы (в том числе кислородсодержащие), которых в исходных полимерах не было обнаружено. Методом ЭПР [7, 8, 49, 50] установлено, что модифицированные в плазме полимеры содержат значительные количества свободных радикалов, причем даже несколько секунд обработки приводит к их появлению на поверхности. Используя метод динамического конденсатора, удалось показать возникновение в полимерах

после воздействия плазмы электретных (зарядовых) состояний [51—54]. По-видимому, все наблюдаемые в структуре полимеров изменения вносят свой вклад в изменение поверхностной энергии и смачиваемости материалов, однако вклад каждого из указанных выше факторов требует проведения дальнейших исследований.

Поскольку полимерные материалы находят широкое применение в различных областях техники, можно привести ряд интересных примеров использования процессов плазмохимической модификации для придания новых свойств и качеств синтетическим волокнам, мембранам и полимерным материалам для медицинских и биологических назначений.

В табл. 5 представлены данные, касающиеся изменения свойств ряда волокон под воздействием тлеющего разряда. Видно, что плазмохимическая модификация позволяет значительно улучшить адгезионные характеристики ПЭ высокой плотности, арамидного волокна Kevlar и АЦ в композиционных материалах с различного вида связующими: эпоксидной смолой, расплавами поликарбоната, ПП, ПС и хлорированного ПЭ. Прививка в плазме ГМДС к ПЭФ приводит к уменьшению кислородного индекса волокна и уменьшению его горючести.

Т а б л и ц а 5

Воздействие плазмы тлеющего разряда на волокна

Волокно	Сработка	Свойства	Источник
ПЭФ	АА, ГМДС, воздух, ТХЭ*, ТЕХЭ**; 13,56 МГц; 20—40 Вт	Уменьшение горючести $\theta_{исх} = 57^\circ$ , $\theta_{ТХЭ} = 46^\circ$ , $\theta_{возд} = 40^\circ$	[55]
ПЭ, Kevlar	O <sub>2</sub> ; 13,56 МГц	Увеличение адгезии к эпоксидному связующему: ПЭ (118 %), Kevlar (45 %)	[56]
ПЭ	АА; 13,56 МГц	Увеличение адгезии к эпоксидному связующему, $\theta_{исх} = 65^\circ$ , $\theta_{обр} = 8^\circ$	[36]
Kevlar	Ar, O <sub>2</sub> ; 13,56 МГц; NH <sub>3</sub> — 4,1 с	Увеличение адгезии к матрице поликарбоната на 20 %	[57]
АЦ***	Воздух; 13,56 МГц	Увеличение адгезии к матрице из ПП, ПС и хлорированного ПЭ	[58]
ПЭ	O <sub>2</sub> ; 13,56 МГц; 67 Вт; 0,13 торр; 300 с	Увеличение адгезии к эпоксидному связующему	[59]

\* ТХЭ — 1,1,2-трихлорэтан.

\*\* ТЕХЭ — тетрахлорэтилен.

\*\*\* АЦ — ацетилцеллюлозное волокно.

С помощью процессов плазмохимической модификации можно получать асимметричные мембраны различного назначения (первапорация, обратный осмос, газоразделение, ультрафильтрация), используя пористые полимерные подложки. Например, перспективные мембраны для процесса первапорации смеси этанол—вода были получены путем прививки в плазме тлеющего ВЧ-разряда (13,56 МГц) гидрофобного покрытия на подложку ПСУ (ТФЭ, перфторпропан, перфторпропилен) [60] и нитрата целлюлозы (октафторциклобутан) [61]. Подложка из ПЭ была использована для создания первапорационной мембраны для смеси бензол—циклогексан: в этом случае ис-

ходную пленку модифицировали в воздушной плазме (13,56 МГц), а затем прививали тонкий слой полимера ПММА (из раствора ММА традиционным способом) [62].

