A MATHEMATICAL MODEL OF MODIFICATION **OF POLYETHYLENE SURFACE IN LOW** PRESSURE RF DISCHARGE

Zheltukhin, V.S.¹, Abdullin, I.Sh.², Nicholson, D.D. ¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, RF ²Plasma-VST LLC, Kazan, RF vzheltukhin@gmail.com

Аннотация

molecular-dynamic model of UHMWPE surface modification by a low-intensity flow of low-energy Ar ions generated by a low-pressure RF discharge is considered. It was found that ion bombardment initiates the rupture of intramolecular bonds and the formation of radicals on the UHMWPE surface, it takes on hydrophilic properties as a result.



энергии 50 эВ и 100 эВ вокруг движущегося атома Ar образуется трек и короткие алкеновые радикалы, с поверхности также вылетают несколько атомов водорода. Глубина проникновения атома аргона при энергии 50 эВ составляет 1.8 нм, при энергии 100 эВ — 2.8 нм.





1. ВЧ-разряд в динамическом вакууме

Динамический вакуум — средний вакуум при продуве газа: давление газа p = 13.3 - 133 Па, расход газа $G_{r} =$ 0.01 – 0.25 г/с. Плазма ВЧ-разряда в динамическом вакууме характеризуется наличием струи, длина которой достигает 0,5 м.



Рис. 1: ВЧИ-плазмотрон (а), ВЧЕ-плазмотрон (б) с продувом газа и струя ВЧИ-разряда (в).

Рис. 3: (а) Распределение концентрации электронов вдоль струи ВЧИ-плазмы аргона (r = 0, f = 1,76 МГц, $P_{\rm p} = 3,8$ кВт, изделие из ВТ8 расположено при z =200 MM). 1, 2 — $G_e = 0.2$ e/c, 3, 4 — $G_e = 0.1$ e/c, 5, 6 — G_e = 0,07 г/с; **1, 3, 5** — с изделием, **2, 4, 6** — без изделия.

(b) Интерферограмма пространства у поверхности образца.



Рис. 4: (а) Зависимость энергии ионов от расхода плазмообразующего газа (p = 53,2 Па). 1, 2 — ВЧИразряд, аргон: **1** — $P_{p} = 1,0$ кВт, **2** — $P_{p} = 2,0$ кВт; **3**, **4** — ВЧЕ-разряд, воздух, $U_{BY} = 280 \text{ B: } \mathbf{3} - P_{p} = 1,0 \text{ кВт, 4}$ — $P_{p}4 = 2,0 \ \kappa Bm$.

(b) Зависимость плотности ионного тока на поверхность от расхода плазмообразующего газа (P_{p} = 1,0 кВт, p = 53,2 Па). **1** — ВЧЕ-разряд, аргон, $U_{BY} =$ 280 В, **2** — ВЧЕ-разряд, воздух, $U_{BY} = 280$ В, **3** — ВЧИ-



Рис. 6: Структуры моделируемого кристаллита СВМ-ПЭ при энергии Ar 100 эВ: (а) — AIREBO-M, (б) — ReaxFF. Цвета атомов: красный — углерод, зеленый водород, синий - аргон.

5. Заключение

В струе плазмы ВЧ-разряда в условиях динамического вакуума наблюдаются достаточно высокие значения напряженности магнитного поля (H_{ω} и H_{z}), плотности тока $(j_{\varphi} \text{ и } j_z)$, концентрации электронов. Благодаря высокой термической неравновесности ($T_e/T \sim 100$) и образованию слоя положительного заряда, поверхность образца подвергается ионной бомьбардировке с энергией ионов от 10 до 100 эВ при плотности ионного тока 0.01-25 А/м².

разряд, аргон.

3. Модификация поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена



Рис. 5: Растекание капли воды на поверхности СВМ-ПЭ до (а) и после (б) обработки в ВЧ-разряде (t = 180 с; = 26, 6 Па; аргон, $G_{e} = 0, 04$ г/с).

