

НИКОЛАЙ АРКАДЬЕВИЧ ДЯТКО

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (г. Троицк, Московская область)  
dyatko@triniti.ru

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ: МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе рассмотрены некоторые методы, применяемые для характеристики поверхности обработанных в разрядной плазме полимерных пленок. Приведены характерные результаты таких исследований и отмечено, какие из измеряемых характеристик могут быть получены в расчетах. Обсуждаются проблемы моделирования, приведен пример моделирования взаимодействия воздушной плазмы атмосферного давления с поверхностью полипропиленовой пленки.

Ключевые слова: разряд, плазма, полимерные пленки, модификация, моделирование

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные пленки и полимерные волокна в настоящее время очень широко применяются в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, торговле и т. д. Хорошо известны такие полимеры, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) (рис. 1). Например, волокнообразующий ПЭТ известен на рынке под названиями лавсан или полиэстер. Область применения конкретной полимерной пленки определяется ее свойствами, такими как проницаемость по отношению к различным газам, химическая стойкость, жиро- и маслостойкость, механическая прочность, тепло- и морозостойкость, прозрачность, блеск, эластичность, способность к сварке и др. Наряду с указанными свойствами важной характеристикой пленок и волокон является степень их смачиваемости (несмачиваемости) различными жидкостями. По отношению к воде эта характеристика известна также как гидрофильность (гидрофобность). Для хорошей смачиваемости (и адгезии) свободная поверхностная энергия полимерной пленки должна быть больше, чем поверхностное натяжение жидкости. Для хорошей гидрофобности требуется обратное соотношение: поверхностная энергия полимерной пленки должна быть значительно меньше, чем поверхностное натяжение жидкости. Поверхностная энергия большинства полимеров относительно невелика по сравнению с поверхностным натяжением воды (рис. 2). Для некоторых применений (упаковки, защитные покрытия и др.) это положительное свойство, но для ряда других (окраска, печать и др.) малая поверхностная энергия является недостатком.

© Дятко Н. А., 2011

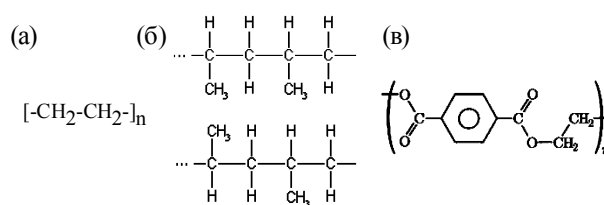


Рис. 1. Структурные формулы различных полимерных молекул: (а) – полиэтилен, (б) – полипропилен двух типов ориентации групп  $CH_3$  в полимерной цепи, (в) – полиэтилентерефталат

Заметим, что для характеристики полимеров и жидкостей используются разные величины («свободная поверхностная энергия» и «поверхностное натяжение») с различными единицами измерения ( $мДж/м^2$  и  $мН/м$ ). Однако эти величины часто используются вместе, так как обе являются мерой силы взаимодействия между молекулами и имеют по сути одну и ту же размерность ( $мДж/м^2 = мН/м \times м/м$ ).

Одним из способов изменения поверхностной энергии полимерных пленок является модификация их поверхности в разрядной плазме [2], [6], [7], [8], [9], [10], [15], [16], [18], [20], [21], [23], [25], [28], [32], [34], [35], [38]. Суть этой обработки состоит во внедрении в поверхностные слои полимера различных функциональных групп. Хорошо известно, что внедрение кислородосодержащих групп приводит к увеличению поверхностной энергии. Имеются в виду такие группы, как  $C-OH$ ,  $C-O-O-H$ ,  $H-C=O$ ,  $C=O$ ,  $C-O-C=O$ ,  $H-O-C=O$  и др. Внедрение фторсодержащих групп ( $C-F$ ,  $C-CF_3$  и др.) приводит к уменьшению поверхностной энергии. Поэтому для усиления гидрофильности пленок используются разряды в газовых смесях с кислородом (например, в воздухе), а для усиления гидрофоб-

ности – разряды в газовых смесях с фторсодержащими газами (например, в смесях с  $CF_4$ ).

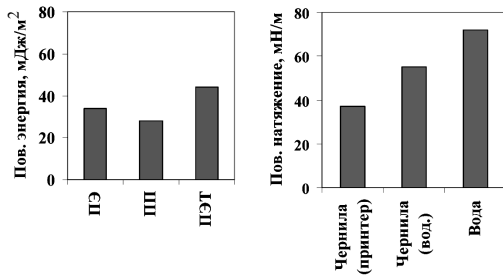


Рис. 2. Сравнительный анализ значений свободной поверхностной энергии некоторых полимерных пленок и величин поверхностного натяжения различных жидкостей (термин «вода» используется для обозначения дистиллированной воды)

В разрядной плазме образуются химически активные радикалы (например, в процессах диссоциации нейтральных молекул электронным ударом и последующих химических реакциях), которые взаимодействуют с полимерными молекулами. В разряде в воздухе, содержащем пары воды, такими активными частицами являются  $O$ ,  $OH$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H$ ,  $NO$  и др. Модификация поверхности будет происходить также за счет взаимодействия полимерных молекул с ионами, возбужденными атомами и молекулами и излучением плазмы. Относительная роль различных процессов зависит от следующих условий: давление газовой смеси, тип разряда, способ организации взаимодействия плазмы с поверхностью и др. В случае плотной плазмы (например, при атмосферном давлении) модификация поверхности полимерных пленок происходит, по-видимому, в основном за счет химических реакций нейтральных активных частиц плазмы с полимерными молекулами.

Исследованию модификации свойств полимерных пленок в разрядной плазме посвящено огромное число работ, причем большинство из них являются экспериментальными. Общий принцип экспериментальных исследований состоит в том, что сравниваются некоторые характеристики пленки до и после обработки в разрядной плазме в зависимости от разрядных условий, длительности обработки в плазме и времени, прошедшего после окончания обработки. В исследованиях используются разряды различных типов (телющий, барьерный, коронный, ВЧ) при давлениях газовой смеси от долей Торр до атмосферного. Для промышленности предпочтительнее разряд при атмосферном давлении.

Что касается моделирования процессов взаимодействия плазмы с поверхностью полимерных пленок, то в настоящее время имеется всего несколько работ [3], [5], [11], [12], [36], в которых предприняты попытки создать более или менее согласованную модель такого взаимодействия. В настоящей работе обсуждаются сложности, которые возникают при создании такого рода

моделей, и приведен пример моделирования взаимодействия воздушной плазмы атмосферного давления с поверхностью полипропиленовой пленки. Расчетные результаты желательно сравнивать с экспериментальными данными, поэтому сначала коротко описываются наиболее часто используемые методы характеристики поверхности пленок и обсуждается, какие из измеренных характеристик могут быть получены в расчетах.

## НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

### Измерение контактных углов

Одним из распространенных методов характеристики поверхности является метод измерения контактного угла между каплей какой-либо жидкости (например, дистиллированной воды) и поверхностью пленки (рис. 3). Чем меньше контактный угол, тем больше смачиваемость (гидрофильность) пленки. Типичное значение контактного угла капля дистиллированной воды для необработанной пленки полипропилена составляет  $\approx 100^\circ$ . Для полиэтилена и полиэтилентерефталата эти значения равны  $90$  и  $70^\circ$  соответственно.

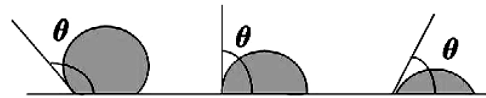


Рис. 3. Контактный угол между каплей жидкости и поверхностью полимерной пленки. Чем меньше угол, тем больше смачиваемость (гидрофильность) пленки

После обработки пленки в плазме величина контактного угла изменяется. Так, для ПП-пленки, обработанной в плазме барьерного разряда в воздухе (рис. 4), контактный угол заметно уменьшается (со  $100$  до  $40^\circ$ ), то есть гидрофильные свойства пленки усиливаются.

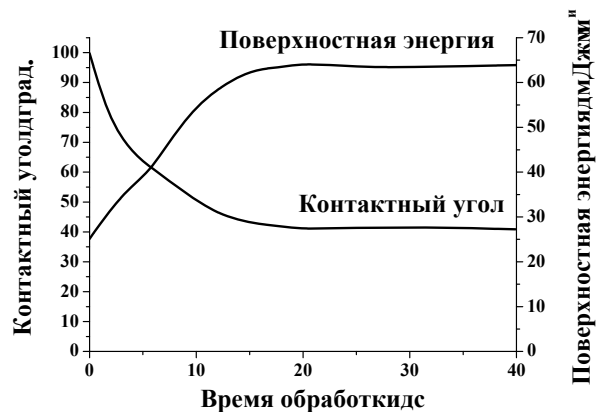


Рис. 4. Изменение контактного угла (для дистиллированной воды) и поверхностной энергии полипропиленовой пленки в зависимости от времени обработки в однородном барьерном разряде в воздухе при давлении 22 Торр; межэлектродное расстояние – 2 мм, частота – 18 кГц, мощность разряда по отношению к единице поверхности пленки –  $0,65$  Вт/см<sup>2</sup>.

Данные взяты из работы [24]

Отметим также, что уменьшение контактного угла наблюдается при увеличении времени обработки от 0 до  $\sim 20$  с (для условий эксперимента [24]). При дальнейшем увеличении времени обработки образца контактный угол практически не изменяется.

Измеряя контактные углы для различных жидкостей с известными характеристиками, можно рассчитать поверхностную энергию пленки. Для этого используется, например, теория, разработанная Owens, Wendt [26] и Kaelble [19]. Согласно [19], [26], для определения поверхностной энергии пленки необходимо провести измерения контактного угла по меньшей мере для двух жидкостей с различными значениями дисперсионной и полярной компонент поверхностного натяжения. В измерениях часто используются такие жидкости, как вода, формамид, диоксидметан и 1-бромнафталин (их характеристики см. в [24], [41]).

Изменение поверхностной энергии ПП-пленки в зависимости от времени обработки показано на рис. 4. За время обработки поверхностная энергия пленки увеличивается более чем в два раза.

С точки зрения моделирования представляет интерес именно зависимость контактного угла (или поверхностной энергии) от времени обработки. Она позволяет определить характерное время изменения и выхода на стационарные значения указанных величин, что, по-видимому, соответствует насыщению поверхности внедренными функциональными группами.

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) или электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА)

Этот метод основан на фотоэффекте. Образец облучается рентгеновским излучением, анализируется спектр вылетевших под определенным углом электронов (рис. 5). Для исследования полимеров используются, например, источники рентгеновского излучения на переходах атомов Mg ( $h\nu = 1256,6$  эВ) и Al ( $h\nu = 1486,6$  эВ).

Энергия вылетевших электронов  $E_K = h\nu - E_B - W$ , где  $h\nu$  – энергия кванта,  $E_B$  – энергия связи электрона в атоме,  $W$  – работа выхода электронов. Поскольку энергия вылетевшего электрона зависит от используемого источника рентгеновского излучения, энергии фотона, удобнее пересчитать ее в энергию связи  $E_B = h\nu - E_K - W$ ; именно в такой шкале строятся спектрограммы. Информативными являются электроны, которые вылетели из полимера, не испытав неупругих соударений. Обычно анализ проводится по вылетевшим 1s-электронам, но кроме пиков, обусловленных 1s-электронами, в спектре могут присутствовать пики, связанные с 2s-электронами и так называемыми оже-электронами. Энергия связи 1s-электронов в атомах C, N, O и F равна соответственно 284, 400, 532 и 686 эВ.

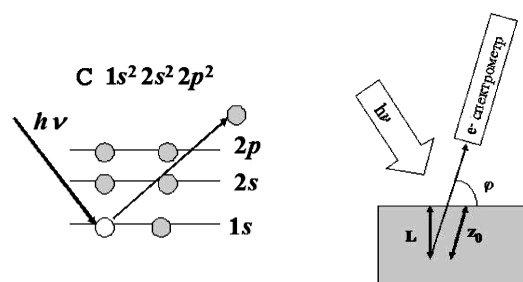


Рис. 5. Схемы, поясняющие принцип метода РФЭС на примере атома углерода (слева) и соотношение между глубиной анализа  $L$  и длиной измерения  $z_0$ ,  $L = z_0 \sin \varphi$  (справа)

Типичные геометрические характеристики РФЭС-спектрометров следующие: источник рентгеновского излучения засвечивает область  $\sim 1$  см<sup>2</sup>, а площадь, с которой регистрируются вылетевшие электроны, составляет  $\sim 1$  мм<sup>2</sup>. Глубина анализа, то есть толщина слоя полимерной пленки, из которого вылетает большая часть (95%) регистрируемых электронов, составляет не более 10 нм. Этот размер значительно меньше, чем глубина проникновения рентгеновского излучения.