Обратно-осмотические мембраны с солезадержанием до 94 % были получены путем активации в плазме Ag, N<sub>2</sub> или O<sub>2</sub> (13,56 МГц) подложки Nylon-4 и последующей прививки тонких слоев гидрофильных полимеров на основе АК, винилпирролидона и т. п. [63]. Другим примером может служить мембрана на основе ПАН, полученная сшиванием в плазме неполимеризующихся газов (Ag, He, N<sub>2</sub>, воздух, 60 Гц) тонкого поверхностного слоя этого полимера [18]. Такая мембрана обладала солезадержанием до 98 %, а на ее основе был сконструирован модуль, позволяющий, при небольших размерах, очищать до 2 м<sup>3</sup>/сут воды в диапазоне исходных рН от 1 до 10.

Для газоразделительных мембран использовали плазмохимическую модификацию таких полимеров, как ПП (покрытие на основе силоксанов) [40], полисилоксан (покрытие толщиной 5 нм на основе CH<sub>4</sub>) [64] и ПТМСП (покрытие на основе CF<sub>4</sub> толщиной 20 мкм) [29]. Лучшая достигнутая селективность для пары CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> составляла до 14 [64], а для пары O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> она составила > 4 [29].

На основе ПАН с помощью модификации в плазме ВЧ-разряда в атмосфере He и смеси He с парами воды была получена ультрафильтрационная мембрана [65] с микропористой структурой внешнего слоя и высокоразвитой поверхностью.

Главная задача в области медицины, решение которой возможно с использованием плазмохимических процессов, это улучшение совместимости полимерных материалов с кровью. В основе лежит увеличение гидрофильности поверхности полимера в результате воздействия разряда. Так было установлено, что при обработке ПЭ в ВЧ-плазме АА и АК [37], а также ПСУ и ПГОБ в разряде окиси этилена [44] гидрофильность полимеров заметно возрастала, что приводило к увеличению времени свертывания крови на 6—8 % [44]. Существенно улучшалась совместимость с кровью и для ПУ после обработки в ВЧ-разряде NH<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub> [23]. Увеличение гидрофильности важно и при использовании катетеров из ПЭ — воздействию воздушного разряда постоянного тока (ПЭ-трубки помещали в межэлектродном пространстве) позволило добиться такого эффекта [66].

Ряд мембран, полученных путем модификации поверхности полимеров с использованием плазмы, может успешно применяться для целей гемодиализа. Примером служит мембрана на основе Nylon-4, к поверхности которой после активации в плазме тлеющего ВЧ-разряда O<sub>2</sub> были привиты традиционными методами тонкие слои из винилпирролидона и эфиров метакриловой кислоты [63]. Аналогичными свойствами обладала мембрана на основе АЦ, модифицированного в ВЧ-плазме (433 МГц) CF<sub>4</sub> и SF<sub>6</sub> [67].

Приведенные выше данные свидетельствуют о широких возможностях, которыми обладает процесс плазмохимической модификации полимерных материалов. Безусловно, этот метод будет развиваться и далее как в плане теоретических исследований, так и с точки зрения его практического использования.

## Литература

1. Кувалдина Е. В., Любимов В. К., Максимов А. И., Рыбкин В. В. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 5. С. 471.
2. Буланьков Н. И., Кувалдина Е. В., Любимов В. К., Рыбкин В. В. // То же. 1992. Т. 26. № 5. С. 471.

