

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

99-108

P18-99-108

Л.И.Кравец, С.Н.Дмитриев, В.В.Слепцов\*,  
В.М.Елинсон\*, В.В.Потрясай\*, О.Л.Орелович

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО  
РАЗРЯДА НА ОБЛУЧЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ ПЛЕНКИ

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

\*МАТИ — Российский государственный технологический универси-  
тет им. К.Э.Циолковского, Москва

1999

## **Введение**

В ряде работ, опубликованных в последние годы [1-8], с целью модификации поверхностных свойств исследовано воздействие плазменного разряда на трековые мембраны (ТМ), получаемые облучением полимерных пленок пучком высокоэнергетичных ионов и последующим травлением треков этих частиц до получения сквозных пор [9]. В ходе исследований было установлено, что основными процессами, протекающими при обработке мембран в плазме неполимеризующихся (неорганических) газов, являются газоразрядное травление полимерной матрицы и ее гидрофилизация. Так, авторы работы [1] нашли, что обработка полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран в тлеющем разряде воздуха может быть использована в качестве безреагентного метода травления пор. Нами в работах [2-4] показано, что воздействие плазмы ВЧ-разряда в воздухе на ТМ из ПЭТФ и полипропилена (ПП) приводит к образованию асимметричных трековых мембран – форма пор мембран, образуемых в процессе газоразрядного травления изменяется. В работе [5] мы предприняли более детальное исследование процесса травления ПЭТФ ТМ в плазме неполимеризующихся газов. В качестве плазмообразующего газа была использована смесь азота с кислородом в различном соотношении.

Процесс гидрофилизации поверхности ТМ при воздействии газовых разрядов, содержащих кислород, как показано в работах [1, 6], связан с образованием функциональных, в частности карбоксильных групп, появление которых вызвано окислением концевых групп в местах разрыва химических связей в результате воздействия активных частиц плазмы. Воздействие плазмы неполимеризующихся газов, кроме того, вызывает изменение характера рельефа поверхности мембран [2, 5]. На первоначально гладкой полимерной поверхности

появляются многочисленные кратеры – окисленно-деструктурированные области, возникновение которых объясняется тем, что окисление в аморфных и кристаллических областях идет с различными скоростями [10]. Поверхность мембран при этом становится шероховатой. Развитие эрозии поверхности мембран и их гидрофилизация обуславливают повышение смачиваемости ТМ – величина краевого угла смачивания существенно уменьшается, что в ряде случаев значительно улучшает эксплуатационные характеристики мембран.

Результатом обработки мембран в плазме органических соединений является осаждение на их поверхности тонкой полимерной пленки [6-8], причем в зависимости от продолжительности экспозиции в плазме возможно получение трековых мембран для микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса. В последнем случае на поверхности ТМ осаждают тонкий полупроницаемый слой, который полностью перекрывает поры. Возможность регулирования толщины полимеризационного (селективного) слоя и широкий выбор органических соединений для изготовления мембран подобного типа делает особенно перспективным данный метод. Новые свойства поверхности образующихся при этом композитных материалов в значительной мере зависят от типа используемого химического соединения. Придание селективному слою положительного или отрицательного заряда за счет введения функциональных групп является дополнительным фактором, позволяющим регулировать характеристики мембран [11]. Приведенные примеры исследования воздействия газовых разрядов на трековые мембраны, таким образом, показывают, что метод плазмохимической модификации может быть с успехом применен для изменения их свойств.

В данной работе приведены результаты исследования структуры и свойств трековых мембран, образующихся при химическом травлении облученных высокоэнергетичными тяжелыми ионами ПЭТФ-пленок, подвергнутых плазмохимической обработке. Исследования подобного рода, несомненно, имеют большое значение как с точки зрения выявления механизма действия плазмы на полимерные материалы, так и установления закономерностей процесса формирования трековых мембран.

