

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

Влияние ВЧ-плазменной обработки при пониженном давлении на проницаемость полиуретанового нанокompозитаИ. Ш. Абдуллин¹, В. С. Желтухин², И. А. Бородаев^{2,а}, Е. В. Стребков², А. А. Хубатхузин¹¹Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

²Казанский (Приволжский) федеральный университет.

Россия, 420008, Казань, Кремлевская ул., д. 18.

E-mail: ^аigor-borodaev@yandex.ru

Статья поступила 03.10.2013, подписана в печать 10.12.2013.

Разработана статистическая модель обработки полиуретанового нанокompозита низкоэнергетичными ионными потоками в ВЧ-плазме пониженного (13.3–133 Па) давления. Теоретически исследована зависимость проницаемости наполненного нанокompозита от массовой доли наполнителя до и после ВЧ-плазменной обработки.

Ключевые слова: ВЧ-плазма, моделирование, метод Монте-Карло, наночастицы, полиуретан, нанокompозит, проницаемость.

УДК: 541.68:51-73. PACS: 52.40.Hf.

Введение

Для герметизации швов швейных изделий специального назначения существует широкий спектр технологий. Для получения многофункциональных пленочных материалов с улучшенными адгезионными и эксплуатационными свойствами функционально пригодными полимерами для защиты шовных соединений являются полиуретановые дисперсии ароматического ряда [1, 2]. Однако водо- и паропроницаемость таких материалов недостаточна для поставленной задачи. Одним из методов понижения проницаемости, применяемых, например, для лакокрасочных покрытий, является введение в полимерную матрицу наполнителя [3].

Различные типы минеральных наполнителей, такие как частицы серебра, диоксида кремния, тальк и др., достаточно широко применяются в производстве композитов для достижения баланса между технологическими свойствами полимеров, физико-механическими свойствами композитов и стоимостью [4].

В последнее время появляются данные, свидетельствующие о возможностях использования наночастиц для решения задач модификации свойств полимерных систем [1]. В работе [5] показано, что введение наночастиц металла в полимерную матрицу приводит к повышению износостойкости полимеров и повышению допустимой нагрузки. Авторами [3] рассмотрено влияние силикатных наночастиц на физико-механические и барьерные свойства пленок и покрытий из эпоксидных композиций. В работе [6] описываются пластификационные эффекты, наблюдаемые при введении в матрицу сверхвысокомолекулярного полиэтилена углеродных нановолокон, предварительно покрытых гексадециламином. В этом случае введение наночастиц в полимер не привело к росту жесткости материала — модуля упругости и предела пластичности (наблюдалось даже некоторое снижение указанных показателей), однако позволило многократно (до 10 раз) повысить предель-

ную деформацию до разрушения материала. Исходя из вышеперечисленного регулирование пористости структуры полимерной матрицы за счет введения в нее наночастиц и последующей плазменной обработки представляет несомненный интерес как способ модификации транспортных свойств материала.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование проницаемости обработанного и необработанного ВЧ-плазмой пониженного давления полиуретанового нанокompозита, в качестве наполнителя которого выступают наночастицы серебра.

1. Физическая модель

Отличия физических свойств наполненных полимеров от ненаполненных обусловлены процессами распределения наноразмерных неорганических частиц в полимерной матрице и определяются в первую очередь количеством и характером реакционноспособных групп, гидрофильно-липофильным балансом каждого из совмещаемых компонентов, наличием в полимерной структуре фрагментов — «потенциальных лигандов» для выбранного наполнителя, а также его размером и структурой [7].

С целью визуализации характера распределения наночастиц в полиуретановой дисперсии серебра проведено статистическое моделирование методом Монте-Карло начальной стадии конденсации системы, плотность которой составляет ~ 1700 кг/м³. При моделировании выбиралось нормальное распределение по диаметрам коллоидных частиц полиуретана так, чтобы с вероятностью 99% размеры всех частиц попадали в диапазон от 8 до 40 нм. Результат моделирования структуры полиуретанового нанокompозита с 5%-м массовым содержанием наполнителя представлен на рис. 1.

