

УДК 667.027.622:537.525.1

Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы

А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов

АЛЕКСЕЙ МИТРОФАНОВИЧ КУТЕПОВ — академик РАН, директор Института химии растворов РАН (ИХР РАН). Область научных интересов: нелинейные системы и химическая синергетика.

АНАТОЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ ЗАХАРОВ — доктор химических наук, профессор, заместитель директора Института химии растворов РАН, заведующий лабораторией. Область научных интересов: физическая химия гетерогенных процессов.

АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ МАКСИМОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института химии растворов РАН. Область научных интересов: нелинейные плазмохимические процессы, взаимодействие плазмы с полимерами, системы «плазма—раствор».

ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ТИТОВ — кандидат химических наук, доцент кафедры технологии приборов и материалов электронной техники Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ). Область научных интересов: физическая химия неравновесной плазмы.

153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1, ИХР РАН, тел. (0932)37-85-21, факс (0932)37-85-09,
E-mail aim@ihnr.polytech.ivanovo.su

153460 Иваново, просп. Ф. Энгельса, д. 7, ИГХТУ, тел. (0932)41-77-42, факс (0932)41-77-42,
E-mail titov@isuct.ru

Хорошо известно модифицирование свойств полимерных пленок и тканей с помощью так называемой «холодной плазмы», к которой относят плазму тлеющего разряда низкого давления и плазму атмосферного давления, иницируемую слаботочными коронным и поверхностно-барьерным разрядами. Эти процессы уже давно вышли за рамки лабораторных исследований. Многие годы выпускается оборудование для модифицирования поверхностей пленочных материалов плазмой как низкого, так и атмосферного давления.

Внедрение методов обработки тканей «холодной» плазмой — это реальный путь для решения многих экологических и экономических задач в текстильной промышленности. В то же время имеются проблемы практического использования как плазмы низкого давления, так и указанных выше разрядов атмосферного давления. Настоящая работа посвящена анализу этих проблем и возможных путей их решения.

I. Обработка плазмой низкого давления

Физико-химические аспекты взаимодействия плазмы низкого давления с полимерами

Активация газа в плазме низкого давления

Важнейшей особенностью плазмы низкого давления является большое, достигающее двух порядков величины, превышение средней энергии электронов над энергией нейтральных частиц. Именно этот факт определяет

все особенности вакуумной плазмы, химически активные частицы которой образуются преимущественно в результате электронных соударений.

Разработанный подход к анализу химически реагирующей плазмы низкого давления основан на разделении ее на подсистемы, связь между которыми предполагается слабой. В их число входят также подсистемы электронного газа и гетерогенно взаимодействующего полимерного материала. При описании процесса с участием плазмы независимо решаются кинетические уравнения для каждой подсистемы с последующим введением поправок на их взаимосвязь. В то же время следует учитывать, что иницируемые плазмой химические реакции приводят к изменениям состава ее газовой фазы и граничных условий (модифицирование свойств поверхностей). Возникающая при этом «обратная химическая связь» вызывает нелинейность плазмы и, как следствие, развитие режимов ее сложного динамического поведения. Эти вопросы, несомненно, важные для разработки инженерных методов расчетов плазмохимических реакторов, в настоящее время еще очень далеки от своего решения.

Типы взаимодействий неравновесной плазмы с полимерами

В любых химических превращениях полимеров, ведущих к их разрушению, главная роль принадлежит конкурирующим процессам деструкции и сшивания макромолекул [1]. Это справедливо и для химических

превращений, инициируемых в полимерах «холодной» плазмой.

В условиях плазмы низкого давления поверхность полимера подвергается воздействию потоков заряженных частиц, квантов УФ-излучения, свободных атомов и радикалов, а также возбужденных частиц. Кроме того, во многих случаях нельзя пренебрегать и фактором нагрева полимера. Это значит, что в механизме плазмоллиза полимеров сочетаются черты процессов термодеструкции, фотолиза и радиоллиза.

Роль термической деструкции полимеров при обычных режимах плазменного модифицирования невелика ввиду сравнительно невысокой рабочей температуры. Влияние температуры проявляется прежде всего в кинетике инициируемых плазмой процессов.

Возможность развития фотоиницированных процессов плазмоллиза определяется соотношением спектра излучения плазмы и спектра поглощения полимера. Для некоторых систем «плазма—полимер» такие данные проиллюстрированы схемой на рис. 1. В случае инертных газов существенно лишь резонансное излучение атомов. Для плазмы молекулярных газов спектр и возможности его изменений гораздо шире.

Главными продуктами фотолиза полиолефинов являются молекулярный водород и низкомолекулярные соединения с двойными связями, интеркомбинационная конверсия приводит к образованию атомарного водорода и радикалов. При фотолизе галогенсодержащих полимеров выделяются галогеноводороды. Выделение газообразных продуктов сопровождается формированием системы двойных связей и сшивок. Предполагается, что образование полиеновых связей является результатом отщепления галогеноводорода. Эти процессы, хорошо известные из фотохимии полимеров [2, 3], по-видимому, играют существенную роль в плазмоллизе полимеров.

Известно, что сшивание и деструкция — необратимые радиационно-химические процессы, которые при-

водят к наиболее значительным изменениям физической структуры и химического строения полимерных материалов. Процессы структурирования и деструкции происходят одновременно, а соотношение между ними зависит от строения полимера. По характеру разрушения полимеры условно можно разделить на преимущественно сшивающиеся и преимущественно деструктирующие. В условиях плазменного воздействия реализуется набор соответствующих процессов, при этом полимеры, сшивающиеся и деструктирующие, ведут себя по-разному.

Для типичных условий плазменного модифицирования полимеров можно рассматривать два типа взаимодействий генерируемых в плазме активных частиц с полимером.

Первый тип — прямое взаимодействие активной частицы с макромолекулой, приводящее к образованию новой функциональной группы в полимере. Такое взаимодействие, зависящее от природы плазмообразующего газа, можно назвать специфическим.

Второй тип взаимодействий связан с поглощением макромолекулой энергии какой-либо активной частицы (ион, ускоренный в области стеночного потенциала, УФ-квант, возбужденная частица, рекомбинирующий радикал и т. д.). Поглощенный квант энергии способен мигрировать вдоль макроцепи. Последующие эффекты, такие как разрывы химических связей с образованием макрорадикалов и другие, зависят от свойств макромолекулы, а не от способа передачи ей кванта энергии. Это неспецифическое взаимодействие. Наличие неспецифических взаимодействий проявляется, например, в слабой зависимости природы макрорадикалов, образующихся в полимере под действием плазмы, от вида плазмообразующего газа. Подтверждает это и наличие корреляций между относительной скоростью плазменного модифицирования полимеров и выходом газообразных продуктов при радиоллизе полимеров (рис. 2). Такая корреляция получена нами на основе анализа данных для 37 различных полимеров при большом раз-

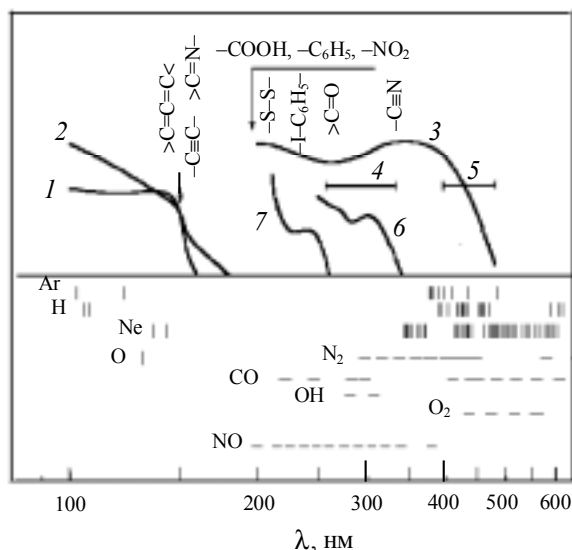


Рис. 1. Спектры поглощения некоторых полимеров и спектры излучения плазмы:

1 — полиэтилен; 2 — полиизобутилен; 3 — полиен с 3—6 сопряженными двойными связями; 4 — полиен с 7—12 сопряженными двойными связями; 5 — фоторезист ФН-11; 6 — поли-N-винилкарбазол; 7 — полифенилакрилат

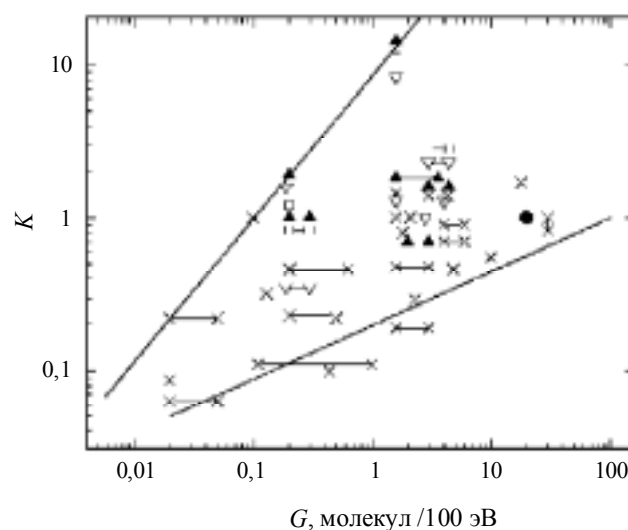


Рис. 2. Корреляция между относительной скоростью плазмоллиза полимеров и радиационно-химическим выходом газообразных продуктов.

