

на правах рукописи

ПИСКАРЕВ МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИФТОРОЛЕФИНОВ
В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2010

Диссертационная работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Кузнецов Александр Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Фельдман Владимир Исаевич
доктор физ.-мат. наук
Титов Валерий Александрович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится « 16 » июня 2010 г. в 10.30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в Учреждении Российской академии наук Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Профсоюзная ул., 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН; с текстом автореферата – на сайте Института: [www. ispm.ru](http://www.ispm.ru)

Автореферат разослан « 15 мая » 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.085.01

кандидат химических наук



Бешенко М.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Как известно, полифторолефины (ПФО) обладают уникальным комплексом химических и физических свойств. Они стойки к окислителям, кислотам и щелочам, органическим растворителям, имеют прекрасные диэлектрические характеристики в широком интервале температур и частот, низкие значения коэффициента трения и т.д. Для ряда применений в конструкциях необходимо придание поверхности ПФО адгезионных свойств, например, для склеивания с другими материалами, маркировки, нанесения рисунка и т.д. Применяемая для модифицирования поверхности ПФО «мокрая» химическая обработка, например, раствором натрий-нафталинового комплекса в органическом растворителе имеет ряд серьезных недостатков: токсичность, пожароопасность, необходимость утилизации растворителя. В этой связи привлекательны альтернативные методы модифицирования поверхности пленок и изделий из ПФО – воздействие электрических разрядов: коронного, барьерного, тлеющего высокочастотного (ВЧ, 13.56 МГц), микроволнового (СВЧ, 2.45 ГГц), низкочастотного (НЧ, 50 Гц – 1 кГц). Достоинством этих методов является технологическая простота, экологичность, отсутствие отходов. Принято считать, что в основе процесса модифицирования полимеров под воздействием низкотемпературной плазмы (НТП) в присутствии воздуха лежит инициирование окисления поверхности, в результате чего на ней образуются кислородсодержащие группы, ответственные за изменение контактных свойств.

По сравнению с другими полимерами ПФО наиболее трудно поддаются поверхностному модифицированию. Для модифицированной в различных электрических разрядах пленки ПТФЭ краевой угол смачивания по воде (θ), который удается достичь, по литературным данным составляет 55-90°. Это связано, во-первых, с высокой устойчивостью ПФО к окислению. Кислород в прямом смысле слова не является окислителем для ПФО, так как электроотрицательность атома фтора выше, чем атома кислорода; функционализацию поверхности скорее следует рассматривать как реакцию замещения атомов фтора на атомы кислорода. Во вторых, процесс функционализации ПФО трудно интенсифицировать. Например, при обработке ПТФЭ в послесвечении ВЧ-разряда кислорода при мощности процесса >300 Вт преобладающим эффектом является травление поверхности, что приводит к изменению ее рельефа и не к уменьшению, а, наоборот, к увеличению θ [1].

В связи с вышесказанным разработка процесса поверхностного модифицирования ПФО, сочетающего экологичность с высокой степенью модифицирования поверхности, представляется актуальной.

Известно, что активными факторами воздействия плазмы тлеющего разряда на поверхность полимеров являются положительные и отрицательные ионы, электроны, атомы и молекулы в основном и возбужденном состоянии, а также ультрафиолетовое излучение. Ранее разными авторами для ВЧ- и НЧ разряда предпринимались попытки оценки вклада корпускулярной и УФ- составляющей в процесс модифицирования ПФО в целом, и в кинетику образования свободных радикалов. Однако, имеющиеся на сегодня данные недостаточны для однозначного вывода о механизме процесса модифицирования. Кроме того, вклад каждого из указанных факторов может существенно различаться в зависимости от условий.

После ряда предварительных экспериментов нами предложен подход, основной идеей которого является разделение положительного и отрицательного зарядовых компонентов

плазмы тлеющего разряда и изучение воздействия на полимер каждого из них в отдельности. Для достижения этой цели предлагается использовать разряд постоянного тока.

Цель работы. Изучение воздействия разряда постоянного тока на химическую структуру и свойства пленок полифторолефинов; разработка высокоэффективного процесса модифицирования их поверхности.

Научная новизна

Впервые экспериментально установлено, что воздействие на полифторолефины тлеющего разряда постоянного тока пониженного давления приводит к эффективному и устойчивому во времени модифицированию поверхности пленок, позволяет достичь более низких значений краевого угла смачивания и более высоких значений поверхностной энергии, чем воздействие практически любых иных видов разряда. Оптимальное время модифицирования не превышает 1 мин.

Впервые изучено изменение химического состава поверхности пленок полифторолефинов, происходящее при модифицировании в разряде постоянного тока.

Впервые изучено влияние химического строения полифторолефинов и параметров разряда постоянного тока на свойства поверхности после модифицирования и в процессе хранения. Установлено, что для перфторолефинов обработка пленок на аноде является более эффективной, чем на катоде, тогда как для водородсодержащих полифторолефинов эта эффективность примерно одинакова.

Проведена оценка энергии, поглощенной поверхностным слоем полимера при воздействии электронной составляющей плазмы. Показано соответствие расчетной величины поглощенной энергии наблюдаемым химическим изменениям.

Практическая значимость работы

Предложен технический подход, позволяющий существенно повысить адгезионные характеристики поверхности пленок полифторолефинов, сочетающий технологическую простоту, высокую эффективность и экологичность.

Разработана удобная методика количественной оценки адгезионных характеристик модифицированной в плазме поверхности тонких пленок полимеров с использованием липкой адгезионной ленты Scotch® 810.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Всероссийских и Международных конференциях: XI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии–2006», Самара 2006 г.; XVIII Менделеевском съезде, Москва, 2007 г.; II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии», Москва, 2007 г.; Международных научно-технических конференциях «INTERMATIC - 2007», «INTERMATIC - 2008» и «INTERMATIC - 2009», Москва; 4-й и 5-й конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2008 и 2009 гг.; 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers, Montpellier, 2008 г.; 10th European Plasma Conference. Patras, Greece, 2008 г.; V Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2008 г.; конференции «Нанотехнологии – производству – 2008», Фрязино, 2008 г.; Международной научно-технической школе-конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию». Москва, 2008 г.; 9-ой Международной конференции «Пленки и покрытия – 2009», Санкт-

Петербург, 2009 г., V International Materials Symposium “MATERIAIS 2009”, Portugal, Lisboa, 2009 г.; Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», Московская обл., 2009 г.; Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», Москва, 2009 г.; «Актуальные проблемы плазмохимии», Москва, 2009 г.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления полученных результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 30 печатных работ, из них 6 статей, 24 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах печатного текста, содержит 11 таблиц и 44 рисунка. Список литературы включает 105 наименований.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были использованы промышленные пленки полифторолефинов, структурные формулы которых представлены в табл. 1.

Табл. 1. Объекты исследования

Полимер	Структурная формула	Обозначение
Политетрафторэтилен	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$	ПТФЭ
Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_{1-x}\text{-(CF}_2\text{-CF)}_x$ CF ₃ x=10-15%	Ф4МБ
Поливинилиденфторид	$\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$	ПВДФ
Сополимер тетрафторэтилена с этиленом	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{1-x}$	Ф40
Сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_x\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_{1-x}$	Ф42
Сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом	$\text{-(CF}_2\text{-CF)}_x\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_{1-x}$ CF ₃	Ф62

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Основные закономерности изменения поверхностных характеристик пленок полифторолефинов под действием тлеющего разряда постоянного тока.