## **Методика эксперимента**

В экспериментах использовали двухосноориентированные полиэтилентерефталатные пленки марки КЭ (ГОСТ 24234-80) толщиной 10 мкм, облученные ускоренными на циклотроне У-300 (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ) ионами ксенона с энергией ~1 МэВ/нуклон до плотности

треков  $9 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Условия облучения приведены в [12]. Для повышения избирательности травления латентных треков, определяемой отношением продольной и радиальной скоростей травления, пленки облучали ультрафиолетовым светом, после чего обрабатывали в плазме и подвергали химическому травлению.

Обработку в плазме проводили на плазмохимической установке (МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского), осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц. Процесс проводили в динамическом режиме. Перед подачей паров плазмообразующего газа камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па. Образцы пленок размерами  $10 \times 10$  см, закрепленные на плоском держателе, размещали в вакуумной камере установки в зоне действия плазмы. Воздействию плазмы подвергали одну сторону пленок. В качестве плазмообразующего газа использовали азот и смесь азота с циклогексаном в соотношении 3:1. Параметры разряда и длительность воздействия плазмы варьировали. Методика обработки и схема плазмохимической установки подробно описаны в работе [3].

Травление образцов проводили в кондуктометрической ячейке по методике [13]. В качестве травителя использовали водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л. Значение эффективного диаметра пор рассчитывали из величины электропроводимости, измеренной непосредственно в процессе травления. Скорость травления вдоль трека и радиальную скорость травления определяли из графика зависимости эффективного диаметра пор от времени травления. Первую рассчитывали как отношение половины толщины пленки к индукционному периоду травления, соответствующему нулевому значению эффективного диаметра. Второй параметр является производной от эффективного диаметра по времени. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью оптиметра ИКВ-3. Микроскопические исследования поверхности протравленных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (JEOL), перед просмотром на образцы в вакууме напыляли тонкий слой золота.

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики; доверительный интервал соответствует значению надежности 0.95 [14].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости эффективного диаметра пор от времени травления для ПЭТФ-пленок, облученных ионами ксенона и подвергнутых воз-

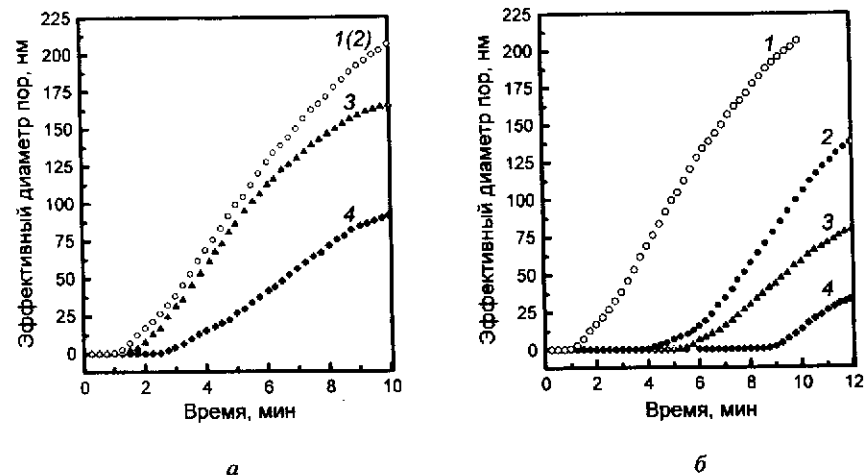


Рис. 1. Зависимость эффективного диаметра пор от времени травления при  $60^\circ\text{C}$  в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л для исходной облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки (1) и подвергнутой обработке в плазме азота в течение 1 мин (2), 3 мин (3) и 5 мин (4); параметры разряда:  $P_{\text{газ}} = 10.5$  Па,  $W = 300$  Вт (а) и  $P_{\text{газ}} = 10.5$  Па,  $W = 450$  Вт (б)