Вероятность того, что, пройдя в полимере расстояние  $z$ , электрон не испытает неупругих соударений, убывает с пройденным расстоянием как  $P(z) = \exp(-z/\lambda)$ , где  $\lambda$  – длина пробега электрона по отношению к неупругим соударениям. В полимерах для вылетевших 1s-электронов (энергия которых  $\sim 1000$  эВ)  $\lambda \approx 2,5-3$  нм. Поэтому  $z_0 = 3\lambda \approx 8-10$  нм – это та длина, в пределах которой и набирается  $\approx 95\%$  сигнала. Глубина анализа пленки (то есть расстояние, перпендикулярное поверхности) зависит от угла наблюдения и равна  $L = z_0 \sin \varphi$  (см. пояснительный рис. 5). При  $\varphi = 90^\circ$   $L = z_0 \approx 8-10$  нм; при  $\varphi = 30^\circ$   $L = 0,5z_0 \approx 4-5$  нм. Толщина одного слоя полимера оценивается как  $\xi \approx 0,5$  нм. Поэтому при  $\varphi = 90^\circ$  глубина анализа составляет  $16-20$  слоев, а при  $\varphi = 30^\circ$  –  $8-10$  слоев.

На рис. 6 показаны РФЭС-спектры, полученные до и после обработки ПП-пленки в барьерном разряде атмосферного давления в воздухе. Как видно из рис. 6, исходный спектр имеет только C 1s-пик, а после обработки появляется пик, соответствующий O 1s-электронам. Это говорит о том, что во время обработки в поверхностные слои ПП-пленки внедрились атомы O.

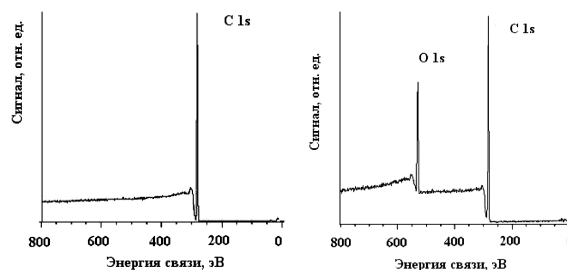


Рис. 6. Типичный РФЭС-спектр, полученный для исходной ПП-пленки (слева) и измеренный после обработки в барьерном разряде атмосферного давления в воздухе [24]

Поток  $S$   $1s$ -электронов (аналогично и для  $1s$ -электронов, выбитых из других атомов), попадающих в спектрометр:

$$\begin{aligned} S_C &\sim k_f \times k_C \times \int_0^\infty C(z) \exp(-z/\lambda) dz = \\ &= \sim k_f \times k_C \times \int_0^\infty C(x) \exp(-x/(\lambda \sin \varphi)) dx = \\ &= \sim k_f \times k_C \times \sum_{i=0}^\infty C^i \exp(-i\xi/(\lambda \sin \varphi)), \end{aligned}$$

где  $k_f$  – плотность потока фотонов,  $k_C$  – вероятность фотоионизации ( $S$   $1s$ -электронов),  $x$  – координата вдоль нормали к поверхности,  $x = z \sin \varphi$ ,  $i$  – номер слоя полимера,  $C(z)$  – плотность атомов  $S$ ,  $C^i$  – концентрация атомов  $S$  в  $i$ -м слое (на единицу площади). Измерив потоки  $S$   $1s$ - и  $O$   $1s$ -электронов (то есть получив РФЭС-спектр), можно рассчитать отношение концентраций  $O$  и  $S$  атомов в поверхностной области пленки, используя известные вероятности фотоионизации и предполагая, что величина  $\lambda$  приблизительно одинакова для выбитых  $S$   $1s$ - и  $O$   $1s$ -электронов:

$$(O/C)(\varphi) = \frac{S_O/k_O}{S_C/k_C} = \frac{\int_0^\infty O(x) \exp(-x/(\lambda \sin \varphi)) dx}{\int_0^\infty C(x) \exp(-x/(\lambda \sin \varphi)) dx} = \frac{\sum_{i=0}^\infty O^i \exp(-i\xi/(\lambda \sin \varphi))}{\sum_{i=0}^\infty C^i \exp(-i\xi/(\lambda \sin \varphi))}.$$

Полученное таким способом отношение  $O/C$  является усредненным по глубине анализа значением. По измеренной зависимости  $(O/C)(\varphi)$  можно восстановить распределение концентрации атомов  $O$  по глубине приповерхностного слоя пленки (способы решения этой задачи описаны, например, в [27]). Все изложенное выше относится и к определению отношения концентраций атомов  $F/C$  для случая обработки полимерных пленок в газовых смесях, содержащих, например,  $CF_4$ .

Характерные значения  $F/C$  ( $\varphi = 90^\circ$ ), полученные после обработки таких полимерных пленок, как ПП, ПЭТ и др., составляют  $\sim 0,8 \div 1,2$  [17]. Такие значения могут быть получены только в случае, когда атомы  $F$  (или  $F$ -содержащие радикалы) проникают в полимер на много слоев и их концентрация медленно спадает по глубине. Этот вывод подтверждается экспериментами по измерению  $F/C$  при различных углах регистрации фотоэлектронов.

Характерные значения  $O/C$  ( $\varphi = 90^\circ$ ), полученные для ПП в различных экспериментальных условиях [3], [9], [25], составляют  $\sim 0,16 \div 0,25$ . Для ПЭТ (в состав которого входит кислород, так что исходное значение  $O/C = 0,4$ ) характерная величина после обработки составляет  $\sim 0,45 \div 0,50$  [2], [3], [5], [9], [11], [12], [36]. Указанные значения  $O/C$  могут достигаться, даже если кислород внедрен только в верхний слой (или несколько верхних слоев) полимерной пленки. Например, в работе [22] показано, что в

ПЭТ после обработки в разряде концентрация атомов  $O$  максимальна в верхнем слое и резко убывает с глубиной.

Как показывают эксперименты, отношение  $O/C$  растет с увеличением времени обработки и через некоторое время (которое зависит от условий эксперимента) выходит на установившееся значение.

В работе [9] измерялись  $O/C$  ( $\varphi = 90^\circ$ ) и контактный угол (дистиллированная вода) в зависимости от величины энергии барьерного разряда в воздухе, приходящегося на единицу площади обрабатываемой ПП-пленки, то есть в зависимости от времени обработки. Показано, что характерные времена изменения (выхода на установившиеся значения) величины  $O/C$  и контактного угла практически совпадают.

Энергия связи  $1s$ -электрона в атоме зависит от того, в составе какой химической группы находится данный атом. В табл. 1 приведены энергии связи  $S$   $1s$ - и  $O$   $1s$ -электронов для атомов  $S$  и  $O$ , находящихся в составе различных групп. Как видно из табл. 1, энергия связи может меняться в пределах нескольких эВ.

Таблица 1  
Энергии связи электронов

C 1s		O 1s	
Группа	$E_B$ , эВ	Группа	$E_B$ , эВ
C-H, C-C	285	O-C	533,8
C-N	286	O=C	532,3
C-O-H, C-O-C	286,5		
C-F	287,8		
C=O	288		

В полученных РФЭС-спектрах (см., например, рис. 6) содержится информация об атомах, входящих в состав различных функциональных групп. Раскладывая соответствующий спектр на компоненты (рис. 7), можно получить количественную информацию о соотношении различных функциональных групп. Это соотношение будет пропорционально площадям отдельных спектров.