Плазма газов: X — кислород, ▲ — воздух, □ — тетрафторметан, ▽ — гелий

личии свойств плазмообразующих газов (He, CF₄, кислород, воздух).

Плазмохимические превращения полимеров

Исследования методом ЭПР свидетельствуют об образовании свободных макрорадикалов в полимерах при воздействии плазмы (табл. 1) [4—10], причем природа образующихся радикалов определяется прежде всего структурой высокомолекулярного соединения [4].

Реакции макрорадикалов и прямые взаимодействия активных частиц плазмы приводят к образованию новых функциональных групп в макроцепи (табл. 2). Другим следствием плазменного воздействия на полимеры является образование двойных связей и сшивок, которые ведут к изменению средней молекулярной массы полимера и его свойств [11—42].

Если в структуре высокомолекулярного соединения имеются элементы, способные под действием плазмы образовывать нелетучие продукты, плазменное воздействие сопровождается формированием поверхностной пленки. В этом случае протекание всех последующих

процессов лимитируется диффузией активных частиц и продуктов через этот слой [43, 44].

Под действием плазмы изменяется не только элементный состав поверхностного слоя полимера, но может меняться степень окисления атомов и соответственно окислительно-восстановительные свойства обрабатываемого материала. Так, активированная плазмой целлюлоза хлопка обнаруживает все химические реакции, характерные для α-гидроксипероксидов. Активированный плазмой аргона хлопок окисляет Fe⁺² до Fe⁺³ и гидросиламин до нитрита, образует комплексы с сульфатом титана, а также восстанавливает Ag⁺ и о-динитробензол в присутствии цианид-ионов.

Образование газообразных продуктов — один из важнейших результатов плазмолиза полимеров [42, 45—49]. Практически всегда выделяется водород, основными продуктами воздействия окислительной плазмы являются CO₂, CO и H₂O, в плазме галогенов и их соединений образуется широкий набор летучих галогенсодержащих молекул. Появление газообразных продук-

Таблица 1

Макрорадикалы, образующиеся при плазмолизе полимеров

Полимер	Плазмообразующий газ, условия	Тип радикалов, характеристика процесса
Полиэтилен	Гелий, азот, воздух; импульсный ВЧ-разряд, 0,01—50 мм.рт.ст., 77 К Стационарный ВЧ-разряд, 0,01 мм рт.ст., 7 К	Алкильные радикалы регистрируются в слое до 40 мкм (0,01—0,1 мм рт.ст.) и 2 мкм (5—10 мм рт.ст.) Концентрация радикалов ~ 10 ¹⁵ см ⁻²
Целлюлоза	ВЧ-разряд в азоте и аргоне, 1,5—2,5 мм рт.ст.	Тип радикалов не установлен, предельная концентрация ~ 10 ¹⁷ спин/г в случае аргона
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	Тлеющий разряд в He, Ne, Ar, Kr, H ₂ , N ₂ , воздухе, <i>i</i> = 0,2—2 мА/см ² , 0,3—1,75 мм рт.ст.	Концентрация радикалов 8•10 ¹³ см ⁻² после 15—20 с обработки в плазме воздуха. В плазме Ar концентрация радикалов пропорциональна плотности тока и уменьшается с ростом давления
Политетрафторэтилен	НЧ- и ВЧ-разряды, (5—15)•10 ⁻³ Вт/см ³ Тлеющий разряд в воздухе, 1 кГц, <i>i</i> = 0,3 мА/см ² , 0,9 мм рт.ст., пленки толщиной 40 мкм на электроде Ar, N ₂ , CO ₂ , воздух, 0,01 мм рт.ст., //R = 7—35 мА/см	Концентрация радикалов (1±4)•10 ¹⁵ см ⁻² через 30—60 мин Фторалкильные радикалы, концентрация до 10 ¹² см ⁻² Фторалкильные и концевые радикалы, концентрация до 10 ¹⁵ см ⁻²
Полипропилен (ПП)	Емкостной ВЧ-разряд в воздухе, N ₂ , O ₂ , Ar, 27 мГц, 50—200 Вт, 1 мм рт.ст.	Пероксидные радикалы, достигается предельная концентрация за 10 мин
ПЭТФ, ПП, поликапроамид, полиметафениленизофталамид	ВЧ-разряд в He, Ar, H ₂ , O ₂ , NH ₃ , 0,5 мм рт.ст., 50 Вт, 77 К, 293 К	Спектр ЭПР не зависит от типа плазмообразующего газа

Таблица 2

Атомы и функциональные группы, «внедряющиеся» в полимер при плазменной обработке [11—42]

Полимер	Плазма	Атом, функциональная группа
Полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат, политетрафторэтилен, полиакрилонитрил, полиоксиметилен, ацетат целлюлозы, капрон	Азотная плазма низкого давления	Нитрильные, аминные, возможно, иминные группы
Поли-4,4-оксидифенилпиромеллитимид (каптон-Н)	ВЧ-разряд в смеси SF ₆ + O ₂	Атомы F, S; характер функциональных групп не установлен
Карбоцепные полимеры	Плазма низкого давления, коронарный и поверхностно-барьерный разряды в O ₂	Карбонильные, гидроксильные группы, эфирные и кето-эфирные мостики, гидропероксиды, озониды

тов изменяет состав и свойства плазмы, а как следствие, и скорости плазмохимических процессов.

Как известно, пространственная неоднородность, присущая всем полимерным структурам, оказывает сильнейшее влияние на кинетику процессов, протекающих в полимерах [1]. Пространственные вариации плотности, наличие кристаллических и аморфных областей, неоднородности, свойственные сополимерам и смесям полимеров — все эти структурные факторы приводят к пространственной неоднородности плазмолиза. Так, при обработке смесей полимеров химические превращения компонентов протекают независимо, а суммарная скорость травления сополимера монотонно изменяется при изменении его состава [50]. Скорость химических превращений аморфных областей выше, чем кристаллических, что ведет к возрастанию степени кристалличности поверхностного слоя [51, 52] и возникновению более развитой структуры поверхности [53].

Отметим также, что не только фазовое состояние полимера оказывает влияние на его плазмолиз, но и, наоборот, действие плазмы может инициировать фазовые переходы в поверхностном слое [23, 52, 54, 55].

Химические превращения, инициируемые плазмой в тонком поверхностном слое полимера, вызывают изменения структуры этого слоя, его электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств, что в конечном итоге приводит к нужным технологическим эффектам.

Об устойчивости полимеров в плазме

С точки зрения эффективности плазменной обработки текстильных материалов важным вопросом является связь устойчивости полимеров в плазме с их химической структурой. Использование в качестве меры устойчивости скорости плазменной деструкции полимеров в сопоставимых условиях и учет деления полимеров на сшивающиеся и деструктирующие позволил сформулировать условия их плазменной устойчивости [56]. Стабильный в плазме полимер должен иметь прочные связи как в главной цепи, так и в ответвлениях. Отрыв заместителей активирует цепь, ускоряя ее распад, однако удаление слабых связей от основной цепи уменьшает этот эффект. Введение ароматических групп стабилизирует полимер по отношению к плазменному воздействию. Роль полярных групп менее ясна.

Степень влияния структуры полимера на его устойчивость к плазме зависит от условий обработки. В целом уменьшение давления плазмообразующего газа и переход к режиму интенсивной ионной бомбардировки материала ослабляет влияние химической структуры на скорость модификации полимеров.

Механизмы и кинетика плазмолиза полимеров

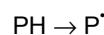
Есть все основания утверждать, что едва ли возможно и целесообразно создание какой-либо единой модели плазмолиза полимеров.

Простейшие модели плазмолиза полимеров предполагают независимость любых характеристик процесса от координат (однородность), учитывают его многостадийность и многоканальность, а также преимущественное участие тех или иных конкретных активных частиц (в случае кислородной плазмы это прежде всего атомы O). Принимается во внимание также роль диффузии активных частиц и продуктов в объеме полимера и возмож-

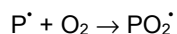
ность ее замедления при образовании пленки нелетучего соединения.