ТАБЛИЦА 1.  
Изменение скорости травления треков ионов ксенона в ПЭТФ-пленках, обработанных в плазме азота, при травлении в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л; температура травления  $60^\circ\text{C}$

Параметры разряда		Время обработки в плазме, мин	Время сквозного травления треков, мин	Скорость травления треков		$V_r/V_t$
давление газа, Па	мощность разряда, Вт			продольная $V_t$ , мкм/мин	радиальная $V_r$ , нм/мин	
–	–	–	1.0	$5.00 \pm 0.25$	$12.00 \pm 0.50$	415
10.5	300	1	1.0	$5.00 \pm 0.25$	$12.00 \pm 0.50$	415
10.5	300	3	1.5	$3.30 \pm 0.20$	$10.65 \pm 0.45$	310
10.5	300	5	2.5	$2.00 \pm 0.20$	$7.00 \pm 0.30$	285
10.5	450	1	4.0	$1.25 \pm 0.15$	$8.40 \pm 0.40$	150
10.5	450	3	5.5	$0.90 \pm 0.10$	$6.65 \pm 0.35$	135
10.5	450	5	9.0	$0.55 \pm 0.05$	$5.90 \pm 0.30$	95

действию плазмы азота при мощности разряда  $W = 300$  Вт (*а*) и  $W = 450$  Вт (*б*). Давление газа в вакуумной камере в обоих случаях составляло 10.5 Па. Для сравнения на рисунках приведена подобная зависимость для контрольного, не обработанного в плазме, образца. Можно видеть, что, в зависимости от мощности разряда и длительности обработки в плазме, в образцах пленок наблюдаются те или иные изменения травимости как исходной полимерной матрицы, так и треков тяжелых частиц. Регистрируемые изменения в образцах полимера при мощности разряда 300 Вт происходят при обработке пленок в плазме в течение 3 мин. Более короткое время воздействия плазмы не вызывает изменений в травимости треков. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующий ряд заключений. Возрастание индукционного периода указывает на снижение скорости травления вдоль трека. Из соотношения наклона кондуктометрических кривых видно, что радиальная скорость травления треков при обработке в плазме также уменьшается. При увеличении длительности обработки в плазме происходит уменьшение как средней скорости травления вдоль трека (табл. 1), так и радиальной составляющей.

Воздействие плазмы ВЧ-разряда на ПЭТФ-пленки, кроме того, вызывает снижение скорости травления полимерной матрицы. Как показывают экспериментальные данные, толщина мембраны, полученной химическим травлением пленки, облученной ионами ксенона и обработанной в плазме, выше в сравнении с контрольным, не обработанным в плазме, образцом. Подобный эффект может быть объяснен сшиванием полимерной матрицы при обработке в плазме. Известно, например, что воздействие плазмы ВЧ-разряда на ПЭТФ за счет сшивающего эффекта приводит к потере его растворимости [15] и повышению механической прочности [16]. Электронно-микроскопическое исследование протравленных образцов (рис. 2*а, б*) показывает: диаметр пор на подвергнутой воздействию плазмы стороне пленки меньше диаметра пор на обратной, не обработанной в плазме, стороне и контрольного образца (последние два совпадают). Это означает, что уменьшение скорости травления треков, обусловленное сшиванием поверхностного слоя полимера, происходит лишь на стороне пленки, подвергнутой обработке в плазме, в результате чего поры мембран приобретают конусообразную форму. Уменьшение избирательности травления треков  $V_t/V_r$  (см. табл. 1) при обработке пленок в плазме также указывает на формирование пор конусной формы. Изменение в травимости треков и полимерной матрицы при воздействии плазменного разряда на облученные

ионами ПЭТФ-пленки, таким образом, приводит к возникновению асимметрии в структуре образующихся при химическом травлении трековых мембран.