Образец пленки помещали на аноде или катоде, а также на разном расстоянии от электродов в межэлектродном пространстве. С помощью форвакуумного насоса производили вакуумирование до рабочего давления 13 Па. Модифицирование пленок ПФО проводили с использованием вакуумной плазмохимической установки, схематически изображенной на рис. 1. В качестве рабочего газа использовали воздух, аргон. На электроды подавали напряжение и зажигали разряд, плотность тока разряда (I) варьировали от 0.04 до 0.4 мА/см², время экспозиции (t) от 10 до 75 с.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевого угла смачивания (θ), которые определяли гониометрическим методом (точность $\pm 1^\circ$) по двум рабочим

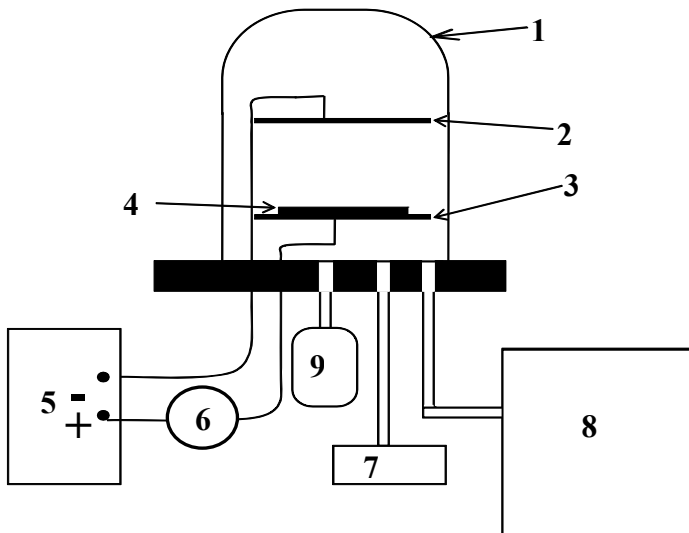


Рис. 1. Схема лабораторной установки для модифицирования пленок ПФО в разряде постоянного тока: 1 – реакционная камера, 2 – катод, 3 – анод, 4 – образец, 5 – источник питания разряда, 6 – миллиамперметр, 7 – система напуска газа, 8 – система вакуумирования, 9 – система контроля давления.

жидкостям – воде (бидистилляту) и глицерину. На основании полученных результатов согласно методике [2] рассчитывали величину полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов. Свойства поверхности изучали непосредственно после обработки в плазме и в зависимости от времени хранения пленок на воздухе при комнатной температуре. Определяли изменение поверхностных свойств пленок ПФО под воздействием разряда постоянного тока в зависимости от химической структуры полимера, расположения пленки в реакционной камере, плотности тока разряда, времени обработки, а также времени и температуры хранения на воздухе образцов пленок после модифицирования.

1.1. Изменение поверхностных характеристик пленок ПФО в зависимости от расположения образца относительно электродов.

Установлено, что значение θ пленок ПФО существенно уменьшается при воздействии на них разряда постоянного тока, при этом расположение образца относительно электродов существенно влияет на полученный результат. На рис. 2 представлено изменение значения θ в зависимости от расположения пленки ПТФЭ относительно электродов после воздействия разряда постоянного тока в течение 60 секунд. Значения θ измеряли для обеих сторон пленки. Практически на всей длине разрядного промежутка, исключая прикатодную область, более низкие значения θ достигаются на обращенной к катоду (кривая 2) стороне пленки ПТФЭ. При модифицировании в разряде постоянного тока основные отличия в обработке

сторон пленки состоят в действии заряженных компонентов разряда: 1 – на пленку действуют положительные ионы, 2 – электроны. Для пояснения на рис. 3 представлено типичная для тлеющего разряда постоянного тока качественная схема распределения плотностей зарядов и плотности электронного и ионного токов по длине разрядного промежутка [3]. Наименьшие значения θ для стороны пленки ПТФЭ (1) достигаются при обработке в прикатодной области, плотность положительных ионов в которой максимальна. В положительном столбе, где электрический ток осуществляется в основном за счет электронов, значение θ стороны (2) уменьшается в значительно большей степени, чем стороны (1). Более того, значения θ , полученные для стороны (2) при обработке на данном участке разряда, не достигаются для стороны (1) на протяжении всего разрядного промежутка.

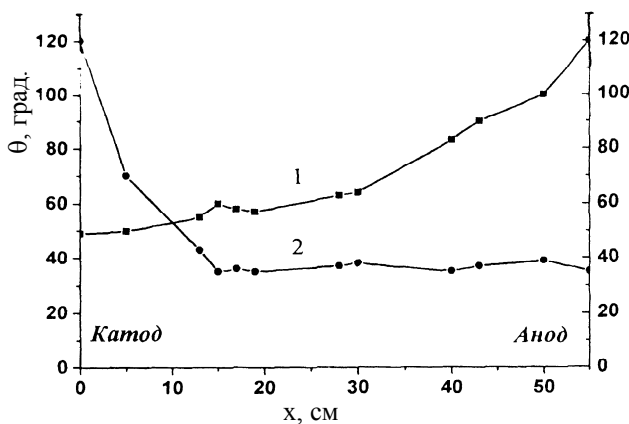


Рис. 2. Влияние расположения пленки ПТФЭ в межэлектродном пространстве разряда постоянного тока на краевой угол смачивания (θ) для обращенной к аноду (1) и катоду (2) стороны пленки. Условия обработки: $I=0.2$ мА/см², $t=60$ с, $p=13$ Па.

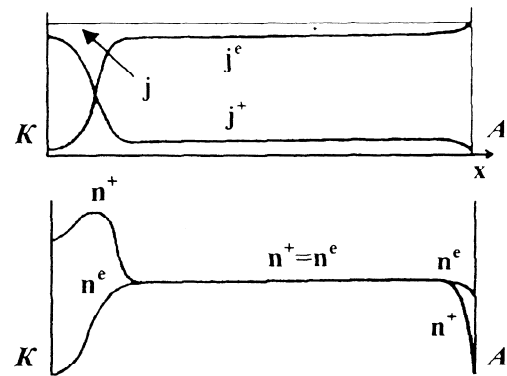


Рис. 3. Качественное распределение плотностей электронного (j^e) и ионного (j^+) токов, плотностей электронов (n^e) и ионов (n^+) между анодом (A) и катодом (K) в тлеющем разряде постоянного тока [3].

Из приведенных данных следует, что при воздействии отрицательно заряженной составляющей тлеющего разряда (электронов) постоянного тока эффективность модифицирования поверхности ПТФЭ выше, чем положительной составляющей (ионов).

1.2. Зависимость краевого угла смачивания пленок ПФО от параметров обработки в разряде постоянного тока.

Исследовано влияние параметров разряда – времени обработки и плотности тока, а также состава рабочего газа – на эффективность модифицирования пленок полифторолефинов в разряде постоянного тока.

Установлена зависимость значений θ пленок ПФО от времени экспозиции в разряде постоянного тока на аноде и катоде. На рис. 4 представлена зависимость θ от времени экспозиции для пленки ПТФЭ при $I=0.2$ мА/см². Для сравнения приведены литературные данные по обработке пленок ПТФЭ в НЧ (50 Гц) разряде воздуха [4].

Видно, что основные изменения θ при обработке как на аноде (кривая 1), так и на катоде (кривая 2), происходят в течение первых 30 с, затем θ уменьшается незначительно и достигает минимального значения при $t=60$ с. Дальнейшее увеличение времени экспозиции

не приводит к уменьшению значения θ . Интересным выглядит сравнение с опытом в НЧ-разряде [4] (кривая 3), в котором обработка осуществляется практически в тех же условиях, что и в разряде постоянного тока, но на поверхность полимера воздействуют как отрицательно, так и положительно заряженные компоненты разряда. Наименьшее значение θ при обработке пленки ПТФЭ в НЧ-разряде составляет 89° , что существенно выше значений, достигаемых при обработке в разряде постоянного тока на аноде (33°) и на катоде (49°). Таким образом, действие на поверхность ПТФЭ отрицательно и положительно заряженных компонентов разряда в отдельности является более эффективным, чем их совместное воздействие.