Большая часть исследований плазмолиза полимеров относится к плазмоиницированной окислительной деструкции. Процессы термоокислительной деструкции полимеров являются универсальными, и их физические и кинетические закономерности необходимо учитывать во всех видах молекулярного разрушения [1]. Структурно-физическая микрон неоднородность и неравноценность участков полимерной цепи создают неоднородность в пространственном распределении химически активных центров и частиц в полимерном материале (дефектные участки макромолекулы, концевые группы, макрорадикалы, гидропероксиды, кислород, низкомолекулярные продукты и т.д.). Их локальные концентрации могут значительно отличаться от средних, и это обстоятельство существенно влияет на кинетику закономерности процесса окисления полимера.

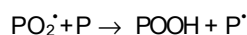
Кинетические закономерности инициированного окисления полимеров тождественны закономерностям жидкофазного окисления [1]. Зарождение кинетических цепей происходит путем генерации макрорадикалов:



Далее макрорадикал превращается в пероксидный:



Продолжение кинетических цепей происходит по реакции



Обрыв цепи осуществляется за счет реакции



В кинетическом режиме транспорт кислорода из газовой фазы в полимер (макродиффузия) происходит быстро и не ограничивает скорость процесса. В случае медленного поступления кислорода в образец окисление осуществляется в диффузионном режиме, причем окислению подвергаются в основном поверхностные слои полимера. Эффективная энергия активации окисления составляет 100—120 кДж/моль, энергия активации диффузии кислорода гораздо меньше, 30—40 кДж/моль [57]. Поэтому при понижении температуры даже для толстых образцов можно достичь кинетического режима окисления. Напротив, при повышении температуры скорость реакции окисления возрастает гораздо быстрее, чем скорость физической диффузии кислорода, поэтому реализуется диффузионный режим даже в случае сравнительно тонких полимерных пленок.

Наиболее подробно исследована кинетика плазменной окислительной деструкции полимеров. Имеющиеся кинетические данные касаются в основном следующих реализуемых при плазмолизе процессов: 1) брутто-процесса (изменение массы образца); 2) выделения газообразных продуктов; 3) накопления макрорадикалов; 4) накопления функциональных групп.

При окислительной деструкции концентрации функциональных групп и радикалов, как показано экспериментально, достигают насыщения. Это не удивительно, поскольку те и другие являются промежуточными продуктами плазмолиза полимеров. Скорость брутто-процесса, в целом согласующаяся со скоростью выделения газообразных продуктов, растет с увеличением

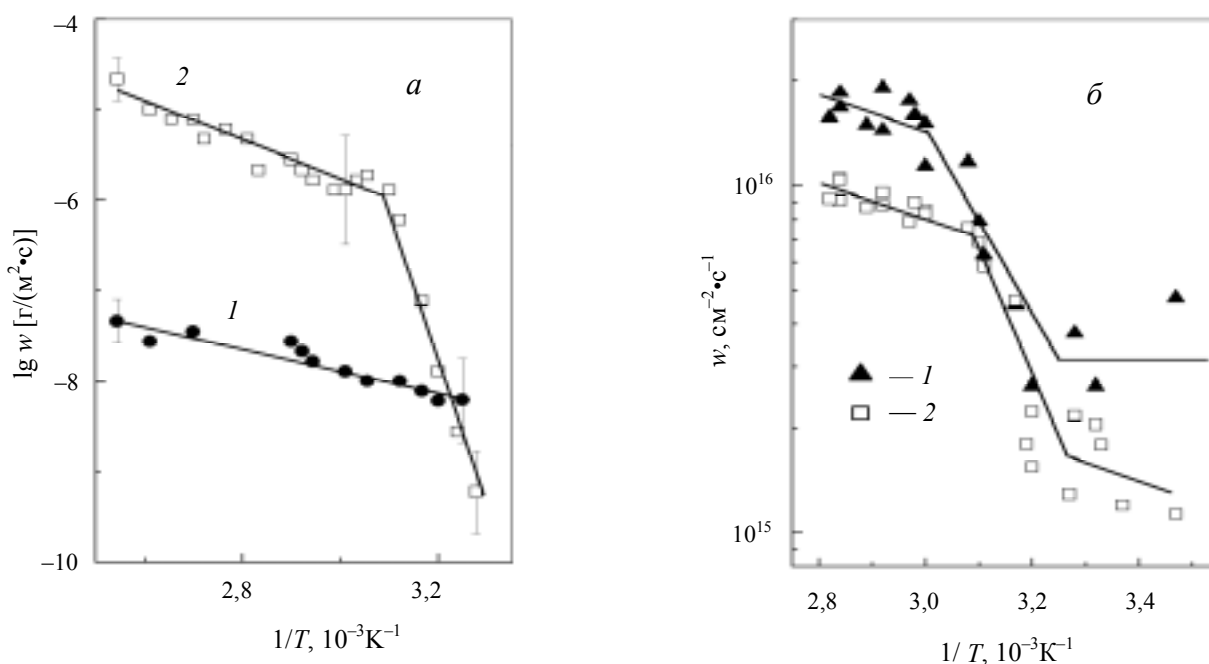


Рис. 3. Примеры температурной зависимости скорости процессов при плазмолизе полимеров:

а — скорость убыли массы пленки поливинилхлорида при воздействии плазмы кислорода (1) и ее послесвечения (2); давление 120 Па, ток разряда 5 мА (1) и 40 мА (2) [58]; б — скорость расходования O₂ (1) и образования CO₂ (2) при обработке пленки полипропилена в послесвечении плазмы кислорода; давление 100 Па, ток разряда 80 мА

тока разряда (мощности) плазмы и проходит через максимум с ростом давления.

Температурные зависимости скоростей инициируемых плазмой процессов известны для скорости суммарного процесса плазмолиза и скорости выделения газообразных продуктов. Их представление в аррениусовских координатах далеко не всегда дает линейную зависимость (рис. 3). В тех случаях, когда такая зависимость наблюдается, рассчитываемые эффективные энергии активации имеют значения, лежащие в широких пределах, от 0 до ~100 кДж/моль, что не соответствует описанным выше представлениям об активированной термоокислительной деструкции. Объясняя температурные зависимости скоростей процессов плазмолиза, нужно учитывать следующее.

Во-первых, на скорость протекающих в полимере процессов оказывает влияние неоднородность свойств полимера (и соответственно всех его активных центров). Поэтому необходимо исследовать полихронную кинетику. Температурные зависимости скорости процесса не описываются уравнением Аррениуса.

Во-вторых, потенциально возможная скорость плазмолиза определяется скоростью генерации химически активных частиц в зоне плазмы, которая почти не зависит от температуры образца. Брутто-процесс плазмолиза многостадийный и многоканальный. Температурные зависимости для каждого канала могут быть различными. В то же время в пределах каждого канала температурная зависимость суммарного процесса появляется лишь в том случае, если на отдельных стадиях есть альтернативные пути процесса. Таким образом, изменение температуры не просто меняет число частиц, способных преодолеть потенциальный барьер, а влияет на соотноше-

ние потоков активных частиц по разным каналам. Поэтому температурные зависимости скоростей брутто-процессов могут быть явно не аррениусовскими. Принципиально возможно и уменьшение потока частиц по исследуемому каналу с повышением температуры.

Интенсивность нагрева полимера при плазменной обработке полностью определяется действием самой плазмы. Исследования кинетики нагрева образцов после включения тока разряда позволили определить основные источники нагрева и эффективность переноса тепла к полимеру. В целом можно полагать, что дезактивация атомов и радикалов и их химические взаимодействия дают соизмеримые вклады в нагрев.

Технологические аспекты применения плазмы низкого давления для обработки текстильных материалов

Для расчета технологического режима плазменной обработки материала необходимы знания о связи инициируемых плазмой физико-химических процессов и достигаемых при этом технологических эффектов. Как правило, технологические эффекты являются следствием целого ряда физико-химических процессов, поэтому речь может идти только о поиске соответствующих корреляций [59].

Вместе с тем брутто-процесс, контролируемый по изменению массы образца и накоплению газообразных продуктов, можно считать «базовым», определяющим все физико-химические изменения материала. Поэтому представляется разумным по контролю брутто-процесса осуществлять оптимизацию технологических режимов плазменного модифицирования полимеров.

Условия плазмохимической обработки

В большинстве разработанных в настоящее время процессов плазменного модифицирования поверхностей полимерных материалов влияние природы и свойств исходного плазмообразующего газа оказывается относительно слабым. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, как правило, речь идет о свойствах, связанных с поверхностной энергией — интегральной характеристикой, изменяющейся в результате неспецифических плазменных воздействий. Во-вторых, интенсивное образование газообразных продуктов плазмолиза нивелирует влияние индивидуальности исходного газа на результат технологического процесса.