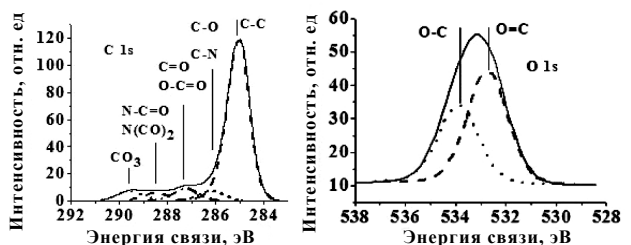


Рис. 7. Пример разложения  $S$   $1s$ - и  $O$   $1s$ -спектров на компоненты [3]

Для такого разложения существуют специальные программы, которые содержат информацию об энергиях связи электронов в атомах в составе различных функциональных групп и позволяют для заданного набора групп подог-

нать линейную комбинацию отдельных спектров (форма которых задается) к измеренному спектру. Для лучшей подгонки варьируется не только высота отдельных спектров, но и положение их максимумов и ширины (в разумных пределах).

Таким образом, используя метод РФЭС, можно определить соотношение концентраций различных атомов и функциональных групп, внедренных в полимерную пленку в процессе обработки, а также их распределение по глубине пленки. Именно поверхностные концентрации различных функциональных групп рассчитываются при моделировании взаимодействия плазмы с полимерной пленкой. Сравнение расчетных результатов с данными РФЭС-анализа дает возможность проверять и совершенствовать модель.

### Другие методы

Для характеристики поверхности полимерных пленок используются и другие методы. Например, проводятся исследования поверхности полимерной пленки с помощью атомного силового микроскопа [22], [39]. Сравнивая структуру поверхности до и после обработки, можно делать выводы о степени травления поверхности. Достаточно широко используются методы ИК-спектроскопии [39]. Анализ спектров позволяет делать выводы о том, какие функциональные группы появляются в приповерхностной области пленки после обработки в плазме.

### ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование взаимодействия плазмы разряда с поверхностью полимерной пленки состоит из нескольких взаимосвязанных этапов.

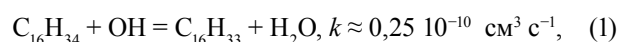
**1. Моделирование разряда**, то есть для заданных условий (тип разряда, геометрия разрядной камеры, газовая смесь, давление и др.) расчет разрядных характеристик и состава плазмы (пространственное распределение концентраций атомов и молекул, радикалов, возбужденных частиц, ионов и электронов). Кинетические модели плазмохимических процессов в плазме таких газов, как, например, воздух,  $\text{CF}_4$  и других, в настоящее время достаточно хорошо развиты (см., например, [1], [14], [29]). Проблема состоит в том, что в большинстве практически интересных случаев используемые разряды сильно неоднородны (коронный разряд, филаментированный барьерный разряд и др.). Моделирование таких разрядов даже в настоящее время представляет значительные трудности. Кроме того, при обработке пленки образуются дополнительные молекулы и радикалы, которые поступают в разрядный промежуток и могут изменять условия горения разряда, что также необходимо учитывать. Для расчета состава плазмы в таких условиях обычно используются приближенные подходы.

**2. Описание транспортировки активных частиц плазмы к поверхности пленки.** В зависимости от условий пленка может быть расположена либо непосредственно в разрядном промежутке (например, в случае барьерного разряда она располагается на поверхности одного из электродов [9]), либо на некотором расстоянии, и плазма выдувается потоком газа в сторону пленки [3]. В последнем случае нужно корректно описывать перенос плазмы из области разряда к поверхности пленки. По известной концентрации ( $n$ ) активных частиц плазмы у поверхности пленки и их температуре (или тепловой скорости,  $v_T$ ) поток частиц на поверхность оценивается как  $0,25nv_T$  (кинетический поток).

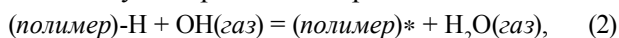
**3. Моделирование взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью пленки.** Для решения этой проблемы необходимо создание согласованных моделей взаимодействия плазмы с поверхностью, то есть наборов реакций между частицами плазмы и поверхностью и наборов возможных поверхностных реакций между внедренными в поверхность функциональными группами. Необходимо также создание моделей для описания проникновения активных частиц в более глубокие слои полимера. Кроме того, желательно, чтобы модель позволяла воспроизводить наблюдаемый эффект «старения», то есть эффект изменения во времени характеристик пленки ( $O/C$ , контактного угла) после окончания обработки в плазме (см., например, [37], [40]).

Имея набор реакций взаимодействия, необходимо оценить вероятности и константы этих реакций. Как уже отмечалось, в настоящее время имеется всего несколько работ [3], [5], [11], [12], [36], в которых предприняты попытки создать более или менее полную согласованную модель такого взаимодействия.

Многие реакции взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью выбираются по аналогии с реакциями в газовой фазе между соответствующими атомами и радикалами и «большими» молекулами. Например, из литературы известна реакция отрыва атома Н радикалом ОН:



поэтому можно ожидать, что при взаимодействии ОН с макромолекулой ПП на поверхности пленки будет происходить реакция



где значок \* обозначает свободную валентную связь.

Для оценки вероятности такого процесса используется следующий прием [11]. Если считать, что газокинетическая константа (то есть константа соударения двух молекул в газовой фазе) равна  $10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , то константа реакции (1)  $k \approx 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  означает, что вероятность

того что при соударении молекул произойдет реакция, равна 0,25. Полагая, что единица вероятности взаимодействия частиц плазмы с поверхностью соответствует газокинетической константе, именно величина 0,25 может быть использована как вероятность реакции (2). Естественно, такой метод расчета вероятности реакции является только оценочным.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

#### Описание модели

Кинетическая модель взаимодействия воздушной плазмы с полипропиленом была предложена в работе [11] и использована затем в работе [3]. ПП является насыщенным углеводородом с углеродной цепью, содержащей водородные и метиловые ( $\text{CH}_3$ ) группы. В случае идеального ПП-материала газовые частицы, достигающие поверхности, «видят» только «торчащие» наружу атомы водорода. Реакционная способность конкретного атома водорода зависит от того, как расположен атом углерода, с которым он связан. ПП-мономер содержит три типа атомов углерода в зависимости от места их расположения: первый тип С, с которым связан еще только один атом С; второй тип С, с которым связаны два атома С; третий тип С, с которым связаны три атома С (рис. 8). Реакционная способность атомов водорода, связанных с этими атомами С, соотносится как  $\text{H}_3 > \text{H}_2 > \text{H}_1$ .