На рис. 5 представлена зависимость θ от плотности тока разряда для пленки ПТФЭ при экспозиции 60 с. Видно, что минимальные значения θ при обработке образцов как на аноде (кривая 1), так и на катоде (кривая 2) достигаются при $I = 0.2 \text{ мА/см}^2$. Дальнейшее увеличение тока не приводит к снижению θ , оно вызывает даже незначительное возрастание, при этом модифицированная на аноде пленка заметно желтеет. Это связано, вероятно, с увеличением вклада процессов травления при более высокой плотности тока разряда.

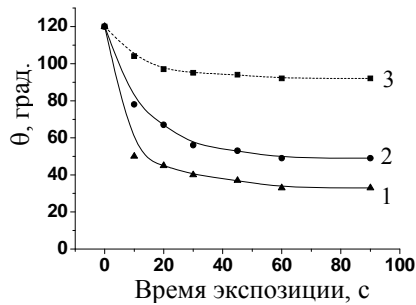


Рис. 4. Зависимость θ пленки ПТФЭ от времени обработки в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2) по сравнению с воздействием тлеющего НЧ-разряда (3) [4].

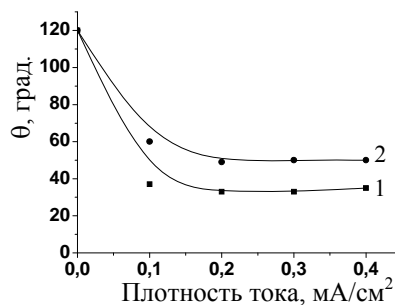


Рис. 5. Зависимость θ пленки ПТФЭ от плотности тока разряда при обработке на аноде (1) и катоде (2).

При изучении влияния природы газовой фазы разряда на изменение поверхностных свойств пленок ПФО в качестве рабочих газов сравнивали аргон и воздух. На примере ПТФЭ было показано, что обработка пленок в атмосфере аргона является существенно менее эффективной. Так, при $I = 0.2 \text{ мА/см}^2$ и времени воздействия разряда 60 с значения θ составляли 82° при обработке на аноде и 90° на катоде. Таким образом, наличие кислорода в реакционной камере является обязательным условием эффективного модифицирования пленок ПТФЭ в разряде постоянного тока.

На основании проведенных экспериментов были выбраны оптимальные параметры процесса модифицирования: время экспозиции – 60 с, плотность тока – 0.2 мА/см^2 , рабочий газ – воздух, место расположения образцов – на аноде и катоде. Данные параметры обработки были использованы в дальнейших исследованиях.

2. Влияние химической структуры ПФО на изменение поверхностных характеристик пленок под действием разряда постоянного тока.

В табл. 2 представлены поверхностные характеристики всех исследованных пленок ПФО до и после обработки в разряде постоянного тока на аноде и на катоде $I = 0.2 \text{ мА/см}^2$ и времени экспозиции 60 с.

После обработки в разряде постоянного тока поверхность всех исследованных пленок становится гидрофильной; существенно возрастает их поверхностная энергия, причем основные изменения происходят за счет увеличения ее полярного компонента. Анализ данных таблицы позволяет выделить две группы полимеров: перфторированные полифторолефины (ППФО) и водородсодержащие полифторолефины (ВПФО). Для ППФО, к которым относятся ПТФЭ и Ф4МБ, более низкие значения θ достигаются при обработке на аноде, в то время как для пленок ВПФО, за исключением Ф42, более низкие значения краевого угла смачивания были получены при обработке на катоде. В основном, обработка на аноде приводит примерно к одинаковым значениям θ независимо от химической структуры модифицируемого ПФО. При обработке на катоде более низкие значения θ достигаются для пленок ВПФО

Табл. 2. Поверхностные характеристики пленок ПФО

Полимер	Обработка	θ вода, град.	θ глиц., град.	W_a по воде, мДж/м ²	γ , мДж/м ²	γ^p , мДж/м ²	γ^d , мДж/м ²
Ф4 (ПТФЭ)	исходный	120	106	36.4	13.18	0.03	13.15
	на аноде	33	26	133.9	61.5	42.0	19.5
	на катоде	49	40	120.6	50.7	29.3	21.4
Ф4МБ	исходный	108	94	50.3	18.1	0.6	17.5
	на аноде	20	17	141.2	68.7	51.8	16.9
	на катоде	49	44	120.6	50.0	33.3	16.7
ПВДФ	исходный	80	70	85.4	17.7	8.8	8.9
	на аноде	23	17	139.8	67.2	48.7	18.5
	на катоде	10	8	144.5	72.1	55.5	16.6
Ф40	исходный	85	69	79.1	32.9	4.1	28.8
	на аноде	15	10	143.1	70.6	53.0	17.6
	на катоде	9	8	144.7	72.4	56.0	16.4
Ф42	исходный	90	73	72.8	31.8	2.4	29.4
	на аноде	20	10	125.8	68.4	48.7	19.7
	на катоде	30	21	122.6	63.4	42.5	20.9
Ф62	исходный	81	75	84.2	25.3	12.8	12.5
	на аноде	21	12	141.2	68.4	49.4	19.0
	на катоде	15	10	143.1	70.4	52.7	17.7

Можно заключить, что наличие атомов водорода в структуре полимера позволяет реализовать новый канал реакций с участием положительных ионов. Известно, что при радиационном модифицировании ВПФО наблюдается «структурирование», которое обычно связывают с реакцией отрыва атома водорода от полимерной цепи с последующей рекомбинацией радикалов. Наблюдается также отщепление HF [5]. По-видимому, аналогичные процессы происходят при воздействии разряда постоянного тока на ВПФО.

3. Исследование химического строения поверхности пленок ПФО, модифицированных в разряде постоянного тока.

Данные по изменению химического состава и структуры тонких поверхностных слоев пленок ПФО были получены с помощью метода РФЭС. Спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu ESCA 3400 с монохроматическим источником $MgK\alpha$, (5 кВ, 20 мА). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику $C1S$ (284.6 эВ). В табл. 3 приведены данные РФЭС для ряда пленок ПФО до и после обработки в разряде постоянного тока на аноде и на катоде.

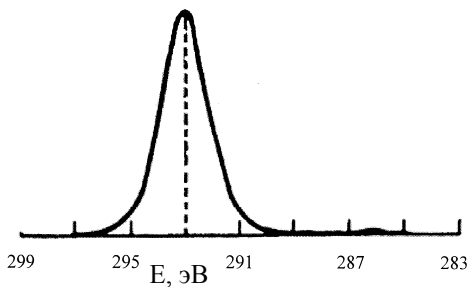


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронный спектр C_{1s} исходной пленки ПТФЭ

Установлено, что в результате воздействия разряда на пленки ПФО, расположенные на аноде, существенно снижается атомное содержание фтора, повышается атомное содержание углерода, появляются кислородсодержащие группы. При расположении пленок ПФО на катоде изменения качественно такие же, но несколько меньшие по абсолютной величине.

В спектре C_{1s} исходной пленки ПТФЭ (рис.6) наблюдается основной пик, отвечающего энергии связи 292.5 эВ (группа CF_2). Отношение F/C в исходном полимере близко к 2 (~1.89).

