

Текст к постерному докладу

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА СЛАБОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ В ВЧ РАЗРЯДЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ¹

Авторы: В.С. Желтухин¹, И.Ш. Абдуллин², Д.Д. Николсон¹

¹ Каф.ПНТБМ, ФГБОУ ВО КНИТУ, ул. К.Маркса, 68, Казань, Россия,
e-mail: vzheltukhin@gmail.com ;

² ООО «Плазма-ВСТ», ул. Курская, д. 27, оф. 1000, Казань, Россия

Резюме:

A 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.

Введение.

Обработка материалов в высокочастотном (ВЧ) разряде в условиях динамического вакуума является эффективным способом модификации поверхностных наноструктур [1]. Вначале несколько слов об том, что такое ВЧ разряд в динамическом вакууме и его отличии от других видов высокочастотных разрядов.

1. ВЧ-разряд в динамическом вакууме

Под «динамическим вакуумом» мы понимаем динамический режим вакуума, когда в вакуумную систему непрерывно поступает газ и непрерывно осуществляется откачка, то есть имеется движение газа в устройстве. Наш рабочий диапазон от 13.3 до 133 Па при расходе плазмообразующего газа от 0.02 до 2.5 г/с. ВЧ разряд генерируется в разрядной трубке диаметром 2.4 см с помощью соленоида [ВЧ индукционный (ВЧИ) разряд, рис. 1а] или внешних цилиндрических электродов с разрезом [ВЧ емкостный (ВЧЕ) разряд, рис. 1б]. Благодаря наличию продува газа, плазма выдувается в вакуумную камеру диаметров 0.3-0.5 м, где образует плазменную струю (рис. 1в). Наличием протяженной плазменной струи, достигающей в некоторых режимах 0.5 м, ВЧ-разряды в условиях динамического вакуума отличаются как от безрасходных ВЧ-разрядов, так и от ВЧИ-разряда атмосферного давления, в котором длина плазменного факела составляет около 3 см.

2. Характеристики ВЧ-разрядов в динамическом вакууме

¹ На постере название доклада приведено в сокращенном виде по техническим причинам

Измерения характеристик ВЧ-разряда пониженного давления также показали наличие существенных отличий. Так, в вакуумной камере обнаруживаются достаточно высокие значения напряженности магнитного поля, плотности тока j_z (рис. 2), концентрации электронов (рис. 3а), которые на несколько порядков выше, чем если бы струя была потоком распадающейся плазмы.

Совокупность 3 факторов: пониженное давление, поток, высокие значения напряженности поля и концентрации электронов, создают особые условия для обработки изделий: высокую термическую неравновесность (электронная температура $(1-4) \cdot 10^4$ К при температуре атомов и ионов $(3-7) \cdot 10^2$ К), слой положительного заряда (СПЗ) у поверхности образца толщиной 2-5 мм. На рис. 3б область СПЗ выделена кружками. Концентрация ионов в СПЗ существенно больше концентрации электронов. СПЗ у поверхности образца в плазменной струе возникает по той же причине, что и приэлектродные слои в ВЧЕ разряде, а именно, в результате колебаний электронов синхронно с колебаниями напряженности электрического поля относительно слабоподвижных ионов [2]. Ионы плазмы ускоряются в электрическом поле СПЗ до энергий $\sim 10-100$ эВ при плотности ионного тока от 0.05 до 8 А/м² (рис. 4).

Таким образом, ВЧ разряд в динамическом вакууме является источником слабоинтенсивного потока низкоэнергетичных ионов.

3. Модификация поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Благодаря низкой газовой температуре, невысокой плотности ионного тока на поверхность образца и относительно высокой энергии ионов, в плазменной струе ВЧИ-разряда и в ВЧЕ- разряда возможна эффективная обработка материалов, которые теряют механические и физические свойства при нагреве, например, полимеры. Одним из широко применяемых материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен, волокна которого по прочности на разрыв превышают прочность стали. Однако его возможности его применения ограничиваются гидрофобностью.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) приобретает гидрофильные свойства после обработки ВЧ разряде пониженного давления в среде аргона, что существенно улучшает адгезионную прочность композиционных материалов на основе СВМПЭ (рис. 5) [3]. В результате обработки на поверхности образуются свободные радикалы, которые реагируют с кислородом воздуха и образуют гидрофильные функциональные группы. При этом остаются не выясненными ряд вопросов, касающихся механизма модификации. Детально исследовать механизм взаимодействия плазмы с поверхностью полимерных материалов, в том числе в процессе плазменного воздействия, возможно с помощью метода молекулярной динамики [4].

Целью настоящей работы является исследование механизма модификации СВМПЭ в ВЧ-разряде пониженного давления методами классической молекулярной механики.

4. Модель низкоэнергетичной ионной бомбардировки

Полиэтилен $[-CH_2-]_n$ является продуктом полимеризации этилена. Полиэтилен относится к кристалло-аморфным полимерам, в нем чередуются аморфные и кристаллические участки (кристаллиты), при этом доля кристаллических участков в СВМПЭ достигает 95-97%. Упаковка макромолекул в кристаллите – орторомбическая. Поэтому при создании молекулярно-динамической модели СВМПЭ рассматривался кристаллический участок в случае, когда плоскость зигзага ориентирована параллельно поверхности. Моделирование проводилось для элементарной ячейки полимера размером $9 \times 7.6 \times 75 \text{ нм}^3$.