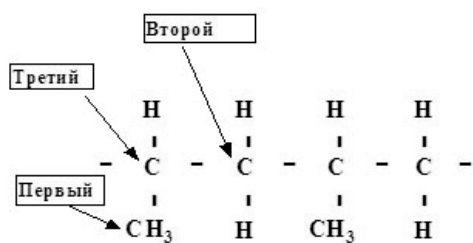


Рис. 8. Три типа С атомов в мономере полипропилена

Как уже отмечалось, в разряде в воздухе, содержащем пары воды, активными частицами являются  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{NO}$ . Процессы, учитываемые в кинетической модели взаимодействия плазмы с поверхностью ПП-пленки, и используемые значения вероятностей и констант процессов представлены в табл. 2.

Процесс модификации поверхности ПП начинается с отрыва атомов  $\text{H}$  от атомов углерода атомами  $\text{O}$  и радикалами  $\text{OH}$  (№ 1–2 в табл. 2), что приводит к образованию алкиловых радикалов ( $\sim\text{C}^*$ ). Далее алкиловые радикалы реагируют с  $\text{O}$  и  $\text{O}_3$ , образуя алкоксильные радикалы ( $\sim\text{C}-\text{O}^*$ ) (№ 3–4 в табл. 2), и с  $\text{O}_2$ , образуя пероксильные радикалы ( $\sim\text{C}-\text{O}-\text{O}^*$ ) (№ 5 в табл. 2).

Таблица 2

Процессы, включенные в кинетическую модель модификации поверхности полипропиленовой пленки в разряде атмосферного давления в воздухе [3], [11], [12]

Процессы	Вероятности, частоты ( $\text{с}^{-1}$ ) и константы скоростей ( $\text{см}^2/\text{с}$ ). Три значения соответствуют реакциям с первичными, вторичными и третичными центрами
1 $\sim\text{C}-\text{H} + \text{O} \Rightarrow \sim\text{C}^* + \text{OH}$	$10^{-5}$ , $10^{-4}$ , $10^{-3}$
2 $\sim\text{C}-\text{H} + \text{OH} \Rightarrow \sim\text{C}^* + \text{H}_2\text{O}$	0,0025, 0,05, 0,25
3 $\sim\text{C}^* + \text{O} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}^*$	0,01, 0,01, 0,1
4 $\sim\text{C}^* + \text{O}_3 \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}^* + \text{O}_2$	0,5, 0,5, 1
5 $\sim\text{C}^* + \text{O}_2 \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}-\text{O}^*$	$5 \cdot 10^{-4}$ , $2,3 \cdot 10^{-4}$ , $10^{-3}$
6 $\sim\text{C}^* + \text{H} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{H}$	0,2 для всех типов
7 $\sim\text{C}^* + \text{OH} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}-\text{H}$	0,2 для всех типов
8 $\sim\text{C}-\text{O}-\text{O}^* + \sim\text{C}-\text{H} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} + \sim\text{C}^*$	$5,5 \cdot 10^{-16}$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) для всех типов
9 $\sim\text{C}-\text{O}^* + \sim\text{C}-\text{H} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}-\text{H} + \sim\text{C}^*$	$8 \cdot 10^{-14}$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) для всех типов
10 $\sim\text{C}-\text{O}-\text{H} + \text{O} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}^* + \text{OH}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$ для всех типов
11 $\sim\text{C}-\text{O}-\text{H} + \text{OH} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$ для всех типов
12 $\sim\text{C}-\text{O}^* \Rightarrow \sim(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O} + \text{K}^*$	500 ( $\text{с}^{-1}$ )
13 $\sim\text{C}-\text{O}^* \Rightarrow \sim\text{HC}=\text{O} + \text{A}^*$	10 ( $\text{с}^{-1}$ )
14 $\sim\text{HC}=\text{O} + \text{O} \Rightarrow \sim\text{C}^*=\text{O} + \text{OH}$	0,04
15 $\sim\text{HC}=\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \sim\text{C}^*=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,4
16 $\sim\text{C}^*=\text{O} + \text{O} \Rightarrow \text{A}^* + \text{CO}_2$	0,4
17 $\sim\text{C}^*=\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \sim(\text{OH})\text{C}=\text{O}$	0,12
18 $\sim\text{C}-\text{O}-\text{O}^* + \text{NO} \Rightarrow \sim\text{C}-\text{O}^* + \text{NO}_2$	0,02 для всех типов

Алкиловые радикалы также могут реагировать с атомами  $\text{H}$  (№ 6 в табл. 2), что приводит к восстановлению ПП-мономера. Заметим, что вероятность этих процессов достаточно велика. Также алкиловые радикалы реагируют с  $\text{OH}$ , что приводит к образованию алкоксильных групп ( $\sim\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ) (№ 7 в табл. 2).

Пероксильные радикалы отрывают атомы водорода от других полимерных цепей или с соседних реакционных центров той же самой цепи. При этом образуются гидропероксиды ( $\sim\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ) (№ 8 в табл. 2). В свою очередь, разрушение гидропероксидов ведет к образованию различных оксидных групп, но этот процесс медленный по сравнению с образованием алкоксильных и пероксильных радикалов. Время разрушения составляет около 30 часов [30]. По этой причине процесс разрушения гидропероксидов не рассматривается в данной модели. Аналогичные процессы имеют место и для алкоксильных радикалов, при этом образуются алкоксильные группы (№ 9 в табл. 2). Последующие реакции алкоксильных групп с  $\text{O}$  и  $\text{OH}$  радикалами приводят к образованию алкоксильных радикалов (№ 10–11 в табл. 2).

Алкоксильные радикалы являются основным источником образования разрывов в мономере

ной цепи. Так называемые  $\beta$ -разрывы на углеродных атомах *третьего* типа приводят к образованию *кетонов* ( $\sim(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$ ), а разрывы на углеродных атомах *второго* типа приводят к образованию *альдегидов* ( $\sim\text{HC}=\text{O}$ ) (см. рис. 9 и № 12–13 в табл. 2). Наряду с *кетонами* и *альдегидами*  $\beta$ -разрывы приводят к образованию «торцевых» *алкиловых* радикалов (обозначенных как  $\text{K}^*$  и  $\text{A}^*$  в табл. 2). В настоящей модели нет процессов с участием этих радикалов.

В модель не включены процессы распада *кетонов*. Что касается *альдегидов*, то в модель включены процессы образования *карбонильных* ( $\sim\text{C}^*=\text{O}$ ) радикалов из *альдегидов* (путем отрыва атомов H радикалами O и OH, см. рис. 10 и № 14–15 в табл. 2). Эти *карбонильные* радикалы реагируют с атомами O с образованием  $\text{CO}_2$  и «торцевых» *алкиловых* радикалов, то есть в модель включены процессы травления поверхности (см. рис. 10 и № 16 в табл. 2).