При повышении мощности разряда до 450 Вт изменения в травимости треков в облученных ионами ПЭТФ-пленках наблюдаются при более коротких временах обработки в плазме и выражены в более значительной степени – скорость травления вдоль треков резко понижается (рис. 1*б*). Радиальная составляющая скорости травления треков (табл. 1) и скорость травления полимера в этом случае также значительно ниже, что приводит к формированию пор с

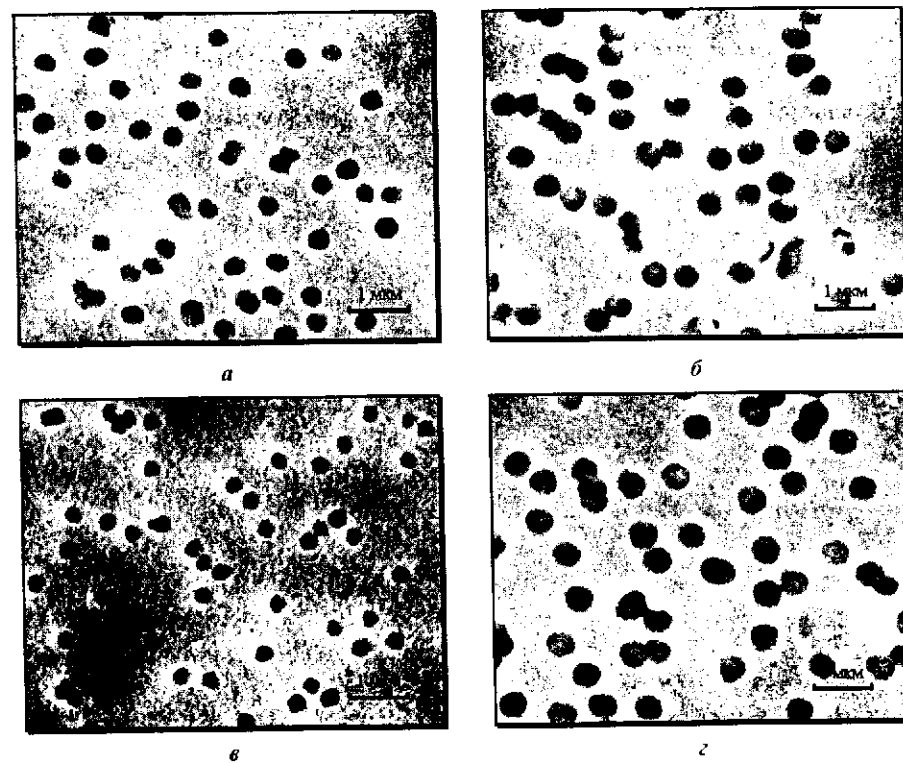
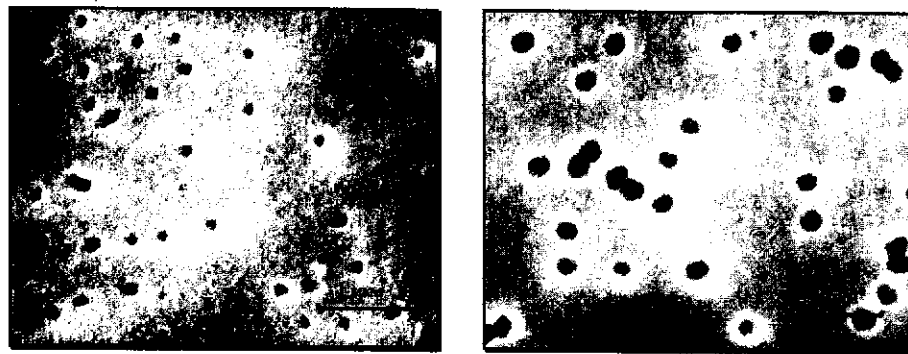