3. Кувалдина Е. В., Любимов В. К., Рыбкин В. В.// То же. С. 475.
4. Гриневич В. И., Максимов А. И., Менагараишвили В. М., Рыбкин В. В.// То же. 1986. Т. 20. № 4. С. 367.
5. Рыбкин В. В., Кувалдина Е. В., Любимов В. К.// То же. 1993. Т. 27. № 1. С. 83.
6. Wade W. L., Mappione R. J., Binder M.// J. of Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. № 9. P. 1589.
7. Гильман А. Б., Гольдштейн Д. В., Потапов В. К., Шифрина Р. Р.// Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 5. С. 465.
8. Гильман А. Б., Гольдштейн Д. В., Потапов В. К., Шифрина Р. Р., Прутченко С. Г.// То же. 1990. Т. 24. № 1. С. 73.
9. Hsue G.-H., Wang C.-C.// J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry. 1993. V. 31. № 13. P. 3327.
10. Occhiello E., Morra M., Morini G., Garbassi F., Humphry P.// J. of Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 551.
11. Mitchenko Yu. J., Fenin V. A., Chegolya A. S.// Ibid. 1990. V. 41. № 11/12. P. 2561.
12. Inagaki N., Tasaka S., Abe H.// Ibid. 1992. V. 46. № 4. P. 595.
13. Wittenbeck P., Wokaun A.// Ibid. 1993. V. 50. № 2. P. 187.
14. Nakamura Y., Matsumoto Y., Umebauashi K., Kuwabara N.// J. of Adhesion Soc. Jap. 1993. V. 29. № 5. P. 197.
15. Каледенкова Н. В., Зайцев В. В.// Журн. Физич. химия. 1993. Т. 67. № 12. С. 2439.
16. Yao Y., Lin X., Zhu Y.// J. of Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. № 1. P. 57.
17. Kazuaki Y., Tsutomu Y., Yoshiharu U., Zempachi O., Zen-ichiro T.// Chem. Letters. 1992. V. 10. P. 2013.
18. Shimomura T., Hirakawa M., Murase J., Sasaki M., Sano T.// J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 1984. V. 38. P. 173.
19. Гильман А. Б., Потапов В. К., Тузов Л. С., Венгерская Л. Э., Григорьева Г. А., Шифрина Р. Р.// Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 79.
20. Гильман А. Б., Венгерская Л. Э., Кузнецов А. А., Матюк В. М., Лопухова Г. В., Тузов Л. С.// То же. 1994. Т. 28. № 3. С. 263.
21. Inagaki N., Tasaka S., Hibi K.// J. of Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. 1992. V. 30. N. 7. P. 1425.
22. Goldblatt R. D., Ferreira L. M., Nunes S. L., Thomas R. R., Chou N. J., Buchwatter L. P., Heidenreich J. E., Chao T. H.// J. of Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. № 12. P. 2189.
23. Giroux T. A., Cooper S. L.// Ibid. 1991. V. 43. № 1. P. 145.
24. Foerch R., Mc. Intyre N. S., Hunter D. H.// J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chemistry. 1990. V. 28. № 4. P. 803.
25. Strobel M., Thomas M. A., Lyons C. S.// Ibid. 1987. V. 25. № 12. P. 3343.
26. Clark D. T., Hutton D. R.// Ibid. № 10. P. 2643.
27. Vargo F. G., Gardella J. A., Meyer A. E., Baier R. E.// Ibid. 1991. V. 29. № 4. P. 555.
28. Gaboury S. R., Urban M. W.// J. of Appl. Polymer Sci. 1992. V. 44. № 3. P. 401.
29. Lin X., Xiao J., Chen J., Zheng G., Xu J.// Ibid. 1993. V. 48. № 2. P. 231.
30. Wang J., Feeng D., Wang H., Rembold M., Thommen F.// Ibid. V. 50. № 4. P. 585.
31. Yasuda T., Okuno T., Miyama M., Yasuda H.// J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. 1994. V. 32. № 10. P. 1829.
32. Li Z.-F., Netravali A. N., Sashse W.// J. of Mater. Sci. 1992. V. 27. № 17. P. 4625.
33. Cho D. L., Claesson P. M., Gölander C.-G., Johansson K.// J. of Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 7/8. P. 1373.
34. Tissington B., Pollard G., Ward J. M.// Composites Sci. and Technol. 1992. V. 44. P. 185.
35. Li Z.-F., Netravali A. N.// J. of Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. № 2. P. 319.
36. Li Z.-F., Netravali A. N.// Ibid. P. 336.
37. Ko T.-M., Cooper S. L.// Ibid. 1993. V. 47. № 9. P. 1601.
38. Morra M., Occhiello E., Garbassi F.// Ibid. V. 48. № 8. P. 1331.
39. Fonseca L. C., Badyal J. P. S.// Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4730.
40. Matsuyama H., Shirashi T., Teramoto M.// J. of Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. № 11. P. 1665.
41. Laoharojanaphand P., Lin T. J., Stoffer J. O.// Ibid. 1990. V. 40. № 3/4. P. 369.
42. Гильман А. Б., Гольдштейн Д. В., Шифрина Р. Р., Потапов В. К.// Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 4. С. 361.
43. Wydeven T., Cornia R. D.// J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992. V. 30. № 13. P. 2683.
44. Clarotti G., Aut Ben Aoumar Abdallah, Schue F., Sledz J., Geckeler K. E., Flöck D., Orsetti A.// Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 11. P. 2581.
45. Nay J. C., Pitt W. G., Armstrong-Carroll E.// J. of Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. № 4. P. 461.
46. Hirotsu T., Ohnishi S.// J. of Adhesion. 1980. V. 11. P. 57.
47. Kaebler D. H.// Physical Chemistry of Adhesion. N. Y.: Wiley Inc. 1971. Ch. 4. P. 141.
48. Fowkes F. M.// J. Colloidal Intrnat. Sci. 1968. V. 28. № 3. P. 493.
49. Новоселов В. И., Шишлов Н. М., Ионов В. Н., Сангалов Ю. А.// Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 2. С. 166.
50. Masayuki K., Junji N., Iidek J.// Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 1990.
51. Иванюк С. И.// Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 3. С. 253.
52. Гольдштейн Д. В., Гильман А. Б., Потапов В. К.// То же. 1990. Т. 24. № 2. С. 188.