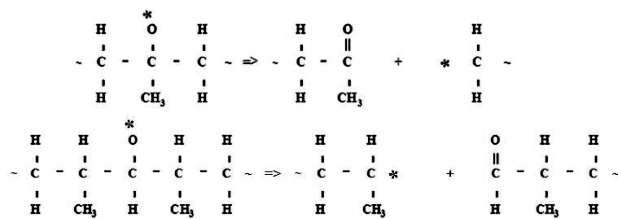


Рис. 9. Образование *кетонов* и *альдегидов* в реакциях разрыва цепи третичными и вторичными алкоксильными радикалами

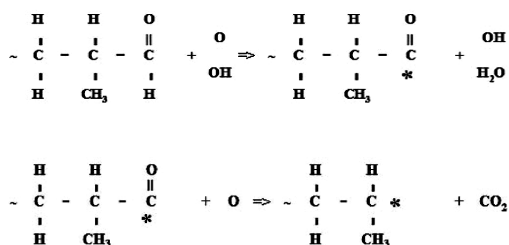


Рис. 10. Образование *карбонильных* радикалов и реакция травления полимерной цепи

Реакции OH с *карбонильными* радикалами приводят к образованию *кислот* ( $\sim(\text{OH})\text{C}=\text{O}$ ) (№ 17 в табл. 2). В модель также включена реакция *пероксильных* радикалов с молекулами NO (№ 18 в табл. 2), которая приводит к образованию *алкоксильных* радикалов. Эта реакция была предложена в работе [12].

**Моделирование**

В работе [3] данная модель применялась для описания модификации ПП-пленки в самоподдерживающемся диффузионно-нитевидном разряде постоянного тока в потоке атмосферного воздуха. Поток воздуха был направлен перпендикулярно электрическому току, а его скорость была равна  $\sim 20$  м/с. Средняя частота возникновения токовых нитей составляла несколько ки-

логерц, а средняя мощность разряда –  $\sim 35$  Вт. Обрабатываемая пленка располагалась перпендикулярно потоку на расстоянии 2 мм от выходного отверстия. Время обработки пленки варьировалось путем изменения скорости ее перемотки с одной бобины на другую.

Зависимость контактного угла (по дистиллированной воде) от времени обработки показана на рис. 11, из которого следует, что характерное время обработки (время резкого уменьшения угла смачивания) составляет  $\sim 0,5$ –1 с. Соответственно, можно ожидать, что характерное время изменения величины *O/C* будет таким же. РФЭС-анализ (для угла  $\varphi = 90^\circ$ ) был выполнен только для ПП-пленки, обработанной в течение 3 с; при этом измеренное значение *O/C* составило  $\approx 0,25$ . Кроме того, анализ O 1s спектра показал, что соотношение между O-C и O=C группами составляет 40 и 60 % соответственно.

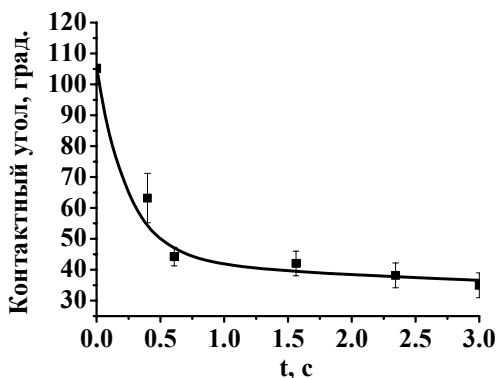


Рис. 11. Зависимость контактного угла (по дистиллированной воде) от времени обработки ПП-пленки в разряде в потоке воздуха [3]

Произведенные в плазме активные частицы переносятся потоком воздуха из зоны разряда к поверхности пленки. Концентрация этих частиц у поверхности зависит от начальных концентраций в зоне разряда и времени транспортировки, так как во время переноса происходит рекомбинация наработанных радикалов. В работе [3] начальная концентрация активных частиц в зоне разряда рассчитывалась по кинетической модели [1]. Транспорт наработанных частиц к поверхности полимера оценивался из экспериментальных данных по скорости потока (с учетом происходящих за время пролета реакций).

Согласно [3], концентрация активных частиц у поверхности пленки составляет  $[\text{O}] = 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{O}_3] = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{OH}] = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{H}] = 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{NO}] = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Газовая температура считалась комнатной. Поток активных частиц на поверхность считался равным кинетическому потоку и постоянным во времени. Начальная концентрация всех функциональных групп (за исключением атомов H в полимерной цепи) на поверхности ПП-пленки считалась равной нулю. Начальная (до начала

обработки) поверхностная концентрация Н атомов (атомов, «торчащих» из поверхности пленки) оценивалась по известной плотности ПП-пленки ( $\approx 0,91 \text{ г/см}^3$ ) в предположении, что толщина полимерного слоя равна 0,5 нм. Ее величина составила  $[\text{ПП-Н}]^0 = N^0 = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Относительные поверхностные концентрации атомов Н, присоединенных к С-атомам различных типов, были взяты в пропорции [первичный] / [вторичный] / [третичный] = 0,25/0,5/0,25, как это предложено в [11]. В расчетах учитывался только один (верхний) слой полимера, то есть проникновение активных частиц в более глубокие слои не учитывалось.

Эволюция поверхностных концентраций различных функциональных групп (включая ПП-Н-атомы) в процессе обработки рассчитывалась путем численного решения системы балансных уравнений:

$$\frac{dN_i}{dt} = Q_{prod}^i - Q_{loss}^i, \quad i = 1, 2, 3 \dots M, \quad (3)$$

где  $N_i [\text{см}^{-2}]$  – поверхностная концентрация  $i$ -й функциональной группы, а  $M$  – число учитываемых в модели функциональных групп. Члены в правой части уравнения (3) описывают суммарные скорости образования и гибели  $i$ -й функциональной группы. Описанная выше кинетическая модель включает реакции трех различных типов: реакции между частицами плазмы и фун-

кциональными группами на поверхности, реакции между различными группами на поверхности и реакции разрыва цепи при взаимодействии поверхностных групп с полимерной цепью. Вид соответствующих выражений для скоростей образования и гибели частиц в правой части уравнения (3) зависит от типа реакции. Явный вид этих выражений приведен в работе [3].