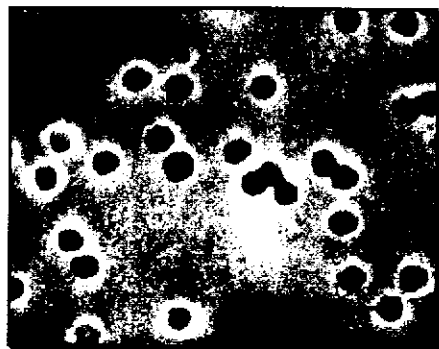
Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки, обработанной в плазме азота в течение 5 мин и протравленной в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л при 60°C в течение 20 мин: *а, б* – лицевая и обратная, соответственно, стороны образца, обработанного в плазме при давлении газа 10.5 Па и мощности разряда 300 Вт; *в, г* – лицевая и обратная, соответственно, стороны образца, обработанного в плазме при давлении газа 10.5 Па и мощности разряда 450 Вт

меньшим входным диаметром. Можно видеть (рис. 2в) диаметр пор мембраны, полученной химическим травлением облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки, обработанной в плазме при мощности разряда 450 Вт, на 25% ниже диаметра пор мембраны, полученной травлением в аналогичных условиях пленки, обработанной в плазме при мощности разряда 300 Вт. Это свидетельствует о том, что с ростом мощности разряда толщина модифицированного слоя увеличивается. То есть глубина проникновения активных частиц плазмы (или радикальных продуктов взаимодействия частиц с макромолекулами полимера) при повышении мощности разряда возрастает. При более продолжительной обработке в плазме полимерная пленка, по-видимому, модифицируется на всю глубину, в результате чего травимость треков понижается и на стороне пленки, не подвергнутой воздействию плазмы. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3), при обработке ПЭТФ-пленки в плазме в течение 15 мин диаметр пор после химического травления на не обработанной в плазме стороне мембраны несколько меньше диаметра пор контрольного образца.



а

б



в

Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки, обработанной в плазме азота в течение 15 мин при давлении газа 10.5 Па и мощности разряда 450 Вт и протравленной в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л при 60°C в течение 15 мин:  
 а, б – лицевая и обратная, соответственно, стороны образца;  
 в – поверхность контрольного, не обработанного в плазме, образца

На рис. 4 показана зависимость эффективного диаметра пор от времени травления для ПЭТФ-пленок, облученных ионами ксенона и подвергнутых воздействию плазмы смеси азота с циклогексаном (в соотношении 3:1) при давлении газа в вакуумной камере 13.5 Па и мощности разряда  $W = 450$  Вт. Для сравнения на рисунке приведена подобная зависимость для контрольного, не обработанного в плазме, образца. Можно видеть, что в зависимости от длительности обработки в плазме в этом случае также наблюдаются изменения в травимости треков, и эти изменения более выражены по сравнению с изменениями, обнаруживаемыми при воздействии плазмы азота. Это в первую очередь обусловлено тем, что на поверхности полимера при обработке в плазме, в состав которой входят органические соединения (в данном случае циклогексан) [17], осаждается тонкая, химически устойчивая, алмазоподобная пленка (АПП), препятствующая доступу травителя. Травление треков в этом случае происходит с одной стороны полиэтилентерефталатной пленки (не подвергнутой воздействию плазмы), в результате чего время сквозного протравливания треков резко возрастает. Изменяющийся наклон кривых 2-5 по отношению к контрольному образцу указывает на то, что средняя радиальная скорость травления треков также уменьшается. Рассчитанные значения скоростей травления треков при температуре 60°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л для ПЭТФ-пленок, облученных ионами ксенона и обработанных в плазме смеси азота и циклогексана, приведены в таблице 2. Можно видеть: чем выше время обработки в плазме, тем ниже как продольная, так и радиальная скорость травления. Это свидетельствует о том, что воздействие плазмы ВЧ-разряда в полимеризующемся газе на полимер, видимо, также вызывает модификацию его поверхностного слоя. При повышении температуры скорость травления треков возрастает (рис. 5). Это позволяет сократить время травления при производстве мембран данного типа. Так, для получения мембраны с эффективным диаметром 0.1 мкм травление при температуре 80°C достаточно проводить в течение 10 мин.