Основными внешними параметрами плазмохимического процесса являются начальный состав газовой композиции, давление и поток газа, рассеиваемая мощность или ток разряда. Технологическая цель плазменной обработки может достигаться в условиях преимущественно плазменного травления поверхности материала или путем осаждения на его поверхность тех или иных синтезируемых в плазме продуктов. Условия технологической обработки при использовании плазменного травления подробно описаны в [60].

Устойчивость эффектов плазмохимической обработки полимерных пленок и тканей

Опыт свидетельствует о частичной обратимости результатов плазменной обработки тканей и полимерных пленок. Это связано с целым рядом факторов, включающих явления адсорбции, релаксацию нестабильных активных состояний и поверхностного заряда, а также процессы, связанные с сегментарной подвижностью макромолекул. Сегментарная подвижность способствует переходу созданных плазмой функциональных групп из поверхностного слоя в объем полимера.

На устойчивость эффектов, достигнутых в результате плазменного воздействия, оказывают влияние влажная и термическая обработка. На рис. 4 представлены результаты исследования устойчивости плазмоиницированной капиллярности льняной ткани. Основной приобретенный эффект повышенной капиллярности при комнатной температуре сохраняется в течение многих суток. Процесс релаксации ускоряется с повышением температуры, эффективная энергия его активации составляет ~ 150 кДж/моль [61].

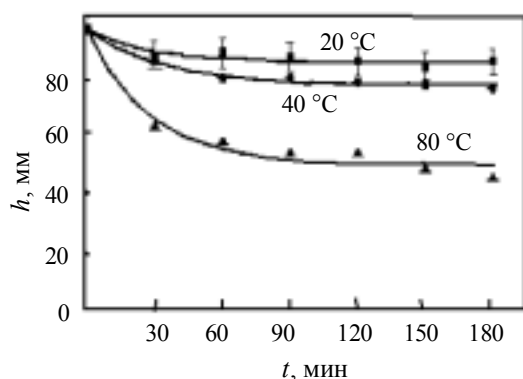


Рис. 4. Изменение капиллярности льняной ткани при хранении после плазменной обработки

Опыт реализации плазмохимических процессов в легкой и текстильной промышленности

Использование плазмохимических процессов в текстильной и легкой промышленности позволяет заменять технологические операции, требующие больших расходов воды, на процессы сухой обработки. При этом уменьшается расход материалов и сокращаются энергетические затраты. Кроме того, во многих случаях плазменная обработка позволяет исключить из технологии экологически опасные вещества и процессы. Пути согласования обработки текстильных материалов плазмой низкого давления с традиционными растворными операциями описаны в [60]. Реализованная в промышленных условиях плазменная обработка придает тканям высокую капиллярность и существенно улучшает окрашиваемость. Обработка шерстяных тканей значительно уменьшает их усадку и свойлачиваемость.

Серия плазмохимических реакторов для обработки тканей была разработана в научно-исследовательском институте НИЭКМИ (г. Иваново). Первый экспериментальный реактор УПХ-140 изготовлен в 1986 году, он предназначался для обработки тканей шириной до 140 см. Для обработки платочной шерстяной ткани перед печатанием создана плазмохимическая система ЛПХ-180Ш производительностью до 60 м/мин. Позже был разработан и изготовлен реактор КПП-180 — автоматизированное устройство для плазменной обработки различных текстильных материалов. Характеристики этих реакторов и их применение описаны в [60].

Проблемы использования плазмы низкого давления для модифицирования полимерных материалов

Для обеспечения рационального использования плазмы низкого давления в производствах текстильной, легкой и других отраслей промышленности для целей модифицирования полимеров, и тем более для расширения сферы ее применения требуется решение ряда проблем, характер которых различен.

Во-первых, это технические проблемы, связанные с относительной сложностью и высокой стоимостью вакуумного оборудования и необходимостью согласования вакуумных и растворных технологических процессов. Эти проблемы принципиальных трудностей не вызывают. При этом вопрос о целесообразности использования вакуумно-плазменной обработки решается в каждом конкретном случае с учетом рентабельности такого процесса. Так, для обработки дешевого материала, например упаковочного, выбор вакуумной плазмы не всегда оправдан.

Во-вторых, проведение оптимизации уже существующих процессов и создание новых аналогичных им требует разработки инженерных методов расчетов соответствующих реакторов и процессов. На первый план здесь выходит нелинейность свойств химически реагирующей плазмы. Учет этого фактора — чрезвычайно сложная задача.

Третья проблема сопряжена со сложностью обработки в условиях плазмы пониженного давления внутренних поверхностей пор капиллярно-пористых тел, каковыми являются ткани и другие материалы текстильной промышленности. Особенности обработки таких материалов будут рассмотрены ниже.

Главная, на наш взгляд, проблема дальнейшего развития приложений плазмы низкого давления для модифицирования полимерных материалов связана с основным положительным свойством самой плазмы — ее исключительной химической активностью. Причина такой активности заключается не только в генерации плазмой больших потоков разных по своей природе активных частиц, но и в том, что их гетерогенные взаимодействия практически ничем не ограничиваются. Активные частицы действуют на почти ничем не прикрытую поверхность, достаточно тонкий слой адсорбированных частиц, по-видимому, не является принципиальным препятствием. В результате действие плазмы оказывается лишь в очень малой степени избирательным. Отсутствие селективности действия плазмы низкого давления не позволяет реализовать такой, например, процесс, как отбеливание текстильного материала.

Надо сказать, что по-настоящему вопрос о возможности селективного химического действия плазмы низкого давления еще не изучался. Но, по нашему мнению, вполне очевидно, что сложности применения вакуумно-плазменных процессов отделки текстильных материалов носят принципиальный характер. В связи с этим отметим два несомненно важных фактора, отличающих жидкофазные технологические процессы облагораживания текстильных материалов от вакуумно-плазменных. Это регулирующая и контролирующая роль сольватационных эффектов и влияние процессов набухания полимера. Данные факторы в существенной степени управляют ходом процесса (а значит, и его селективностью). По-видимому, в случае в вакуумно-плазменной обработки их заменить нечем.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что решение поставленных проблем требует перехода от вакуумной плазмы к плазме атмосферного давления и поиска возможностей объединения плазменной активации технологических процессов с возможностями их селективной реализации в растворах.

II. Обработка плазмой атмосферного давления

Возможности и ограничения использования разрядов атмосферного давления для обработки полимерных материалов

Прежде чем приступить к рассмотрению теоретических вопросов, укажем возможные области применения поверхностно-барьерного и коронного разрядов атмосферного давления. В целом они такие же, как и для плазмы низкого давления [60—91]:

- направленное изменение смачиваемости поверхности полимерных пленок;
- повышение капиллярности тканей из природных и синтетических волокон, улучшение их крашнотемостойкости;
- улучшение адгезионных свойств полимерных пленок и тканей для металлизации, склеивания, нанесения печатного рисунка и т.д.;
- уменьшение усадки и свойлачиваемости шерсти;
- модифицирование поверхности полимеров, используемых в медицине;
- изготовление композиционных материалов на основе полимеров, активированных в плазме;
- прививка мономеров на поверхность;
- изменение фрикционных свойств поверхности.

Многие исследователи отмечают, что эффективность действия коронного и поверхностно-барьерного разрядов существенно ниже эффективности тлеющего разряда, однако данные, позволяющие производить их количественные сопоставления, нам не известны. В работе [92] в качестве такой характеристики использованы затраты энергии, отнесенные к 1 м^2 обрабатываемой поверхности, которые требуются для изменения краевого угла смачивания на 1 градус. Показано, что в случае полиэтилена и полистирола определенная таким образом эффективность тлеющего разряда выше на один — два порядка величины.

Особенности плазменной обработки капиллярно-пористых тел

Модифицирование свойств капиллярно-пористых тел, к которым относятся все текстильные волокнистые материалы, имеет свои особенности. Обрабатываться должна не только внешняя геометрическая поверхность материала, но и внутренняя поверхность самих волокон и образуемая технологическим переплетением нитей и волокон. Элементарные волокна, сами по себе обладающие пористой структурой, соприкасаясь друг с другом в паковке, ткани или пряже, образуют систему пор. В целом по структуре текстильный материал представляет собой бипористую систему с микро- и макропорами. В связи с этим с практической точки зрения весьма важным аспектом теории процессов плазменной обработки является вопрос о глубине проникновения воздействующих активных частиц плазмы в капиллярно-пористую структуру текстильных материалов.

При кинетическом режиме процесса, реальном в случае малых диаметров капилляров, среднее время жизни активных частиц τ относительно целевого гетерогенного процесса можно оценить, введя характеристику вероятности γ гетерогенного взаимодействия при единичном соударении частицы с поверхностью

$$\tau = \frac{d}{v} \gamma^{-1}$$

где d , — диаметр капилляра; v — средняя скорость хаотического движения частиц.