Таблица 3. Данные РФЭС для ряда пленок ПФО

Полимер	Способ обработки	Атомное отношение			θ , град.
		F/C	O/C	O/F	
ПТФЭ	-	1.89	-	-	120
	анод	1.15	0.32	0.28	33
	катод	1.79	0.36	0.2	49
Ф4МБ	-	1.86	-	-	108
	анод	1	0.41	0.41	20
	катод	1.72	0.23	0.14	49
Ф40	-	1	-	-	85
	анод	0.39	0.32	0.82	23
	катод	0.58	0.31	0.24	11
ПВДФ	-	0.98	0.02	-	80
	анод	0.91	0.09	0.1	23
	катод	0.89	0.11	0.11	10
Ф62	-	1.31	0.09	-	76
	анод	0.32	0.47	1.48	21
	катод	1.1	0.38	0.34	8

На рис. 7 представлены спектры C_{1s} для пленки ПТФЭ после обработки на аноде (а) и катоде (б). Видно, что обработка в разряде приводит к существенному уширению пиков C_{1s} , свидетельствующему о многоканальности реакций, происходящих под действием разряда в

поверхностном слое пленки. Разложение спектров было выполнено с помощью математического пакета Microlab Origin 8.0. В спектре ПТФЭ, обработанного на аноде, можно выделить 4 пика: 292 эВ - CF_2 ; 289.7 эВ - CF , $\text{C}=\text{O}$; 287.1 эВ - $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{F}$; 284.2 эВ - $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$. Наиболее интенсивным является пик при 287 эВ. Спектр ПТФЭ, обработанного на катоде, также можно разложить на 4 пика: 284.2 эВ; 287 эВ; 291.2 эВ (CF_2) и 294 эВ (CF_3). Наиболее интенсивным также является пик при 287 эВ. Однако интенсивность пиков в области 290-294 эВ для пленки, модифицированной на катоде, заметно выше, чем у пленки, обработанной на аноде, что связано с большим остаточным атомным содержанием фтора на поверхности.

Наблюдаемые методом РФЭС изменения химического строения поверхности ПТФЭ в результате воздействия разряда соответствуют образованию молекулярных фрагментов: $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$. Такие же продукты были найдены другими авторами в γ -облученных образцах ПТФЭ [7] и образцах, обработанных в тлеющем НЧ-разряде [4].

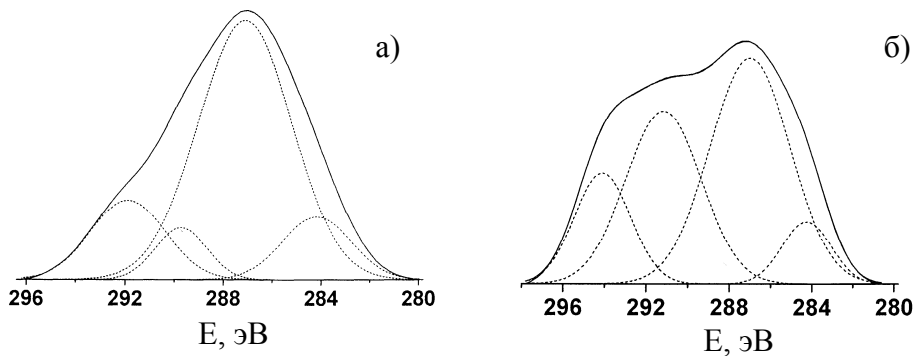


Рис. 7. Рентгенофотоэлектронный спектр C_{1s} пленки ПТФЭ, обработанной на аноде (а) и катоде (б)

Пленки ПФО, обработанные на аноде и катоде, имеют внешние отличия. При обработке на катоде пленки ПФО не меняют свой цвет, в то время как пленки, модифицированные на аноде, приобретают коричневатую окраску, которая лишь слегка заметна в случае ППФО и более заметна в случае ВПФО.

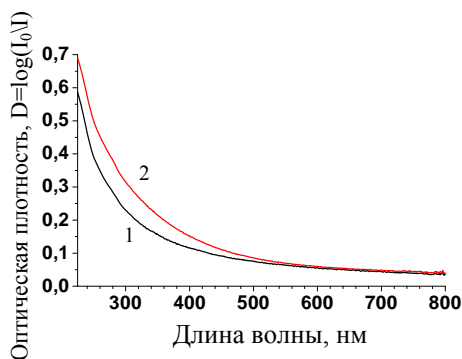


Рис 8. Спектр поглощения исходной (1) и обработанной на аноде (2) пленки ПВДФ.

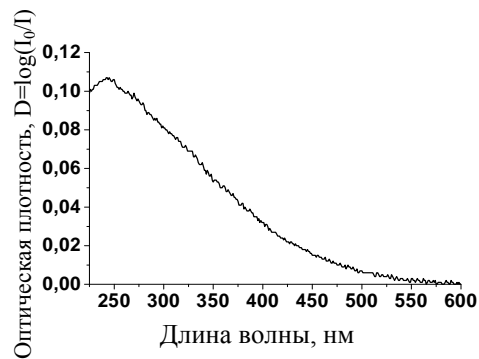


Рис. 9. Разностный спектр поглощения пленки ПВДФ после обработки на аноде.

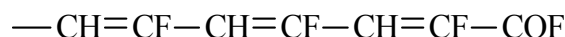
Полученные спектры поглощения в оптическом диапазоне для исходной и обработанной на аноде пленки ПВДФ приведены на рис. 8.

Вычитанием спектров обработанной и исходной пленки получен разностный спектр (рис. 9):

$$D(\lambda) = D(\lambda)_{обр.} - D(\lambda)_{исх.},$$

где $D(\lambda)$ исх. – оптическая плотность исходной пленки ПВДФ, $D(\lambda)$ обр. – оптическая плотность обработанной на аноде пленки ПВДФ, $D(\lambda)$ – оптическая плотность продуктов, образовавшихся на поверхности ПВДФ в результате обработки.

Подобные изменения в спектрах могут быть связаны с образованием в структуре полимера полиенильных фрагментов:



Изменения химической структуры поверхности модифицированных пленок ПФО исследовали также методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры отражения записывали с помощью Фурье-ИК-спектрометра “Bruker Equinox 50S” с приставкой MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR с кристаллом ZnSe в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ с 500-кратным накоплением при шаге сканирования 2 см^{-1} .

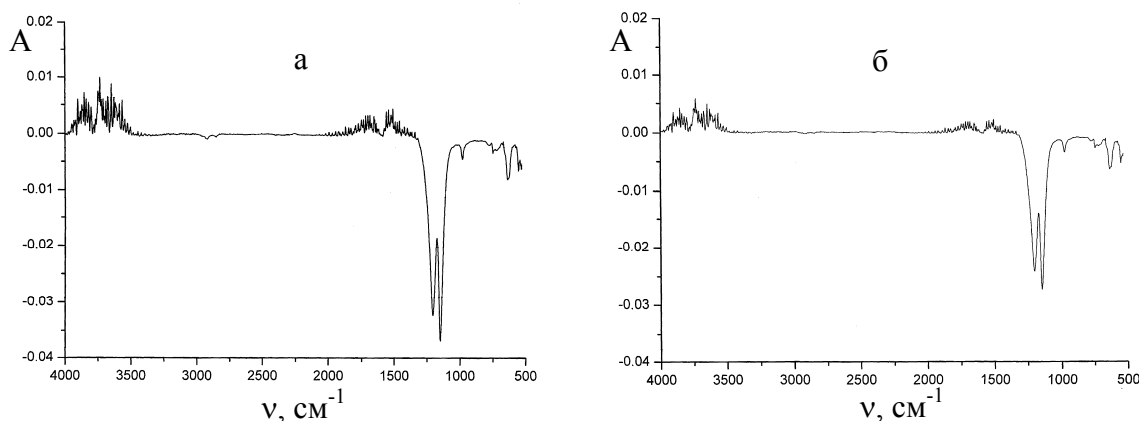


Рис. 10. Разностный ИК-спектр пленки Ф4МБ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде (а) и на катоде (б), по сравнению со спектром исходной пленки.