На рис. 12 показаны результаты расчета поверхностных концентраций различных групп и радикалов в зависимости от времени обработки [3]. Как видно из рисунка, на временах  $\sim 3$  с почти все атомы Н удалены с третичных и вторичных центров (в основном в реакциях с ОН-радикалами). На временах  $\sim 0,5$  с резко возрастает концентрация пероксильных радикалов. Это связано с тем, что в рассматриваемых условиях концентрация молекул  $\text{O}_2$  у поверхности полимера существенно выше, чем концентрация атомов О и молекул  $\text{O}_3$ . Поэтому скорость образования пероксильных радикалов существенно выше, чем скорость образования алкоксильных радикалов. Концентрация пероксильных радикалов достигает максимума при  $t \approx 0,5$  с и начинает уменьшаться, что обусловлено реакцией этих радикалов с молекулами NO. Эта реакция преобразует пероксильные радикалы в алкоксильные. В свою очередь, алкоксильные радикалы формируют алкогольные группы и производят разрывы в полимерной цепи (с образованием

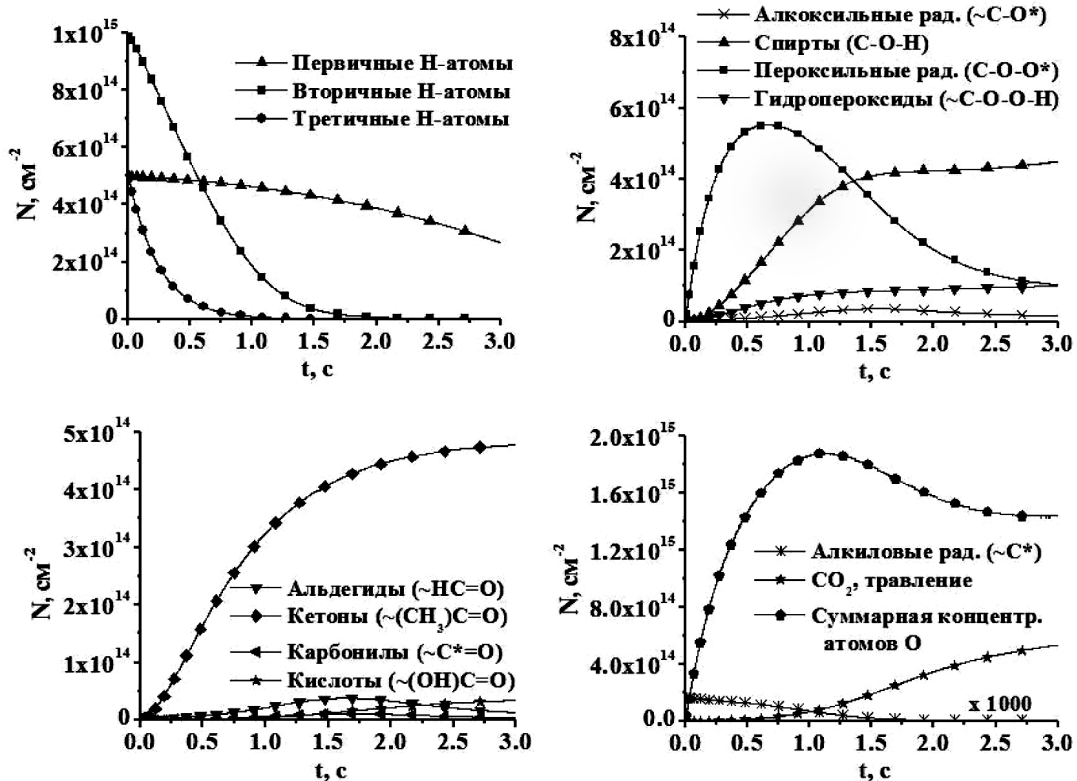


Рис. 12. Поверхностные концентрации различных групп и радикалов, рассчитанные в зависимости от времени обработки ПП-пленки [3]



альдегидов и кетонов). В результате при  $t \approx 3$  с основными кислородосодержащими группами являются *алкогольные* группы и *кетоны*.

Полученные расчетные результаты можно сравнить с экспериментальными данными. Во-первых, полная концентрация атомов, внедренных в поверхностный слой, выходит на насыщение на временах  $\sim 1$  с. Это время вполне согласуется с характерным временем по измерению контактного угла (рис. 11). Во-вторых, можно оценить величину  $O/C$ , которая была бы получена при РФЭС-анализе модельной пленки, обработанной в течение 3 с. Так как в модели все атомы O внедрены только в один (верхний) слой, измеренное значение  $O/C$  ( $\varphi = 90^\circ$ ) будет равно

$$(O/C) = \frac{O^i}{\sum_{i=0}^{\infty} C^i \exp(-i\xi/\lambda)} \approx 0,15,$$

где  $O^i \approx 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (см. рис. 12),  $C^i \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\xi = 0,5 \text{ нм}$ ,  $\lambda = 2,5 \text{ нм}$  (см. приведенные выше комментарии). Полученное значение  $O/C \approx 0,15$  не очень сильно отличается от измеренного (0,25), учитывая, что в расчетах атомы O внедряются только в верхний слой полимерной пленки.

Как следует из расчетов, в рассматриваемых условиях основной функциональной группой, содержащей связи  $O=C$ , являются *кетоны*, а связи  $O-C$  – *алкогольная* (спиртовая) группа. Концентрации этих групп приблизительно одинаковы, что вполне согласуется с экспериментальными данными, полученными по O 1s спектру.

Как уже отмечалось, кинетическая модель содержит процессы, приводящие к разрыву полимерных цепей и к травлению атомов C. Согласно расчетам [3], количество атомов C, стравленных с единицы поверхности (см. кривую для молекул  $CO_2$  на рис. 12) после 3 с обработки в разряде, составляет около  $5,3 \cdot 10^{14}$ , то есть около 27 % верхнего слоя. Кроме того, разрывы цепи ведут к образованию большого числа коротких кусков полимерной цепи. С практической точки зрения такая ситуация нежелательна, так как кусочки цепи могут быть легко удалены механическим путем. Время обработки должно быть подобрано таким образом, чтобы обеспечить достаточную степень внедрения кислорода, но не вызвать заметного разрушения полимерного слоя. Согласно расчетам, в условиях работы [3] это время должно составлять  $\sim 1$  с.