Это дает следующее выражение для глубины обработки внутренней поверхности капилляра (диффузионной длины активных частиц при их движении вдоль оси капилляра)

$$L_d = \sqrt{\frac{D}{v}} d^{1/2} \gamma^{-1/2}$$

где D — коэффициент диффузии активных частиц в соответствующей среде.

Уже при давлении несколько миллиметров ртутного столба средняя длина свободного пробега активных частиц (атомы, радикалы, возбужденные молекулы) значительно превышает диаметр капилляра $d \sim 10 \text{ мкм}$. При этом сохраняется диффузионный характер движения частиц вдоль капилляра с частотой соударений, контролируемой диаметром капилляра. Подставив длину свободного пробега частиц $\lambda \approx d$ в известное из молекулярно-кинетической теории газов выражение для коэффициента диффузии, получаем

следующее выражение для оценки диффузионной длины:

$$L_d = d\gamma^{-1/2}$$

При $\gamma = 10^{-2}$ она составит около 10 диаметров капилляра, т.е. около 100 мкм. Отсюда следует, что обработка внутренней поверхности капилляров длиной $l \gg d$ оказывается невозможной в осевом направлении.

Отметим, что в наших оценках при обычной для вакуумной плазмы вероятности гетерогенного взаимодействия активных частиц, равной 10^{-2} , их среднее время жизни составляет всего около 10^{-5} с. Очевидно, что при технологических временах жидкостной обработки капиллярно-пористых тел, достигающих 10^3 с, эффективная вероятность взаимодействия активных частиц на многие порядки будет меньше указанной величины. Если учесть, что эффективный коэффициент диффузии реагирующих частиц в этих условиях из-за влияния набухания полимера оказывается много больше ожидаемых величин, можно сделать вывод о реальной возможности обработки внутренних поверхностей капиллярно-пористой структуры текстильных материалов при использовании плазменно-активируемых технологических растворов.

Для газоразрядной активации процессов в растворах необходимо, чтобы в плазменных условиях генерировались частицы, эффективно иницирующие традиционные жидкофазные технологические процессы. Анализ литературных данных [93—97] показал, что это действительно имеет место.

Система «плазма атмосферного давления—раствор»

При рассмотрении этой системы ограничимся только анализом разрядов атмосферного (или повышенного) давления, для возбуждения которых используются источники постоянного тока или переменной (промышленной) частоты, но не высоковольтные импульсные источники. Целесообразно выделить два типа таких разрядов: разряды с электролитными электродами, горящие в воздушном промежутке, и разряды, целиком сосредоточенные в объеме жидкости. К первому относится тлеющий разряд, ко второму — диафрагменный (рис. 5).

Из разных вариантов тлеющих разрядов наиболее

удобен для практических целей и эффективен разряд с электролитным катодом. Он во многом похож на классический тлеющий разряд низкого давления с металлическими катодами и включает в себя зону плазмы и катодную область.

Согласно нашим экспериментальным данным, напряженность поля в плазме такого разряда атмосферного давления составляет около $1,5 \cdot 10^4$ В/см, а катодное падение потенциала в зависимости от состава раствора изменяется в пределах 400—800 В. Зона плазмы является источником химически активных частиц, как это имеет место и в описанных выше типах разрядов с металлическими электродами. Положительные ионы с энергией, достигающей сотни электронвольт, бомбардируют поверхностный слой раствора, вызывая ряд важнейших эффектов. Первый из них — эмиссия электронов, необходимая для существования разряда. По данным наших оценок, коэффициент эмиссии для разряда с электролитным катодом меньше, чем в случае разряда низкого давления с металлическими катодами, и составляет $\sim 10^{-5}$. Кроме того, ионная бомбардировка вызывает процесс, аналогичный классическому катодному распылению. В рассматриваемой системе катодное распыление представляет собой неравновесное испарение раствора с переносом в зону плазмы растворителя и растворенного вещества. Коэффициент переноса (количество молекул, переходящих в газовую фазу в расчете на один попадающий в раствор ион) для воды составляет около 10 или более. Согласно нашим данным, для растворов солей, близких к насыщенным, коэффициенты переноса растворенных веществ могут достигать значений 10—100. Формируемая при этом струя пара оказывает существенное влияние на состав плазмы, а значит, и на ее свойства. Ионная бомбардировка вызывает и химическую активацию раствора — образование в его поверхностном слое неравновесных концентраций радикалов Н, ОН и сольватированных электронов.

Диафрагменный разряд возникает в объеме электролита, когда в месте сужения токового канала (в диафрагме) из-за перегрева образуется паровой пузырь, в котором при достаточно высокой эдс источника (с учетом эдс самоиндукции) происходит электрический пробой. В отличие от тлеющего разряда диафрагменный

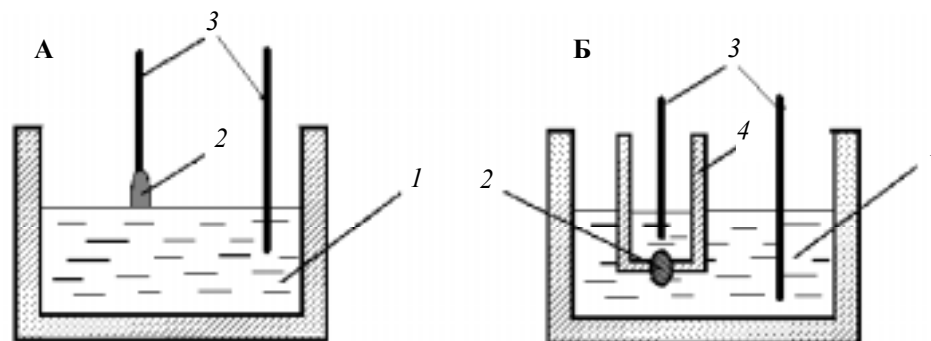


Рис. 5. Газовые разряды с электролитными электродами:

А — тлеющий разряд; Б — диафрагменный разряд; 1 — раствор электролита; 2 — зона разряда; 3 — электроды; 4 — диэлектрический сосуд с диафрагмой

разряд по своей природе не стационарен, а плазмообразующим газом в нем выступают исключительно пары компонентов электролита. Физические свойства этого вида разряда еще не исследованы. Согласно нашим данным, существенное отличие действия диафрагменного разряда от тлеющего может быть связано с иницированием ударных волн.

Перейдем к рассмотрению химически активных частиц, генерируемых в системе «плазма—раствор». Как было указано выше, в этой системе имеется два источника химически активных частиц — зона плазмы и поверхностный слой раствора (фактически граница раздела фаз). При этом осуществляется активирование в газовой фазе и жидкой фазе.

Рассматривая активирование в газовой фазе, отметим, что характеристики тлеющего разряда в парах воды нам известны только для условий пониженного давления [96]. В этих условиях основными первичными химически активными частицами являются радикалы H и OH, ионы OH⁻, OH⁻·H₂O, H₃O⁺, а устойчивые продукты диссоциации молекул воды представлены только молекулами водорода и кислорода. Что касается зоны диафрагменного разряда, где давление паров воды заведомо не ниже атмосферного, то здесь можно прогнозировать состав активных частиц на основе результатов исследований радиолиза водяного пара.

По данным масс-спектрометрических исследований основными первичными ионными продуктами радиолиза водяного пара являются положительные ионы H₂O⁺, OH⁺. Последующие быстрые ионно-молекулярные процессы приводят к кластеризации — образованию и последующей гидратации иона H₃O⁺. Ввиду очень быстрого установления равновесия кластеризации соотношение концентраций различных кластеров и средняя степень гидратации практически определяются термодинамическими параметрами отдельных ступеней процесса. Так, при температуре 1000 К максимальную концентрацию имеют ионы H₃O⁺·3H₂O. Концентрация отрицательных ионов в условиях радиолиза водяного пара невелика из-за низкой эффективности захвата электронов высоких энергий. В газоразрядной плазме средняя энергия электронов не превышает нескольких электронвольт, и эффективность их прилипания к молекулам весьма высока. Основными отрицательными ионами при этом оказываются гидратированные ионы гидроксила. Исходными нейтральными активными частицами и в этом случае являются упомянутые выше радикалы H, O, OH.

Что касается активирования в жидкой фазе, то ионная бомбардировка водных растворов электролитов вызывает неравновесную диссоциацию и ионизацию молекул воды. Первичными активными частицами при этом могут быть радикалы H, OH, O, сольватированные электроны и молекулы H₂ [98].