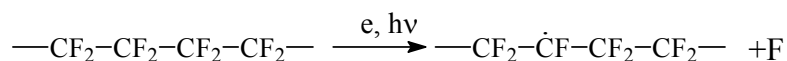
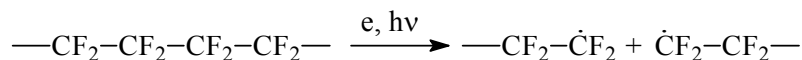
На рис. 10 в качестве примера представлены разностные спектры пленки Ф4МБ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и на катоде, по сравнению со спектром исходной пленки. Отрицательная оптическая плотность означает, что интенсивность пика в образце после обработки ниже, чем до обработки. Уменьшение интенсивности полос поглощения, связанных с валентными колебаниями С-Ф в группах CF_2 и CF_3 (1280, 1170) согласуется с уменьшением содержания атомов фтора в поверхностном слое модифицированной пленки Ф4МБ, обнаруженное методом РФЭС (табл.3). Изменения в области $1600-1800 \text{ см}^{-1}$ связаны с появлением колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ фрагментов групп $\text{CF}=\text{CF}$ и $\text{C}(\text{O})\text{F}$ на фоне деформационных колебаний О-Н молекул адсорбированной воды на поверхности модифицированного образца. Поглощение в области $3600-3800 \text{ см}^{-1}$ также связано с адсорбированной водой. Полученные спектроскопические данные, указывающие на заметное изменение химического строения поверхности ПФО за первые 30 секунд обработки, дают основание объ-

яснить наблюдаемую экспериментально зависимость θ от времени обработки (рис. 4) следующим образом.

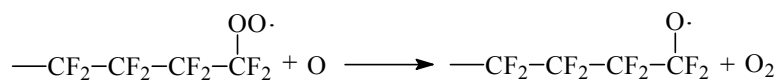
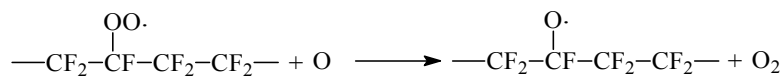
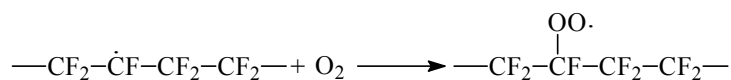
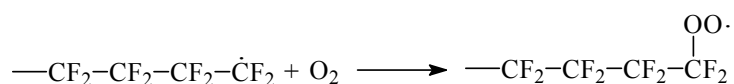
При воздействии плазмы в поверхностном слое полимера происходит два химических процесса: образование на поверхности новых функциональных групп; травление – разрушение поверхностного слоя, сопровождающееся переходом в газовую фазу образовавшихся низкомолекулярных продуктов. (Последний факт подтверждается повышением остаточного давления в рабочей камере). По-видимому, в течение первых 30 с обработки пленки ПТФЭ в разряде постоянного тока преобладает процесс функционализации, а процесс травления находится в стадии индукционного периода. С увеличением времени обработки достигается равенство скоростей функционализации и травления, и содержание функциональных групп на поверхности далее не изменяется. Наименьшие значения θ пленок ПТФЭ, обработанных в разряде постоянного тока по сравнению с другими видами разряда, например, тлеющим НЧ-разрядом (рис. 4, кривая 3), по-видимому, свидетельствуют о том, что равновесие функционализация – травление в данном случае достигается при более высокой стационарной концентрации функциональных групп на поверхности.

Механизм реакций, приводящих к накоплению кислородсодержащих групп при радиоллизе, фотоллизе и обработке в НЧ-разряде ПТФЭ, сравнительно хорошо изучен [4, 5]. Есть основания считать, что такой же механизм реализуется при воздействии на поверхность ПТФЭ компонентов разряда постоянного тока:

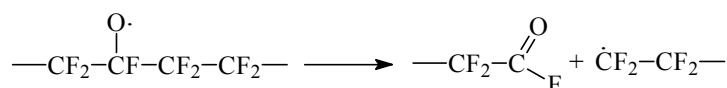
1. Образование концевых и срединных фторалкильных радикалов:



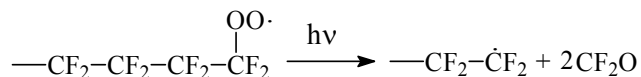
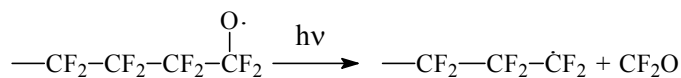
2. Образование концевых и срединных перекисных и алкоксильных радикалов:



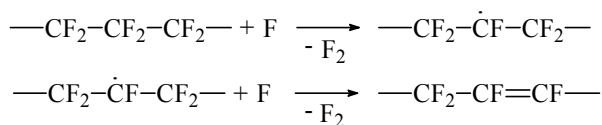
3. Образование стабильных функциональных групп:



4. Травление:



5. Дефторирование, образование непредельных фрагментов цепи



Образование ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих групп обеспечивает взаимодействие контактирующих с поверхностью химических соединений по механизму водородной связи, диполь-диполь, диполь-индуцированный диполь, ион-диполь. Это обеспечивает увеличение полярного компонента поверхностной энергии (табл. 2).

Следует отметить, что изменения состава поверхности пленок ПФО, приведенные в табл. 4, происходят за время, составляющее несколько десятков секунд. Сопоставление данных таблицы 4 и литературных данных [4] по кинетике накопления свободных радикалов в образце ПТФЭ под воздействием НЧ-разряда показывает, что скорость накопления продуктов, ответственных за эффект модифицирования в экспериментах с постоянным током, намного выше скорости накопления свободных радикалов в НЧ-разряде.

Если принять, что: скорость образования свободных радикалов сравнима при воздействии НЧ разряда и разряда постоянного тока; все радикалы, образованные корпускулярной составляющей разряда после его воздействия в течение 30 секунд, локализованы в поверхностном слое толщиной 10 нм; выход продуктов «окисления» по радикалам равен 1, то согласно расчетным данным, одна образовавшаяся функциональная группа приходится на 10^6 звеньев ПТФЭ, что соответствует конверсии 10^{-4} %-мольн. Это не согласуется с данными табл. 4, согласно которым содержание кислородсодержащих групп составляет более 10%-мольн. По-видимому, медленная кинетика накопления радикалов в массе образца, наблюдавшаяся в опытах с НЧ-разрядом, определяется УФ-компонентом разряда, относится к окклюдированным радикалам и не имеет отношения к химическим реакциям, происходящим на поверхности образца.

Поскольку в разряде постоянного тока воздействие заряженных компонентов плазмы можно изучать отдельно, была проведена оценка поглощенной в поверхностном слое ПТФЭ энергии электронов. В расчетах были приняты следующие предположения: средняя энергия электронов составляет 4 эВ; поглощение энергии происходит в слое толщиной 10, 100 или 1000 нм; плотность потока электронов, попадающих на электрод и на полимер, одинакова.

В использованных экспериментальных условиях ($I=0.2$ мА/см², время обработки – 30 с, плотность ПТФЭ – 2.2 г/см³), расчетная величина поглощенной энергии составляет 0,024 Дж/см². При толщине обработанного слоя 10, 100 и 1000 нм расчетное значение поглощен-

ной дозы составляет 10, 1 и 0.1 МГр соответственно. Полученные дозы позволяют объяснить наблюдаемые изменения химического строения поверхности пленок ПФО под воздействием разряда постоянного тока. Расчетные значения радиационного выхода составляют от 10 до 0.1 для толщины обработанного слоя от 10 до 1000 нм и находятся в разумных пределах для радиационно-индуцированных процессов в полимерах.