> 4. Модель низкоэенергетичной ионной бомбардировки

Система уравнений классической молекулярной динамики (молекулярной механики)

$$\frac{d\mathbf{v}_{i}}{dt} = -\frac{1}{m_{i}} \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{i,j}, \quad \mathbf{v}_{i}(0) = 0, \ i = 1, ..., N; \quad (1)$$
$$\frac{d\mathbf{r}_{i}}{dt} = \mathbf{v}_{i}, \ \mathbf{r}_{i}(0) = \mathbf{r}_{i_{0}}, \quad i = 1, ..., N, \quad (2)$$

Низкоэнергетичная слабоинтенсивная ионная бомбардировка приводит к разрыву внутри- и межмолекулярных связей, вследствие чего на поверхности СВМПЭ образуются долгоживущие радикалы остатков молекулярных цепей. Активные малоподвижные радикалы реагируют с кислородом воздуха при выносе обработанных образцов из вакуумной камеры после ННТП обработки и на поверхности СВМПЭ волокон возникают функциональные карбонильные группы (–С=О), вследствие чего поверхность СВМПЭ приобретает гидрофильные свойства.

Список литературы

- [1] Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000..
- [2] Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения. М.:Изд-во Моск. физ.- техн. ин-та; Наука.Физматлит, 1995
- [3] Абдуллин И.Ш., Сергеева Е.А., Корнеева Н.В., Зенитова Л.А. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий низкотемпературной плазмой: ч.2. Свойства, структура, технологии. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011.
- [4] Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics

2. Характеристики ВЧ-разрядов в динамическом вакууме

Напряженность магнитного поля измерялась с помощью миниатюрного магнитного зонда. Плотность тока в плазме измерялась с помощью миниатюрного пояса Роговского. Для измерения концентрации электронов использовались методы свободного пространства ("двух частот" и "по отсечке сигнала") и резонаторный. Толщина слоя положительного заряда у поверхности образца определялась методом голографической интерферометрии и с помощью зонда Ленгмюра. Энергия и плотность тока ионов, поступающих на поверхность образца, измерялись анализотором энергии ионов с радиальным электрическим полем [1].



Рис. 2: (а) Распределение напряженности магнитного поля вдоль потока ВЧИ-плазмы ($P_{p} = 2,4 \text{ кВт, } p = 2,4 \text{ кВT, } p = 2,4$ 113 Па, f = 1,76 МГц, $G_e = 0,04$ г/с). Воздух: **1** — r = 0, **2** — r = R; Аргон: **3** — r = 0, **4** — r = R.

(b) Распределение плотности тока вдоль потока ВЧИ-плазмы аргона, при обработке изделия из ВТ8 $(z = 200 \text{ MM}, G_{e} = 0.1 \text{ c/c}).$ 1, 2 — $P_{p} = 1.8 \text{ kBm},$ 3, 4 $-P_{p} = 3,8 \text{ кВт, } 2, 4 - 6ез изделия, 1, 3 - с изделием.$

где $\mathbf{F}_{i,j} = -\nabla U_{i,j}$. Рассматривалась полноатомная модель (all atom model) с потенциалfvb $U_{i,j}$ Леннард-Джонса (LJ) с длиннодействующими кулоновскими силами, AIREBO-M [5], ReaxFF [6]. Модель реализована с помощью универсального программного пакета молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [7, 8]. Моделировалась бомбардировка кристаллита СВМПЭ размером $9 \times 7.6 \times 75$ Å. Наиболее приемлемую картину с точки зрения соответствия существующим представлениям о взаимодействии низкоэнергетичных ионов с материалами даёт потенциал AIREBO. Установлено, что при энергии иона 10 эВ значительных изменений в структуре ПЭ нет. При

Simulation. Cambridge University Press, 2004.

[5] O'Connor, T.C. et al. AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures J. Chem. Phys. (2015) **142** (2) 024903

[6] van Duin, A.C.T., et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons J. Phys. Chem. A (2001) 105 (41), 9396-9409.

[7] Plimpton S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics J. Comp. Phys., 117, 1-19 (1995)

LAMMPS: Molecular Dynamics [8] Simulator https://www.lammps.org/