Таким образом, имеем следующий набор активных частиц, генерируемых в зоне плазмы и в растворе в случае тлеющего разряда в атмосфере воздуха и диа-

фрагменного разряда в водных растворах электролитов (нужно учесть, что выход атомов O мал [98]):

Тлеющий разряд

газовая фаза	O ₃ , O ₂ (a ¹ Δg), OH, HO ₂ , O, N
раствор	H, O, OH, e _{сольв}

диафрагменный разряд

газовая фаза	H, OH, O
раствор	H, OH, O, e _{сольв}

Приведенные данные свидетельствуют о том, что плазменная активация водных растворов может иницировать одновременно и окислительные, и восстановительные процессы. Эксперименты подтверждают этот вывод. Так, исследовалась генерация H₂O₂ в растворах электролитов под действием тлеющего разряда пониженного давления (см., например, [99, 100]). На рис. 6 представлены результаты наших спектрофотометрических исследований накопления H₂O₂, инициируемого тлеющим разрядом атмосферного давления. В случае диафрагменного разряда выход H₂O₂ оказывается значительно меньше.

Сведения о наблюдавшихся нами окислительно-восстановительных процессах с участием неорганических ионов приведены в табл. 3. Выход по току продуктов реакций может значительно превышать единицу. Направление и скорость процессов, естественно, меняются с изменением pH раствора, но также в сильной степени зависят от вида инициирующего разряда. Можно сказать, что разные разряды с электролитными электродами характеризуются различной окислительно-восстановительной способностью.

Нами исследовался процесс окисления ряда красителей в водных растворах под действием плазмы атмосферного давления. Рис. 7 демонстрирует изменение спектра поглощения раствора красителя метиленового голубого под действием тлеющего и диафрагменного разрядов. При всех условиях эксперимента оптическая плотность раствора в видимой области постепенно уменьшается — раствор обесцвечивается. Однако ход

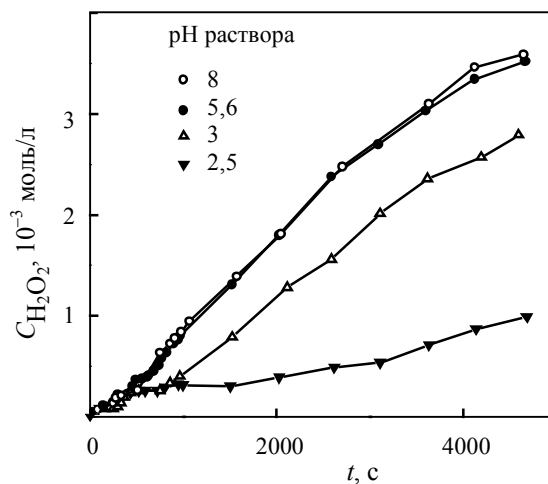


Рис. 6. Накопление пероксида водорода в 0,1 M растворе Na₂SO₄ при действии тлеющего разряда атмосферного давления.

Ток разряда 8 мА

Таблица 3

Реакции, инициируемые в растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов

Соединение	Реакция (среда)	Тлеющий разряд	Диафрагменный разряд	Соотношение скоростей
Краситель активный бордовый	Окислительная деструкция (нейтральная, кислая)	+	+	$v_2 > v_1$
KI	$I^- \rightarrow I_2 \rightarrow I_3^-$ (нейтральная, кислая)	+	+	
KI	$I^- > IO_4^-$ (нейтральная, кислая)	+	+	$v_2 > v_1$
KBr	$Br^- > BrO_4^-$ (нейтральная, кислая)	+	—	
KMnO ₄	$MnO_4^- > Mn^{2+}$ (кислая)	+	?	
KMnO ₄	$MnO_4^- > MnO_2$ (нейтральная, кислая)	+	+	$v_2 > v_1$
MnSO ₄	$Mn^{2+} > MnO_2$ (нейтральная)	+	+	$v_2 > v_1$
FeSO ₄	$Fe^{2+} > Fe^{3+}$ (нейтральная, кислая)	+	+	$v_1 \approx v_2$
K ₂ Cr ₂ O ₇	$Cr_2O_7^{2-} > Cr_2O_3$ (нейтральная, кислая)	—	—	$v_1 > v_2$
Cr ₂ (SO ₄) ₃	$Cr^{3+} > Cr_2O_6^{2-}$	+	+	$v_2 > v_1$
NaVO ₃	$VO_3^- > VO^{2+}$ (синий) (нейтральная)	+	+	$v_2 > v_1$
NaVO ₃	$VO^{2+} > VO_2^+$ (зеленый) (нейтральная)	+	—	
K ₃ [Fe(CN) ₆]	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow$ → Турнбулева синь (нейтральная)	+	+	$v_2 > v_1$
K ₄ [Fe(CN) ₆]	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ → берлинская лазурь (нейтральная)	+	+	$v_2 > v_1$

v_1 и v_2 — типичные скорости реакции при инициировании тлеющим и диафрагменным разрядом, соответственно.

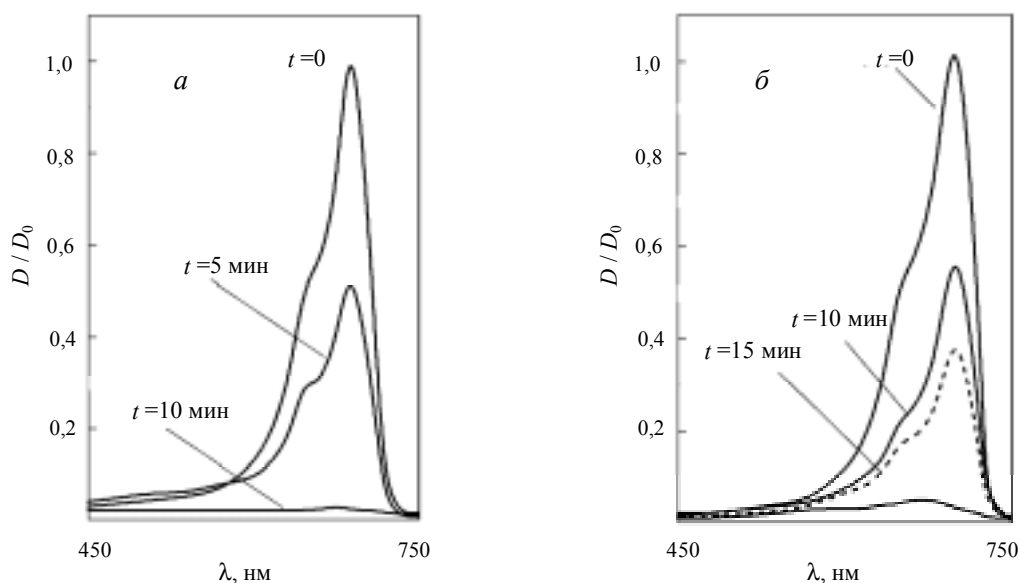


Рис. 7. Изменение спектров поглощения раствора красителя метиленового голубого под воздействием диафрагменного разряда (а) и тлеющего разряда с электролитным катодом (б)

процесса в начальный период при разных токах и видах разряда может быть различным. В любом случае длительное горение разряда приводит к постепенному разрушению красителя с исчезновением поглощения в видимой, а затем и в ультрафиолетовой областях. Аналогичные результаты получены при изучении плазмохимической обработки раствора красителя монохлортриазинового синего. Вид разряда (стационарный или скользящий тлеющий разряд, диафрагменный разряд) определяет не только эффективность окислительной деструкции, но также и направление процесса. Отметим, что изменения спектра поглощения раствора красителя могут наблюдаться и в течение нескольких часов после прекращения действия плазмы («пост-эффект» плазменного воздействия).

Действие разряда на водные растворы сопровождается образованием в растворе пероксида водорода. В то же время в активной зоне коронного разряда образуется озон. Известно, что механизмы окисления органических соединений пероксидом водорода и озоном различны, а их совместное действие не аддитивно. Наши исследования показали, что предварительная обработка раствора красителя монохлортриазинового синего коронным разрядом существенно увеличивает скорость его окисления под действием стационарного тлеющего разряда.

Возможности плазменного активирования технологических процессов в растворах

Обработка целлюлозосодержащих материалов

Газоразрядная активация технологического раствора обеспечивает интенсификацию обработки помещенного в раствор полимерного материала. Как было отмечено выше, важнейшим фактором является избирательность активирующего действия.

Для оценки избирательности действия активируемого раствора на целлюлозосодержащие материалы кон-

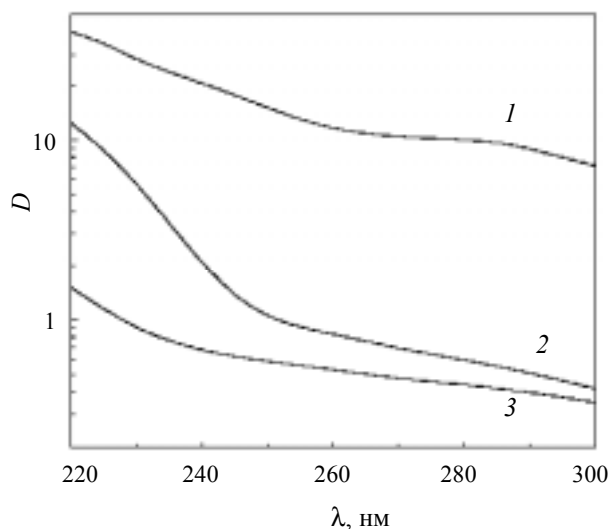


Рис. 8. Спектры поглощения раствора NaOH ($C = 1$ г/л) после плазмохимической обработки в нем лигнина (1) и целлюлозы (2).