Химические свойства осажденной АПП зависят от выбора органического соединения и параметров разряда в плазме [18]. В том случае, если полимерная пленка достаточно устойчива в растворе щелочи и не разрушается в процессе травления, образуется композитная трековая мембрана с тонким плотным полупроницаемым слоем на поверхности, состоящим из полимера осажденного в плазме. Разделительные свойства подобной мембраны определяются характе-

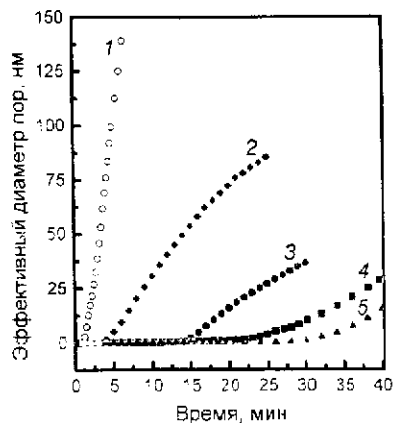


Рис. 4.

**Рис. 4.** Зависимость эффективного диаметра пор от времени травления в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л при 60°C для исходной облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки (1) и подвергнутой обработке в плазме смеси азота с циклогексаном в соотношении 3:1 в течение 1 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4) и 15 мин (5); параметры разряда:  $P_{газ} = 13.5$  Па,  $W = 450$  Вт.

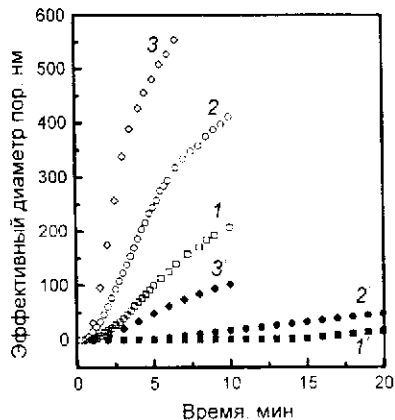


Рис. 5.

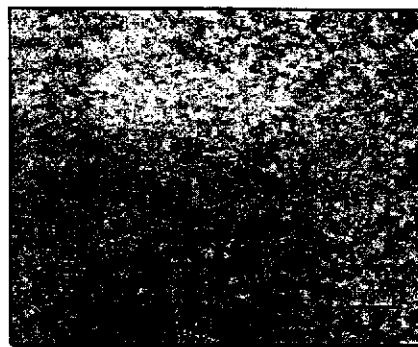
**Рис. 5.** Зависимость эффективного диаметра пор от времени травления при 60°C (1), 70°C (2) и 80°C (3) в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л для исходной облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки (1-3) и подвергнутой обработке в плазме смеси азота с циклогексаном в соотношении 3:1 в течение 5 мин (1'-3'); параметры разряда:  $P_{газ} = 13.5$  Па,  $W = 450$  Вт.

Таблица 2.

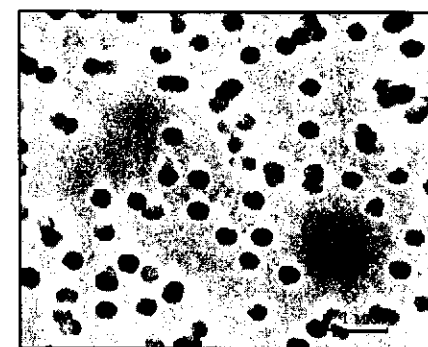
Изменение скорости травления треков ионов ксенона в ПЭТФ-пленках, обработанных в плазме смеси азота с циклогексаном (параметры разряда:  $P_{газ} = 13.5$  Па,  $W = 450$  Вт), при травлении в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л: температура травления 60°C.