4. Кинетика изменения краевого угла смачивания от времени хранения для пленок ПФО, модифицированных в разряде постоянного тока.

Изучены закономерности изменения контактных свойств поверхности модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПФО от времени их хранения на воздухе при комнатных условиях. На рис. 11 приведены данные для ПТФЭ и ПВДФ.

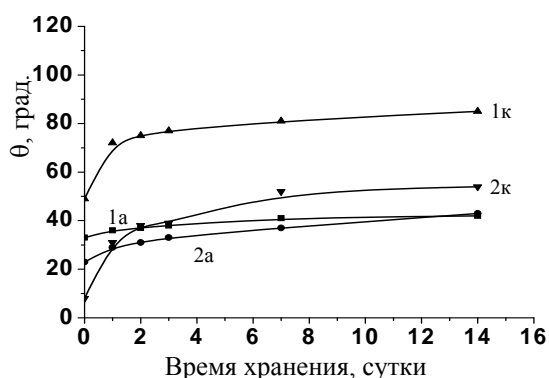


Рис. 11. Зависимость краевого угла смачивания пленок ПФО, модифицированных в разряде постоянного тока, от времени хранения на воздухе для пленок ПТФЭ и ПВДФ, обработанных на аноде (1а, 2а) и катоде (1к, 2к). Условия обработки: $I = 0.2 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 60 \text{ с}$.

Установлено, что при хранении пленок ПФО, обработанных как на аноде, так и на катоде, величина θ увеличивается, причем основные изменения происходят в течение первых 3 суток. При дальнейшем увеличении времени кривая выходит на плато и значения θ , достигнутые через 14 суток, не изменяются затем в течение нескольких месяцев. Для образцов пленок ПФО, модифицированных на аноде, независимо от химической структуры полимера, величина θ увеличивается в меньшей степени. Даже в том случае, когда более низкие значения θ были получены при обработке на катоде, например для пленки ПВДФ, то спустя сутки хранения они превышали значение θ пленки, модифицированной на аноде. Лучшая сохранность контактных свойств обработанных на аноде пленок может быть связана с уменьшением подвижности фрагментов макромолекул, содержащих образовавшиеся на поверхности под действием более глубоко проникающих электронов плазмы функциональные группы, возможно, за счет сшивания поверхностного слоя полимера с участием полиеновых и иных подобных структур.

В настоящее время выделяют ряд факторов, связанных с увеличением θ модифицированных в плазме полимеров при хранении:

1. Термодинамическая релаксация – уход функциональных групп с высокой поверхностной энергией с поверхности в объем.
2. Процессы, связанные с взаимодействием свободных радикалов и других активных частиц, образовавшихся в результате обработки в разряде, друг с другом и с окружающей средой.
3. Диффузия низкомолекулярных фрагментов и олигомеров из объема на поверхность.

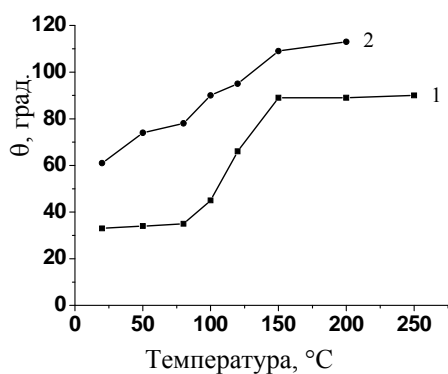


Рис. 12. Влияние температуры на θ пленки ПТФЭ, обработанной в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2).

По разным данным толщина обработанного в плазме слоя ПФО составляет от 10 нм [6] до 10^3 нм [7]. В рамках представлений о том, что наблюдаемые при хранении пленок эффекты связаны с гибелью активных центров вследствие диффузии молекулярных фрагментов, интересно оценить, каковы должны быть коэффициенты диффузии, обеспечивающие полученную экспериментально кинетику возрастания θ от времени хранения. Проведенные расчеты показали, что в пределах толщины диффузионного слоя 10^3 нм полученная экспериментально зависимость увеличения θ при хранении не может быть объяснена

диффузией низкомолекулярных фрагментов, т.к. в этом случае время исчислялось бы минутами. Коэффициент диффузии, отвечающий наблюдаемым эффектам, должен быть порядка 10^{-17} – 10^{-20} см²/с, что соответствует самодиффузии макромолекул полимера или их крупных фрагментов. Наблюдаемый эффект может быть связан с перемещением только довольно крупных участков макромолекулы.

Исследовано влияние температуры на стабильность величины θ пленок ПФО, обработанных в разряде постоянного тока. Рис. 12 на примере пленок ПТФЭ, обработанных в разряде постоянного тока на аноде и катоде, демонстрирует изменение θ после прогрева при температурах 50–250 °C в течение 30 мин. Для пленки, обработанной на катоде (2), величина θ возрастает с температурой прогрева и достигает исходного значения при 200 °C. Для обработанной на аноде пленки (1) значение θ начинает увеличиваться при 80 °C и растет вплоть до 150 °C, где достигает 90°, и при дальнейшем повышении температуры не изменяется. У ПТФЭ нет релаксационных переходов в данном диапазоне температур. Наблюдаемое увеличение θ в области 80–150 °C, по-видимому, обусловлено подвижностью цепей в аморфной фазе полимера. Разный для катода и анода характер температурной зависимости угла смачивания связан с различиями в химическом составе поверхности.

Более низкое отношение F/C для пленки ПТФЭ, обработанной на аноде (рис. 12), указывает на образование большего количества непредельных и сопряженных фрагментов цепи, что делает ее более жесткой и увеличивает эффективную энергию активации релаксационного процесса. Тот факт, что для обработанной на аноде пленки ПТФЭ угол θ не доходит до исходного значения вплоть до температуры 250 °C, указывает на то, что часть фрагментов остается на поверхности, так как не обладает необходимой подвижностью.

5. Изменение адгезионных характеристик пленки ПТФЭ после обработки в разряде постоянного тока

Разработана методика определения адгезионных характеристик модифицированной поверхности тонких пленок полимеров, в том числе под воздействием низкотемпературной плазмы, с использованием липкой адгезионной ленты Scotch® 810. Она включает нанесение на исследуемую поверхность методом термического напыления в вакууме слоя алюминия

толщиной ~ 100 нм, получение адгезионного соединения пленки с лентой Scotch® 810 (рис. 13) и проведение Т-теста для подготовленного образца (рис. 14).

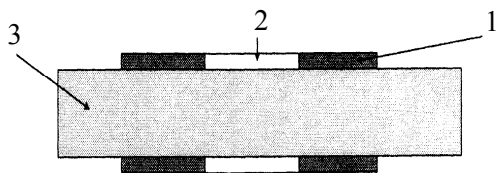


Рис. 13. Схема образца для измерения адгезии (вид сверху): 1 – пленка ПТФЭ, 2 – слой Al, нанесенного методом термического напыления в вакууме, 3 – Scotch® 810.

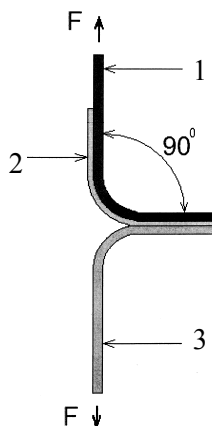


Рис. 14. Схематическое изображение Т-теста на отслаивание для модифицированной пленки: 1 – пленка ПТФЭ, 2 – слой Al, нанесенного методом термического напыления в вакууме, 3 – Scotch® 810, F – направление приложения силы отслаивания.