53. Гильман А. Б., Гольдштейн Д. В., Янченко Ю. Ф., Потанов В. К.// То же. 1991. Т. 25: № 5. С. 477.
54. Гильман А. Б., Драчев А. И., Тузов Л. С., Потанов В. К.// В сб. Физика и технология тонкопленочных материалов. 1994. Вып. 2. С. 16 (г. Гомель).
55. Akováli G., Takouri F.// J. of Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 10. P. 2717.
56. Biro D. A., Pleizier G., Deslandes I.// Ibid. 1993. V. 47. № 5. P. 883.
57. Pitt W. G., Lakenan J. E., Strong A. B.// Ibid. V. 48. № 5. P. 845.
58. Felix J., GatenHolm P., Schreiber H. P.// Ibid. 1994. V. 51. № 2. P. 285.
59. Gao S., Zeng Y.// Ibid. 1993. V. 47. № 11. P. 2065.
60. Masuoka T., Iwatsubo T., Mizoguchi K.// Ibid. 1992. V. 46. № 2. P. 311.
61. Kong Y., Lin X., Wu Y., Chen J., Xu J.// Ibid. P. 191.
62. Yamaguchi T., Nakao Shin-ichi, Kimura S.// Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5522.
63. Lai J. Y., Chao Y. C.// J. of Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 11—12. P. 2293.
64. Ho C.-P., Yasuda H.// Ibid. № 7. P. 1541.
65. Ulbricht M., Belfort G.// Ibid. 1995. V. 56. № 3. P. 325.
66. Kuznetsov A. Yu., Bagrianski V. A., Petrov A. K.// Ibid. 1993. V. 47. № 7. P. 1175.
67. Pouncin-Epaillard F., Legeay G., Brosse J.-C.// Ibid. 1992. V. 44. № 9. P. 1513.

Работа доложена на 2-м Международном симпозиуме  
по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-95)

Статья поступила в редакцию 1 июля 1995 г.

## THE PLASMACHEMICAL MODIFICATION OF POLYMER SURFACES

A. B. Gilman, V. K. Potanov

L. Y. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia

*This article is dealt with some physical chemical processes under the glow discharge action on the polymer surfaces. They are etching, oxidation, networking, interrupting of chemical bonds with the polar groups formation, the formation of polar groups by the interaction with gas phase components and the grafting of thin polymer films. It is shown that the glow discharge action leads to the improvement of polymer contact properties as wettability and adhesion.*