Очевидно, что представленная модель [3], [11], [12] далека от совершенства. Дальнейшее развитие модели должно состоять в уточнении значений вероятностей и констант различных процессов и включении в модель процессов взаимодействия активных частиц с «торцевыми» радикалами, которые образуются в результате разрывов полимерной цепи. Необходимо также расширять набор возможных процессов взаимодействия плазменных частиц с поверхностью (например, в [31] приводятся реакции молекулы  $HO_2$ , которая также образуется в воздушной плазме, с различными функциональными группами на поверхности полимера) и реакций между поверхностными функциональными группами (как внутри одной полимерной цепи, так и между соседними макромолекулами, см. [31]). В определенных условиях важную роль могут играть процессы с участием ионов, возбужденных атомов и молекул [4], квантов УФ-излучения. К сожалению, в настоящее время имеется относительно мало информации о таких процессах и их вероятностях. Еще один важный момент состоит в том, что более совершенная модель должна описывать не только взаимодействие плазмы с верхним слоем полимера, но и проникновение активных частиц плазмы в более глубокие слои полимерной пленки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе коротко рассмотрены основные методы, используемые для характеристики обработанных в разрядной плазме полимерных пленок, и приведены типичные результаты таких исследований. Основное внимание уделено методам, позволяющим получать такие характеристики пленок, которые можно воспроизвести в расчетах. Показано, что в этом отношении наиболее важным методом является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Проанализированы сложности, которые возникают при моделировании взаимодействия плазмы с поверхностью полимера, и описана модель взаимодействия плазмы разряда атмосферного давления в воздухе с поверхностью полипропиленовой пленки. Показано, что, несмотря на несовершенство представленной модели, она позволяет получать вполне адекватные физические результаты. Коротко сформулированы пути дальнейшего совершенствования теоретической модели.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акишев Ю. С., Дерюгин А. А., Каральник В. Б., Кочетов И. В., Напартович А. П., Трушкин Н. И. Экспериментальное исследование и численное моделирование тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления // Физика плазмы. 1994. Т. 20.
2. Титов В. А., Шикова Т. Г., Рыбкин В. В., Иванов А. Н. Кинетические закономерности образования газообразных продуктов на стадии иницирования окислительной деструкции полиэтилена в плазме кислорода // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37.
3. Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41.
4. Amanatides E., Mataras D. Advanced Plasma Technology / Ed. by R. d'Agostino et al. Wiley-VCH, 2008.

5. Bhoj A. N., Kushner M. J. Continuous processing of polymers in repetitively pulsed atmospheric pressure discharges with moving surfaces and gas flow // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40.
6. Borcia G., Anderson C. A., Brown N. M. D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 225.
7. Cui N., Brown N. M. D. Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 189.
8. De Geyter N., Morent R., Leys C. Surface modification of a polyester non-woven with a dielectric barrier discharge in air at medium pressure // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201.
9. De Geyter N., Morent R., Leys C., Gengembre L., Payen E. Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201.
10. Decker W., Yializis A. Surface functionalization of polymer films and webs using subatmospheric plasma // 41<sup>st</sup> Ann. Technical Conf. Proc., Boston, MA, USA, 18–23 April 1998. N. Y.: Society of Vacuum Coaters, Knovel Corp, 1998.
11. Dorai R., Kushner M. J. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36.
12. Dorai R., Kushner M. J. Plasma surface modification of polymers // 29th Int. Conf. on Plasma Science, Banff, Alberta, Canada, 2002 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://uigelz.eecs.umich.edu/presentations.html>
13. Fang Z., Xie X., Li, Yang H., Qiu Y., Kuffel E. Comparison of surface modification of polypropylene film by filamentary DBD at atmospheric pressure and homogeneous DBD at medium pressure in air // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42.
14. Gabriel O., Stepanov S., Meichsner J. Transient and stable species kinetics in pulsed cc-rf  $CF_4/H_2$  plasmas and their relation to surface processes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40.
15. Guimond S., Radu I., Czeremuszkina G., Carlsson D. J., Wertheimer M. R. Polypropylene surface modification in atmospheric pressure dielectric barrier discharges (DBD) // 15th Int. Symp. on Plasma Chemistry (15th ISPC), GREM, CNRS / University of Orleans, 9–13 July 2001. 2001. Vol. II. P. 593 (Symp. Proc.).
16. Guimond S., Wertheimer M. R. Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 94.
17. Hopkins J., Badyal J. P. S. Nonequilibrium glow discharge fluorination of polymer surfaces // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99.
18. Hopkins J., Wheale S. H., Badyal J. P. S. Synergistic oxidation at the plasma/polymer interface // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100.
19. Kaelble D. H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids // *J. Adhesion.* 1970. Vol. 2.
20. Kaminska A., Kaczmarek H., Kovalonek J. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma // *Eur. Polym. J.* 2002. Vol. 38.
21. Kwon O., Tang S., Myung S., Lu N., Choi H. Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 192.
22. L'opez-Santos C., Yubero F., Cotrino J., Barranco A., González-Elipe A. R. Plasmas and atom beam activation of the surface of polymers // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41.
23. Massines F., Gouda G. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998. Vol. 31.
24. O'Hare L.-A. Surface Characterisation of Atmospheric Pressure Plasma-Modified and Coated Polymers: Ph. D. Thesis BSc (Hons), Dow Corning Ltd & Open University, 2005.
25. O'Hare L., Leadley S., Parbhoo B. Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film // *Surf. Interface Anal.* 2002. Vol. 33.
26. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. Vol. 13.
27. Paynter R. W. An ARXPS primer // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 2009. Vol. 169.
28. Plasma Processing of Polymers / Ed. by R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi. NATO ASI Series. 1996. Series E: Applied Sciences. Vol. 346.
29. Plumb I. C., Ryan K. R. A model of the chemical processes occurring in  $CF_4/O_2$  discharges used in plasma etching // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1986. Vol. 6.
30. Poncin-Epaillard F., Brosse J. C., Falher T. Reactivity of surface groups formed onto a plasma treated poly(propylene) film // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. Vol. 200.
31. Rabek J. F. Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods. 1st edn. London: Chapman and Hall, 1995.
32. Riccardi R., Barni R., Selli E., Mazzone G., Massafra M. R., Marcandalli B., Poletti G. Surface modification of poly (ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 211.
33. Shenton M. J., Lovell-Hoare M. C., Stevens G. C. Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. Vol. 34.
34. Sira M., Truncic D., Stahel P., Bursikova V., Navratil Z. Surface modification of polycarbonate in homogeneous atmospheric pressure discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41.
35. Sira M., Truncic D., Stahel P., Bursikova V., Navratil Z., Bursik J. Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. Vol. 38.
36. Straud C., Branch M. C. Modeling of the surface oxidation of flame-treated polypropylene film // *Combust. Sci. Technol.* 2007. Vol. 179.
37. Strobel J. M., Strobel M., Lyons C. S., Dunatov C., Perron S. J. Aging of air-corona-treated polypropylene film // *J. Adhesion Sci. Technolog.* 1991. Vol. 5.
38. Strobel M., Jones V., Lyons C. S., Ulsh M., Kushner M. J., Dorai R., Branch M. C. A Comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films // *Plasmas Polym.* 2003. Vol. 8.
39. Svorcik V., Kolarova K., Slepicka P., Mackova A., Novotna M., Hnatowicz V. Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge // *Polymer Degradation and Stability.* 2006. Vol. 91.
40. Vesel A., Mozetic M., Zalar A. XPS study of oxygen plasma activated PET // *Vacuum.* 2007. Vol. 82.
41. Wu S. Polymer Interface and Adhesion. Marcel Dekker Inc., N. Y.; Basel, 1982.