С помощью разработанной методики проведены измерения сопротивления отслаиванию для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на катоде и аноде пленки ПТФЭ (табл. 4). Репрезентативность методики установлена на основании данных по сопротивлению отслаиванию двух образцов ленты Scotch® 810, соединенных липкими слоями.

Из данных, приведенных в табл. 4 видно, что исходная пленка ПТФЭ имеет низкое сопротивление отслаиванию (A) по отношению к слою напыленного Al, и модифицирование позволяет его существенно увеличить. Эти результаты наглядно подтверждаются фотографиями образцов исходной и обработанной на аноде пленки ПТФЭ после проведения Т-теста (рис. 15).

Табл. 4. Сопротивление отслаиванию (A) для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока пленки ПТФЭ с нанесенным методом вакуумного напыления слоем Al.

Образец		A , Н/м	
		Scotch® 810 / Al	Scotch® 810 / ПТФЭ
Исходный		$78 \pm 18^*$	30 ± 6
Обработка на катоде	10 с	$188 \pm 6^{**}$	76 ± 3
	60 с	$181 \pm 5^{**}$	134 ± 4
Обработка на аноде	10 с	$189 \pm 13^{**}$	250 ± 20
	60 с	$169 \pm 15^{**}$	200 ± 10
Scotch® 810/Scotch® 810		198 ± 5	

*- при отрыве Scotch® 810 100% Al остается на поверхности Scotch,

** - при отрыве Scotch® 810 100% алюминия остается на поверхности ПТФЭ.

Видно, что у исходной пленки практически полностью слой Al остается на ленте Scotch® 810, тогда как у модифицированной пленки слой металла не отрывается и полностью остается на пленке ПТФЭ. Испытания по отслаиванию ленты Scotch® 810 непосредственно от модифицированной пленки ПТФЭ показали, что максимальные значения сопротивления отслаиванию достигаются уже после 10 с обработки на аноде.

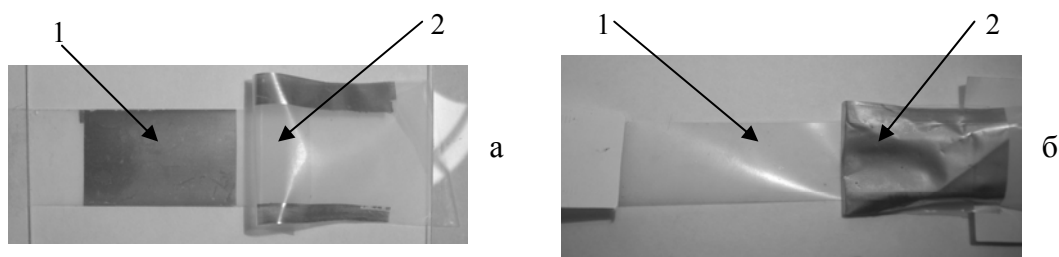


Рис. 15. Фотографии пленки ПТФЭ после проведения Т-теста: а – исходная пленка, Scotch® 810 со слоем алюминия (1), ПТФЭ (2); б – модифицированная на аноде пленка, Scotch® 810 (1), ПТФЭ со слоем алюминия (2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка в разряде постоянного тока воздуха является эффективным способом улучшения адгезионных свойств пленок ПФО. Разработанная методика может быть с успехом использована для количественной оценки адгезионных характеристик модифицированных в плазме полимерных пленок.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что воздействие тлеющего разряда постоянного тока пониженного давления при использовании в качестве рабочего газа воздуха является эффективным способом поверхностного модифицирования пленок полифторолефинов, позволяющим при малой экспозиции достичь рекордно высоких значений поверхностной энергии.
2. Найденны оптимальные условия модифицирования пленок полифторолефинов в разряде постоянного тока; для этого проведено систематическое изучение влияния параметров указанного процесса - времени обработки, плотности тока, состава рабочего газа, расположения образца относительно электродов – на поверхностные свойства пленок полифторолефинов.
3. Установлено, что улучшение контактных свойств пленок полифторолефинов, обработанных в разряде постоянного тока, сопровождается изменением химического строения их поверхности: уменьшением атомного содержания фтора, образованием ненасыщенных и полисопряженных фрагментов цепи, образованием кислородсодержащих групп.
4. Установлено, что для перфторолефинов наибольшее изменение химического состава поверхности наблюдается при воздействии отрицательно заряженной составляющей разряда (обработка на аноде), тогда как для водородсодержащих полифторолефинов изменение примерно одинаково при обработке как на аноде, так и на катоде.
5. Проведена оценка энергии, поглощенной поверхностным слоем полимера при воздействии электронной составляющей плазмы. Показано соответствие расчетной величины поглощенной энергии наблюдаемым химическим изменениям.
6. Предложен экспресс-метод количественной оценки адгезионных свойств модифицированных пленок полифторолефинов. Установлено, что обработка пленок полифторолефинов в разряде постоянного тока приводит к возрастанию их адгезионных характеристик. Прочность отслаивания напыленного слоя алюминия толщиной 100 нм от модифицированной пленки ПТФЭ превышает 180 Н/м.

7. Установлено, что в обычных условиях хранения пленок полифторолефинов, обработанных в разряде постоянного тока, эффект поверхностного модифицирования сохраняется как минимум в течение трех месяцев (для пленки ПТФЭ $\theta=45^\circ$). Для всех полифторолефинов, независимо от их химического строения, обработанные на аноде пленки сохраняют эффект модифицирования лучше, чем обработанные на катоде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vandencastele N.* Plasma-Modified PTFE for Biological Applications: Correlation between Protein-Resistant Properties And Surface Characteristics/ *Nisol B., Viville P., Lazzaroni R., Castner D.G., Reniers F.* // *Plasma Process. Polym.* **2007.** № 7. P. 661-671.
2. *Wu S.* Polymer Interfaces and Adhesion. **1982.** N.Y.: Marcel Dekker.
3. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. **2009.** М: Интеллект.
4. *Гольдштейн Д.В.* Физико-химические аспекты плазмохимической модификации политетрафторэтилена в тлеющем НЧ-разряде // Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. 02.00.04. **1990.** Москва
5. *Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. **1980.** М.: Химия.
6. *Clark D.T.* Surface modification by plasma techniques. I. The interactions of a hydrogen plasma with fluoropolymer surfaces / *Hutton D.R.* // *Journal of Applied Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry.* **1987.** V. 25. P. 2643-2664.
7. *Вонсяцкий В.А.* Физико-химические свойства политетрафторэтилена, обработанного в плазме высокочастотного газового разряда / *Ротер Е.А, Тетерский В.А., Тынный А.Н.* Физ.-хим. механика материалов. **1982.** Т. 18. №5. С. 64-70. Москва.
8. Фторполимеры. Москва: Мир. Под редакцией Кнунянца И.Л. **1975.**

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. *Пискарев М.С.* Модификация поверхности пленки поливинилиденфторида под воздействием тлеющего низкочастотного разряда / *Гильман А.Б., Оболонкова Е.С., Кузнецов А.А.* Химия высоких энергий. **2007.** Т. 41. № 6. С. 520-523.
2. *Пискарев М.С.* Воздействие разряда постоянного тока на пленки ПТФЭ / *Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* Химия высоких энергий. **2008.** Т. 42. № 2. С. 169–172. *High Energy Chemistry.* **2008.** V. 42. № 2. P. 137-140.
3. *М.С. Пискарев.* Модификация пленок сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом в разряде постоянного тока / *А.Б. Гильман, Н.А. Шмакова, М.Ю. Яблоков, Э.М. Смутьская, А.А. Кузнецов.* Химия высоких энергий. **2008.** Т. 42. № 6. С. 550-554.
4. *М.С. Пискарев.* Изменение свойств поверхности пленок поливинилиденфторида под действием разряда постоянного тока / *А.Б. Гильман, М.Ю. Яблоков, Н.А. Шмакова, А.А. Кузнецов.* Химия высоких энергий. **2009.** Т. 43. № 5. С. 473-477.
5. *М.Ю. Яблоков.* Адгезионные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных в плазме / *А.С. Кечекьян, С.Л. Баженов, А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, А.А. Кузнецов.* Химия высоких энергий. **2009.** Т. 43. № 6. С. 569-572.
6. *Gilman A.* Modification of the Surface Layers of Fluoropolymer Films by DC Discharge for the Purpose of the Improvement of Adhesion Properties / *Piskarev M., Shmakova N., Yablokov M., Kuznetsov A.* *Materials Science Forum.* **2010.** V. 636-637. P. 1019-1023.