Время обработки в плазме, мин	Время сквозного травления треков, мин	Скорость травления треков	
		продольная, мкм/мин	радиальная, нм/мин
Контрольный образец	1.0	$5.00 \pm 0.25$	$12.00 \pm 0.50$
1	3.5	$1.40 \pm 0.15$	$2.00 \pm 0.20$
5	15.0	$0.35 \pm 0.05$	$0.65 \pm 0.15$
10	23.0	$0.20 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.05$
15	30.0	$0.15 \pm 0.05$	$0.15 \pm 0.05$

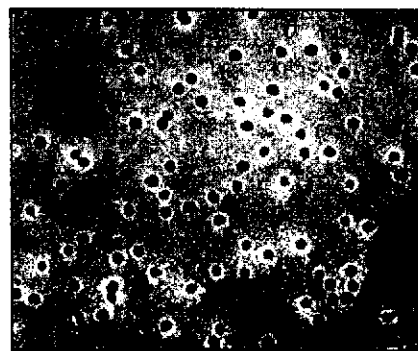
ристиками АПП [19]. Изменение времени обработки в плазме и состава плазмообразующего газа позволяет варьировать как толщину осажденного слоя, так и селективные свойства композитных мембран подобного типа. Возможность нанесения пленок малой толщины для получения полупроницаемого слоя делает особенно перспективным данный метод (по сравнению с методом плазменного осаждения полимерной пленки на пористую подложку [7]) при создании композитных газоразделительных мембран, для которых толщина селективного слоя не должна превышать 0.1 мкм. Длительное травление при повышенной температуре ПЭТФ-пленок с осажденным слоем алмазоподобной пленки, одна-



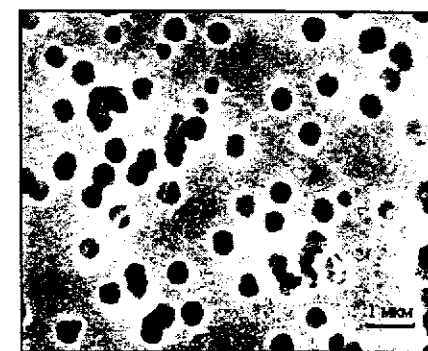
а



б



в



г

**Рис. 6.** Электронные микрофотографии поверхности облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки, обработанной в плазме смеси азота с циклогексаном в соотношении 3:1 при давлении газа 13.5 Па и мощности разряда 450 Вт в течение 15 мин и протравленной в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л при 80°C в течение 7 мин (а, б – лицевая и обратная, соответственно, стороны образца) и 8 мин (в, г – лицевая и обратная, соответственно, стороны образца)

ко, приводит к его разрушению. В этом случае образуются асимметричные трековые мембраны с формой пор в виде усеченного конуса, диаметр пор которых определяется как длительностью воздействия плазмы, так и условиями химического травления. Это следует учитывать при выборе режимов травления.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхностей двух образцов мембран, полученных химическим травлением в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3.0 моль/л при 80°C ПЭТФ-пленок, облученных ионами ксенона и обработанных в плазме смеси азота с циклогексаном в течение 15 мин при давлении газа в вакуумной камере 13.5 Па и мощности разряда 450 Вт. В первом варианте (время травления 7 мин) разрушения алмазоподобной пленки на поверхности мембраны не произошло. В этом случае образуется композитная мембрана с осажденным на одной из ее сторон полимерным полупроницаемым слоем толщиной около 0.1 мкм (а, б). При увеличении времени травления до 8 мин происходит разрушение АПП. В этом случае образуется асимметричная трековая мембрана (в, г) с порами в форме усеченного конуса. Диаметр пор на одной из сторон мембраны (подвергнутой воздействию плазмы) равен 0.25 мкм, на другой вдвое выше – 0.50 мкм.