Условия плазменной обработки: ток разряда 20 мА, время 30 мин. Кривая 3 — спектр раствора после обработки в нем целлюлозы (30 мин) без использования разряда.

тролировался переход в раствор продуктов обработки делигнифицированной целлюлозы и выделенного лигнина. Контроль производился по спектрам поглощения технологического раствора после обработки соответствующих образцов. Как следует из полученных данных (рис. 8), водный раствор, активируемый плазмой, без введения окислителей избирательно действует на лигнин, содержащийся в целлюлозных волокнах. Этот результат позволяет говорить о возможности отбеливания тканей плазменным методом.

Способ отбеливания в активируемом плазмой растворе без специально добавляемого окислителя был испытан нами на образцах льняных тканей с контролем спектров поглощения раствора и спектров рассеяния проб ткани. Результаты исследований показали наличие эффекта отбеливания и сильное влияние на ход процесса накапливаемых в растворе продуктов.

Стерилизация растворов и изделий. Очистка воды и газов

Известно использование импульсных разрядов в воде для ее очистки. Однако применение импульсов напряжения 30–45 кВ для большинства практических целей неудобно. Наши эксперименты показали, что диафрагменный разряд, возбуждаемый при напряжении источника переменного тока (50 Гц) менее 1 кВ, обеспечивает эффективную стерилизацию как раствора, так и помещаемых в него объектов. Устройство для реализации такого процесса получается компактным, простым в эксплуатации и экономичным (рис. 9). С использованием аналогичного подхода удается очищать воду от органических и неорганических загрязнителей. Другим практическим применением диафрагменного разряда является очистка воздуха или иных газов.

Процесс осуществляется путем барботирования загрязненного воздуха через раствор, активируемый разрядом, при этом находящиеся в нем примеси подвергаются окислению. Аппаратурно такой способ очистки может быть реализован в виде создания активационных модулей, через которые прокачивается вода и пропускается очищаемый воздух. Опытные образцы разработаны и изготовлены.

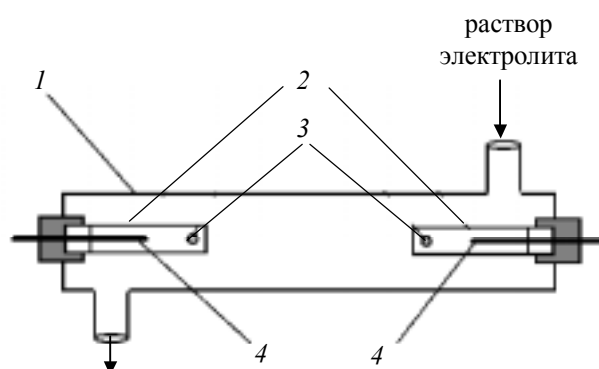


Рис. 9. Схема модуля-активатора для обработки растворов диафрагменным разрядом:

1 — корпус реактора; 2 — кварцевая ампула; 3 — диафрагма; 4 — стальной электрод

Обработка коллоидных систем. Модифицирование крахмала

Плазменное активирование растворов электролитов позволяет воздействовать на вещество, образующее отдельную коллоидную фазу, и тем самым модифицировать ее свойства. Так, при обработке «суспензии» карбоксиметилцеллюлозы наблюдается изменение ξ -потенциала частиц и увеличение устойчивости системы. Аналогичным образом газоразрядная обработка гидрогеля крахмала приводит к модифицированию свойств крахмала. Как показали наши исследования, при малой дозе плазменной обработки возрастает вязкость гидрогеля крахмала, что может быть связано с образованием дополнительных функциональных групп и сшивок, но при больших дозах вязкость начинает уменьшаться, вероятно, в связи с началом деструкции.

Закключение

Плазма пониженного давления сегодня нашла свою нишу в технологии отделки текстильных материалов. Основные проблемы ее промышленного использования связаны с высокой стоимостью оборудования и сложностью согласования вакуумных процессов с традиционными жидкофазными. Частично эта проблема может быть решена путем перехода к разрядам атмосферного давления. Однако традиционные барьерный и коронный разряды малоэффективны, а в случае тлеющего разряда атмосферного давления обработка тканей возможна только в потоке за зоной плазмы. Более перспективно, на наш взгляд, активирование традиционных жидкофазных процессов с использованием этого типа разряда и применение плазменно-растворных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-17101).

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988, 368 с.
2. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. Пер. с англ. М.: Мир, 1988, 435 с.
3. Дорощев Ю.И., Скурат В.Е. Итоги науки и техники. Радиационная химия. Фотохимия. ВИНТИ АН СССР, 1983, вып. 3, с. 3—178.
4. Митченко Ю.И., Фенин В.А., Чеголя А.С. Химические волокна, 1989, № 1, с. 35—36.
5. Новоселов И.В., Шишлов Н.М., Ионов В.И., Сангалов Ю.А. Химия высок. энергий, 1991, т. 25, № 2, с. 166—170.
6. Massayuki K., Junji N., Hidek J. Macromolecules, 1993, v. 26, № 8, p. 1990.
7. Василец В.Н., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н. Химия высок. энергий, 1978, т. 12, № 5, с. 442—447.
8. Василец В.Н., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н. Там же, 1981, т. 15, № 1, с. 77—81.
9. Лучкин Ю.Н., Байдаровцев Ю.П., Пономарев А.Н. Там же, 1983, т. 17, № 4, с. 368—371.
10. Poll H.U., Kleeman R., Meichsner J. Acta Polymerica, 1981, Bd. 32, № 3, S. 139—143.
11. Vanister A. J., Hansford M. J., Hauptman Z. V. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, № 2, p. 63—64.
12. Митченко Ю.И., Фенин В.А., Чеголя А.С. Высокомолекул. соед. А, 1989, т. 31, № 2, с. 369—373.
13. Wakida T., Hau L., Kawamura H., Goto T., Takagishi T. Chem. Express, 1986, v. 1, № 2, p. 133—136.
14. Qiang Z., Yaoguang Y., Xushu L. Cellul. Chem. and Technol., 1992, v. 26, № 2, p. 191—198.
15. Goldblatt R.D., Fereiro L.M., Nunes S.L. e. a. J. Polym. Sci., 1992, v. 46, № 12, p. 2189—2202.
16. Clark D.T., Dilks A. J. Polym. Sci.: Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 10, p. 2321—2354.
17. Clark D.T., Dilks A. Ibid., 1978, v. 10, № 5, p. 911—936.
18. Kogoma M., Turban G. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. v. 68, Plasma Proc., 1986, p. 401—407.
19. Lub J., Vroonhoven F.C.B.N. J. Polym. Sci. A-1, 1989, v. 27, p. 4035—4049.
20. Prinz E. Galvanotechnik, 1990, v. 81, № 7, p. 2375—2378.
21. Foerch R., Mc Intyve N.S., Hunter D.H. J. Polym. Sci. A-1, 1990, v. 28, № 1, p. 193—204.
22. Gijstbert A.J., Takens, Johannes G.A. e. a. Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem. Minneapolis, Minnesota, USA, aug. 21-25, 1995, v.1, p. 33—38.
23. Poncin-Eppailard F., Falher T., Brosse J.C. e.a. Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem. Minneapolis, Minnesota, USA, aug. 21-25, 1995, v.1, p. 21—26.
24. d'Agostino R., Stendardo M., Favia P. Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem. Minneapolis, Minnesota USA, 1995, v.1, p. 27—32.
25. Behnisch J., Hollönder A., Mehdorn F. e.a. Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem. Minneapolis, Minnesota, USA, aug. 21-25, 1995, v.1, p. 15—20.
26. Гильман А.Б., Гольдштейн Д.В., Потапов В.К., Шифрина Р.П. Химия высок. энергий, 1988, т. 22, №5, с. 465—468.
27. Occhiello E., Morra M., Garbassi F. Angew. makromol. Chem., 1989, Bd. 173, № 2, S. 183—193.
28. Александрова С.Н., Гриневич В.И., Ильин И.Ю., Чеснокова Т.А. Химия высок. энергий, 1991, т. 25, № 2, с. 171—175.
29. Тихомиров Л.А. Там же, 1990, т. 24, № 2, с. 171—175.
30. Чичагова Ж.С., Тихомиров Л.А. Там же, 1991, т. 25, № 2, с. 176—180.
31. Yasuda H. e. a. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, № 4, p. 991—1019.
32. Ogita T., Potomarev A.N., Kagiya T. J. Macromol. Sci. Chem., 1985, № 8, p. 1135—1150.
33. Чичагова Ж.С., Тихомиров Л.А. Химия высок. энергий, 1985, т. 19, № 6, с. 544—547.
34. Wakida T., Takeda K., Kawamura H. e. a. Chem. Express, 1987, v. 2, № 11, p. 711—714.
35. Mitchenko Yu. I., Fenin V.A., Cheglova A.S. J. Appl. Polym. Sci., 1990, v. 41, № 11-12, p. 2561—2567.
36. Morra M., Occhiello E., Garbassi F. Surface and Interface Analysis, 1990, v. 16, p. 412—417.
37. Poncin-Eppailard F., Aouinti M. Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chem., Prague, Czech Rep., August 2—6, 1999, v.4, p. 1889—1894.
38. Poncin-Eppailard F., Medard N., Soutif J. — C. Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chem., Prague, Czech Rep., August 2—6, 1999, v.4, p. 1895—1900.
39. Tan I. H., Demarquette N., Da Silva M. L. P. e. a. Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chem., Prague, Czech Rep., August 2—6, 1999, v.4, p. 1907—1912.
40. Toshihiro H. Text. Res. J., 1985, v. 55, № 5, p. 323—324.
41. Садова С.Ф. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология, 1992, т. 35, № 3, с. 84—88.
42. Максимов А.И., Гриневич В.И. В кн.: Применение низкотемпературной плазмы в химии. Под. ред. Л.С.Полоака. М.: Наука, 1981, с. 135—169.
43. Watanabe F., Ohnishi Y. J. Vac. Sci. Technol., 1986, v. B4, № 1, p. 422—425.
44. Chou N.J., Tang C.H., Paraszczac J., Babich E. Appl. Phys. Lett., 1985, v. 46, № 1, p. 31—33.