7. *Пискарев М.С.* Модификация поливинилиденфторида под воздействием тлеющего низкочастотного разряда / *Кузнецов А.А., Гильман А.Б.* Тезисы докладов XI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии–2006». Самара: Самарский Гос. Технич. Университет. **2006**. Т. 2. С. 30–31.
8. *Пискарев М.С.* Модификация фторсодержащих полимеров в разряде постоянного тока / *Гильман А.Б., Семенова Г.К., Кузнецов А.А.* Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда. М.: ИФХЭ РАН. **2007**. Т. 4. С. 432
9. *Пискарев М.С.* Изменение свойств и структуры поверхности пленок фторсодержащих полимеров под воздействием разряда постоянного тока / *Сагомонова В.А., Тихомиров Н.О., Гильман А.Б.* Тезисы докладов II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» М.: МИТХТ. С. **2007**.
10. *Пискарев М.С.* Воздействие разряда постоянного тока на свойства и структуру поверхности пленок фторсодержащих полимеров / *Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* Материалы VI Международной научно-технической конференции «INTERMATIC - 2007». М.: МИРЭА. **2007**. Ч. 1. С. 108–111.
11. *Piskarev M.S.* Modification of the surface properties of some fluoropolymers by direct current discharge / *Gilman A.B., Kuznetsov A.A.* Modern Problems of Polymer Science” Proceedings of 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference. Saint-Petersburg. IMC RAS. **2008**. P. 23.
12. *Яблоков М.Ю.* Влияние обработки в плазме на диэлектрические характеристики фторсодержащих полимеров / *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2008)». Материалы XI Международной конференции. С-Пб.: Изд-во РГТУ им. А.И. Герцена. **2008**. Т. 2. С. 197-200.
13. *Piskarev M.S.* Surface modification of fluoropolymers by the plasma of dc discharge / *Gilman A.B., Yablokov M. Yu., Kechek'yan A.S., Kuznetsov A.A.* STEPI-8, Proceedings of 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Montpellier: Universitet Montpellier. **2008**. P. 60.
14. *A. Gilman.* Modification of Fluoropolymers by Direct Current Discharge / *M. Piskarev, N. Shmakova, M. Yablokov, A. Kuznetsov.* Proceedings of 10th European Plasma Conference. Patras. Greece. **2008**. P. 74.
15. *Пискарев М.С.* Модификация поверхности пленок фторсодержащих полимеров в низкотемпературной плазме / *Шмакова Н.А., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* Труды V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново: ИГХТУ. **2008**. Т. 2. С. 384-387.
16. *Яблоков М.Ю.* Адгезионные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных в плазме / *Кечекьян А.С., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* Труды V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново: ИГХТУ. **2008**. Т. 2. С. 398-401.
17. *М.С. Пискарев.* Модификация поверхностных свойств наноразмерных слоев ПТФЭ с целью улучшения адгезионных свойств пленок / *М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, А.С. Кечекьян, А.А. Кузнецов.* Тезисы докладов конференции «Нанотехнологии – производству – 2008» Фрязино. **2008**. С. 90-91.

18. *М.С. Пискарев*. Влияние обработки в плазме на адгезионные свойства пленок политетрафторэтилена / *М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, А.С. Кечекьян, А.А. Кузнецов*. Материалы Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию». **2008**. М.: Энергоатомиздат. С. 17–20.
19. *Пискарев М.С.* Изменение свойств и структуры пленок поливинилиденфторида под воздействием тлеющего НЧ-разряда и разряда постоянного тока / *Батуаивили М.Р., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* ITERMATIC-2008. Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». М.: Энергоатомиздат. **2008**. С. 126-129.
20. *A. Gilman*. Modification of the surface nano layers of fluoropolymer films for the purpose of the improvement adhesion properties / *M. Piskarev, N. Shmakova, M. Yablokov, A. Kuznetsov*. V International Materials Symposium “MATERIAIS 2009”. Portugal. Lisboa. 5-8 April **2009**. P.183.
21. *М.Ю. Яблоков*. Улучшение контактных свойств пленок фторсодержащих полимеров под воздействием разряда постоянного тока / *М.С. Пискарев, А.С. Кечекьян, А.Б. Гильман, Н.А. Шмакова, А.А. Кузнецов*. «Пленки и Покрытия – 2009», труды 9-ой Международной конференции «Пленки и покрытия – 2009». С-Пб. **2009**. Изд-во Политехн. ун-та. С. 251-253.
22. *A. Gilman*. The Improvement of Adhesion Properties of Fluoropolymer Films by DC Discharge Modification / *M. Piskarev, M. Yablokov, N. Shmakova, A. Kuznetsov*. Book of Abstracts 19th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-19). Bochum. Germany. July 26-31. **2009**, P. 268.
23. *М.Ю. Яблоков*. Модификация поверхностных нанослоев пленок фторсодержащих полимеров для улучшения адгезионных свойств / *М.С. Пискарев, А.Б. Гильман, А.С. Кечекьян, А.А. Кузнецов*. Тезисы докладов Четвертой Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Санкт-Петербург-Хилово. СПб: СПбГТИ(ТУ). **2009**. С. 373-374.
24. *Piskarev M.S.* Investigation of the adhesion properties of PTFE films treated by DC-discharge / *Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Kechekyan A.S., Kuznetsov A.A.* V Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». **2009**. СПб.: ИВС РАН. С. 33.
25. *Гильман А.Б.* Модификация поверхности фторсодержащих полимеров в разряде постоянного тока / *Пискарев М.С., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* Материалы IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий». **2009**. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 19.
26. *Батуаивили М.Р.* Воздействие разряда постоянного тока на пленки сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом / *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* Материалы IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий». **2009**. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 8.
27. *Пискарев М.С.* Модификация поверхности ПТФЭ с использованием плазмы аргона / *Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* Материалы IV Всероссийской

- ской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий». **2009**. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 73.
28. Яблоков М.Ю. Новый метод измерения сопротивления отслаиванию и адгезионные свойства пленки ПТФЭ, модифицированной в плазме / Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. Материалы IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий». **2009**. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 103.
29. Гильман А.Б. Изменение контактных свойств фторсодержащих полимеров под воздействием разряда постоянного тока / Яблоков М.Ю., Пискарев М.С., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». **2009**. М.: ФГУП НИФХИ им. Карпова. С. 39.
30. Пискарев М.С. Модификация поверхности пленок фторсодержащих полимеров в низкотемпературной плазме с целью улучшения их адгезионных свойств / Батуаишвили М.Р., Макеев М.О., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Яблоков М.Ю., Иванов Ю.А., Кузнецов А.А. Тезисы конференции «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты». **2009**. М.: ИСПМ РАН. С. 103