Модель описывается системой уравнений движения взаимодействующих частиц:

$$\frac{d\mathbf{v}_k}{dt} = \frac{1}{m_k} \sum_{k \neq l} \mathbf{F}_{kl}, \quad k = 1, \dots, N + 1, \quad \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} = \mathbf{v}_k, \quad (1)$$

$$\mathbf{v}_k(0) = \begin{cases} 0, & k = 1, \dots, N, \\ \sqrt{2W_i/m_i}, & k = N + 1, \end{cases} \quad \mathbf{r}_k(0) = \mathbf{r}_{k0}, \quad k = 1, \dots, N + 1. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{v}_k$ – вектор скорости k -ой частицы, $\mathbf{r}_k$ – ее радиус-вектор, $\mathbf{r}_{k0}$ – координаты начального положения частиц, $\mathbf{F}_{kl}$ – сила, действующая на k -ую частицу со стороны l -ой частицы, m_k – масса k -й частицы, $k = 1, \dots, N$, $m_{N+1} = m_i$ – масса бомбардирующего иона, W_i – его кинетическая энергия, t – время, N – количество атомов в модельной ячейке материала, частица с индексом $N+1$ соответствует налетающему иону. Силы взаимодействия k -го и l -го атомов $\mathbf{F}_{kl}$ задаются с помощью парных или многочастичных потенциалов, $\mathbf{F}_{kl} = -\text{grad } U_{kl}$, где U_{kl} рассчитывается как сумма потенциалов валентных и невалентных взаимодействий [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Рассматривалась полноатомная модель (all atom model) с потенциалом $U_{i,j}$ Леннарда-Джонса (LJ) с длиннодействующими кулоновскими силами, AIREBO-M [5], ReaxFF [6]. Взаимодействие атома аргона с макромолекулами полиэтилена моделировалось с помощью потенциала Леннарда-Джонса.

Для решения системы уравнений (1)-(2) использован алгоритм Верле. Модель реализована с помощью пакета LAMMPS [7, 8]. Численное интегрирование системы уравнений (1)-(2) проводилось с шагом по времени $\delta t = 0.1 \text{ фс}$. Визуализация результатов расчета проводилась в пакетах VMD, OVITO.

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 энергии 50 эВ и 100 эВ вокруг движущегося атома Ag образуется трек и короткие алкеновые радикалы, с поверхности также вылетают несколько атомов водорода. Глубина внедрения иона Ag в элементарную ячейку определялась как расстояние от поверхности, на которой ион терял энергию до полного замедления. Глубина внедрения атома аргона при энергии 50 эВ составляет 1.8 нм, при энергии 100 эВ — 2.8 нм.

Результаты моделирования показали, что коэффициент распыления составляет от 1 до 5 частиц, в зависимости от энергии налетающей частицы. Распыленные частицы представляют собой коротко-цепочечные радикалы $[-CH_2-]_n$, $n=2\div 6$.

Таким образом, при деструкции молекулы СВМПЭ в результате бомбардировки ионом аргона могут возникнуть частицы низкомолекулярных соединений (алкенов, алкилов). Часть из них навсегда покидают поверхность ячейки, часть остается внутри ячейки. При этом в случае вдоль траектории иона образуется заметный трек, представляющий собой разрушенные цепочки молекул ПЭ, и наполненный короткими радикальными остатками, в соответствии с теорией локального теплового пика.

Заключение.

В струе плазмы ВЧ-разряда в условиях динамического вакуума наблюдаются достаточно высокие значения напряженности магнитного поля (H_z и H_ϕ), плотности тока (j_z и j_ϕ), концентрации электронов. Благодаря высокой термической неравновесности $T_e/T \sim 10 - 100$ и образованию слоя положительного заряда, поверхность образца подвергается ионной бомбардировке с энергией бомбардирующих ионов от 10 до 100 эВ при плотности ионного тока $j_i = 0.02 - 8 \text{ А/м}^2$.

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 ($-C=O$), вследствие чего поверхность СВМПЭ приобретает гидрофильные свойства.

Таким образом, моделирование показывает, что вследствие разрыва межмолекулярных и межатомных связей и низкоэнергетической ионной имплантации, в поверхностном нанослое возникают некомпенсированные углеродные связи с длительным временем жизни, способные к образованию функциональных групп после плазменной обработки. В случае межмолекулярного попадания имплантированных ионов возникают напряженные состояния в поверхностном слое, за счет этого возрастает поверхностная

энергия. Совокупное действие этих факторов способствует активации поверхности и увеличению адгезии СВМПЭ волокон к матрицам.

Список литературы

1. И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, Н.Ф.Кашапов, 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. Д.К.Рапапорт, Искусство молекулярной динамики, М.–Ижевск: НИЦ «Регуляр. и хаотич. динамика», Ижевский ин-т компьют. исслед., 2012.
5. T.C.O'Connor, J. Andzelm, M.O.Robbins, J. Chem. Phys. (2015) **142**, 024903;
6. Van Duin, A.C.T., et al. J. Phys. Chem. A (2001) **105** (41), 9396–9409. }
7. S. Plimpton, J Comp Phys, **117** (1995) 1–19
8. <http://lammmps.sandia.gov/>