45. Hiraoka K., Nakamura T., Matsugana K. Chem Lett., 1980, № 7, p. 791—792.
46. Kogoma M., Turban G. Plasma Chem. and Plasma Proc., 1986, v. 6, № 3, p. 349—380.
47. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Любимов В.К. Химия высок. энергий, 1993, т. 27, № 1, с. 83—87.
48. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Титов В.А. Там же, 1998, т. 32, № 6, с. 465—469.
49. Mathias E., Miller G.H. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 8, p. 2671.
50. Чалых А.Е., Петрова И.И., Динзбург Б.Н. и др. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2598—2600.
51. Александрова С.Н., Гриневич В.И., Чеснокова Т.А. Химия высок. энергий, 1996, т. 30, № 4, с. 304—308.
52. Гильман А.Б., Ришина А.А., Визен Е.И. и др. Там же, 1999, т. 33, № 3, с. 221—227.
53. Wrobel A., Kryszewski M., Rakowski W. Polymer, 1978, v. 19, № 8, p. 908—912.
54. Калачев А.А., Ключина Т.А., Шапиро А.М. и др. Высокомолек. соед., 1987, т. 29А, № 1, с. 180—187.
55. Максимов А.И. В кн.: Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров, Гомель, 1990, с. 11—28.
56. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988, 376 с.
57. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М: Химия, 1987, 312 с.
58. Рыбкин В.В., Менагаршвили С.Д. Химия высок. энергий, 1993, т. 27, № 6, с. 71—73.
59. Maximov A.I., Gorberg B.L., Titov V.A. In: Textile Chemistry — Theory, Technology, Equipment. Ed. A.P. Moryganov. New-York: NOVA Science Publishers, Inc., 1997, p. 225—245.
60. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Текстильная химия, 1992, т. 1, № 1, с. 101—118.
61. Мальцева С.В., Максимов А.И. Там же, 1994, т. 5, № 1, с. 81—84.
62. Багиров М.А., Ахмедов З.Г., Малин В.П. Электронная техника. Сер. 6. Материалы, 1983, вып. 4 (177), с. 78—79.
63. Бердичевский М.Г., Марусин В.В. Нанесение покрытий, травление и модифицирование полимеров с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы. Ин-т теплофизики СО РАН, Новосибирск, 1993, 107 с.
64. Липин Ю.В., Рогачев А.В., Харитонов В.В. Вакуумная металлизация полимерных материалов. Л.: Химия, 1987, 149 с.
65. Оулет Р., Барбье М., Черемиссинофф П. Технологическое применение низкотемпературной плазмы. М.: Энергоиздат, 1983, 144 с.
66. Далинкевич А.А. и др. Пласт. массы, 1986, № 12, с. 13—14.
67. Мышко В.И. и др. Там же, 1986, № 11, с. 41—42.
68. Вольнов Н.А. Повышение эффективности процессов создания текстильных материалов Москва, 1984, 67 с.
69. Bhalla G.L., Nigam J.K. Text. Res. J., 1986, v. 56, № 9, p. 585—586.
70. Иванов С.И. Химия высок. энергий, 1983, т. 17, № 3, с. 253—257.
71. Туркина Е.С., Балог И.И., Яхнин Е.Д. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 794—797.
72. Meiners S., Salge J.G.H., Prinz E., Furster F. Surf. Coat. Technol. 1998, v. 98, № 1-3, p. 1121—1127.
73. Uehara T., Sakata I. J. Jap. Wood Res. Soc., 1990, v. 36, № 6, p. 448—453.
74. Uehara T., Sakata I. J. Appl. Polym. Sci., 1990, v. 41, № 7-8, p. 1695—1706.
75. Okazaki S., Kogoma M., Kawashima T. Proc. of XXIV ICPIG. Warsaw, Poland, 11—16 July, 1999, p. 123—124.
76. Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., Румянцева К.Е. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 1993, т. 36, № 5, с. 105—109.
77. Novák I., Polák V. 34th JUPAC Int. Symp. Macromol. Prague, 13-18 July, 1992. Book Abstr., s. 1, 1992, p. 23.
78. Friedrich J., Wigant L., Unger W. e. a. Surf. Coat. Technol., 1998, v. 98, № 1—3, p. 879—885.
79. Linden R. Kunststoffe, 1979, Bd. 69, № 2, S. 71—75.
80. Ishikawa S., Yukimura K., Matsunaga K., Maruyama T. Proc. of 14th Int. Symp. on Plasma Chem. Prague, Czech Rep., August 2—6, 1999, v. 4, p. 1761—1766.
81. Dumitrascu N., Borcia G., Pohoata V., Popa G. Proc. of 14th Int. Symp. on Plasma Chem. Prague, Czech Rep., August 2—6, 1999, v. 4, p. 1831—1836.
82. Sakata I., Morita M., Furuichi H., Kawaguchi Y. J. Appl. Polym. Sci., 1991, v. 42, № 7, p. 2099—2104.
83. Arefi F., Amouroux J., Goldman M. Rev. Int. Hautes Temper. Refract. Fr., 1986, v. 23, № 4, p. 205—210.
84. Каган Д.Ф., Прокопенко В.В. Пласт. массы, 1991, № 12, с. 39—41.
85. Ryu J., Wakida T., Takagishi T. Text. Res. J., 1991, v. 61, № 10, p. 595—601.
86. Собко Т.Е., Вольнов А.А. Изв. высш. учеб. заведений. Технол. лег. пром-сти, 1991, т. 34, № 6, с. 109.
87. Uehara T., Hishimura H., Jodai S., Sakata I. J. Jap. Wood Res. Soc., 1991, v. 37, № 6, p. 570—571.
88. Markyraf D. A., Edwards R. Polym. Laminat. and Coat. Conf., Boston, Mass., Sept. 4—7, 1990, Book 2, p. 915—925.
89. Brown N.M.D., McClean W.S., Cane C.B. Proc. of the 3 Int. Conf. on New Products and Production Technologies for a New Textile Industry Sofitel Gent, Belgium, July 1—2, 1999, p. 72—85.
90. Tsai P.P., Wadsworth L.S., Roth J.R. Textile Res. J., 1997 v. 67, № 5, p. 359—369.
91. Poll H.U., Schreiter S. Melliand Textilberichte, 1998, № 6, S. 466—468.
92. Тобакарев В.Г., Гриневич В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 2, с. 184—187.
93. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат, 1985, 640 с.
94. Резников В.М. Химия древесины, 1991, № 2, с. 3—11.
95. Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Кочетов И.В. и др. Физика плазмы, 1994, т. 20, № 6, с. 585—592.
96. Дубровин В.Ю. Дисс.... канд. хим. наук. Москва, 1983.
97. Смирнов С.А. Дисс.... канд. хим. наук. Иваново, 1997.
98. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988, 136 с.
99. Hickling A. Ingram M.D. J. Electroanalit. Chem., 1964, v. 8, № 1, p. 65—81.
100. Sengupta S.K., Singh O.P. Ibid., 1994, v. 369, № 1/2, p. 113—120.