### Заключение

Суммируя полученные результаты, можно заключить следующее:

- воздействие плазмы неполимеризующегося газа на облученные тяжелыми ионами ПЭТФ-пленки вызывает снижение травимости треков и исходной полимерной матрицы;
- скорость травления треков (как продольная, так и радиальная) и скорость травления полимера зависят от параметров разряда плазмы – при повышении параметров разряда скорость травления уменьшается;
- изменение в травимости треков и полимерной матрицы при воздействии плазмы неполимеризующегося газа приводит к возникновению асимметрии в структуре образующихся при химическом травлении трековых мембран;
- воздействие плазмы полимеризующегося газа на облученные тяжелыми ионами ПЭТФ-пленки также вызывает снижение травимости треков, что, главным образом, обусловлено образованием на подвергнутой обработке в плазме поверхности тонкой полимерной, химически устойчивой, алмазоподобной пленки, препятствующей доступу травителя в треки;
- химическое травление облученных тяжелыми ионами ПЭТФ-пленок с осаж-

денным слоем АПП приводит к образованию композитных полупроницаемых мембран, селективные свойства которых определяются характеристиками АПП;

- варьирование времени обработки в плазме органических соединений и состава плазмообразующего газа позволяет изменять толщину осажденного полимерного слоя и селективные свойства образующихся композитных мембран.

В данной работе мы рассмотрели лишь эффекты воздействия плазмы ВЧ-разряда на облученные высокоэнергетическими тяжелыми ионами ПЭТФ-пленки, обнаруживаемые при химическом травлении, на основе которых нельзя судить о конкретных химических механизмах плазменного модифицирования выбранного для исследований полимера. Для выяснения этих вопросов необходимо использовать методы, регистрирующие промежуточные и конечные продукты химических реакций, происходящих при обработке в плазме. Тем не менее, обнаруженные эффекты указывают возможный путь создания асимметричных и композитных трековых мембран для нанофильтрации, обратного осмоса и газоразделения и могут быть предметом дальнейших более подробных исследований с целью оптимизации параметров плазменного разряда для регулирования свойств изготавливаемых мембран.

### Литература

1. Виленский А.И., Березкин В.В., Мчедlishvili Б.В. // Коллоидн. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 117.
2. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Симакина Н.В., Орелович О.Т. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 4. С. 286.
3. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V. // Nucl. Instrum. and Meth. 1998. V. 142B. P. 43.
4. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Yanina I.V., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V. // Report Commun. FLNR № E7-97-206. Dubna, 1997. p. 303-304.
5. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В. // Сообщ. ОИЯИ № 18-97-236. Дубна. 1997. 16 с.
6. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Simakina N.V., Sleptsov V.V. // Nucl. Track Radiat. Meas. 1995. V. 25. № 1-4. P. 723.
7. Дытнерский Ю.И., Дмитриев А.А., Мчедlishvili Б.В., Потюкин И.Л. // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 6. С. 1166.
8. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Левкович Н.В., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 4. С. 310.

9. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
10. Чалых А.Е., Петрова И.И., Василенко Ж.Г., Герасимов В.И., Брусенцова В.Г. // Высокомолек. Соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1289.
11. Бон А.И., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И. // Высокомолек соед. 1993. Т. 35Б. № 7. С. 922.
12. Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 327.
13. Апель П.Ю., Третьякова С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1980. № 3. С. 58.
14. Чарыков А.К. // Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
15. Simionescu C.J., Macoveanu M.M., Olaru N. // Acta Polymer. 1979. V. 30. № 5. S. 241.
16. Friedrich J., Loeschcke I., Frommelt H., Reiner H., Zimmermann H., Lutgen P. // Polymer Degradation and Stability. 1991. V.31. № 1. P. 97.
17. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Simakina N.V., Uksusov A.S. // Diamond and Related Materials. 1992. V. 3. № 7. P. 546.
18. Clark D.T.M., Shuttleworth D. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 19. № 1. P. 27.
19. Terada I., Huraguchi T., Kajiyama T. // Polym. J. 1986. V. 18. № 7. P. 529.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 апреля 1999 года.