Полиуретановая матрица имеет аморфно-кристаллическую структуру со степенью кристалличности 30–40%. В кристаллической и аморфной фазах коэффициенты упаковки макромолекул составляют

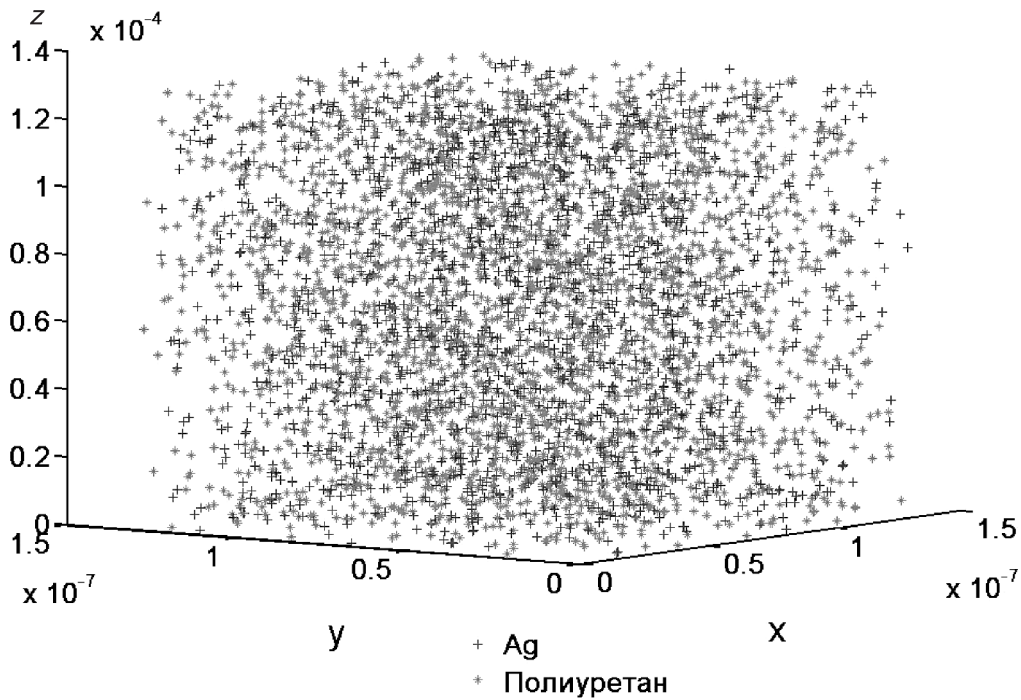


Рис. 1. Модельное состояние дисперсной системы «полиуретан–наносеребро» на начальной стадии конденсации

0.71–0.75 и 0.63–0.68 соответственно [8]. Предполагается, что аморфная фаза полимера состоит из связанных между собой зерен (доменов) диаметром 4–10 нм. В центре зерен находятся упорядоченные области с более или менее параллельными участками цепей размером 2–4 нм. Упорядоченная область окружена пограничной областью, в которую входят концы, петли и складки цепей, толщина этой оболочки достигает 1–2 нм. Домены связаны между собой проходными цепями. Пространство между доменами (1–5 нм) заполнено проходными цепями и клубками макромолекул. Возможность локального упорядочения цепей в аморфной фазе полимера устанавливается в работе [9]. Кристаллическая фаза полиуретана характеризуется регулярной структурой полимера.

Известно, что наполнители способствуют увеличению барьерных свойств композитных материалов [10]. Снижение подвижности макромолекул в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя вызывает возрастание защитной способности полимерных покрытий за счет торможения процесса миграции микро- и нанополостей в полимерной матрице. Изменение плотности упаковки макроцепей под воздействием дисперсных включений в зависимости от того, сопровождается ли это изменение увеличением или уменьшением свободного объема, вызывает соответственно возрастание или падение коэффициента диффузии [11]. Таким образом, влияние межфазных взаимодействий на изолирующие свойства наполненных покрытий определяется тем, какие факторы, способствующие или препятствующие процессу проникновения веществ, являются преобладающими.

Учет различной проницаемости паров и жидкостей через полимер может быть осуществлен с помощью

уравнения, полученного Нильсеном [12]:

$$\frac{P_f}{P_u} = \frac{P_{iph}}{P_u \varphi^n + P_{iph}(1 - \varphi^n)} \frac{V_{lip}}{l_{iph}} + \frac{V_p + V_u}{l}, \quad (1)$$

где P_f, P_u — проницаемости наполненного и ненаполненного полимеров; V_u и φ — объемные доли пленкообразующего материала и наполнителя; P_{iph} — проницаемость по межфазной границе; V_{lip}, V_p — объемные доли жидкости или пара в межфазной области и в полимерной матрице соответственно; l и l_{iph} — факторы кривизны для полимерной матрицы и переходного слоя, n — константа, зависящая от формы и ориентации частиц наполнителя в полимерной матрице.

На рис. 2 приведена зависимость от массовой доли наполнителя Ag относительной проницаемости нанокомпозита, рассчитанная по формуле (1).

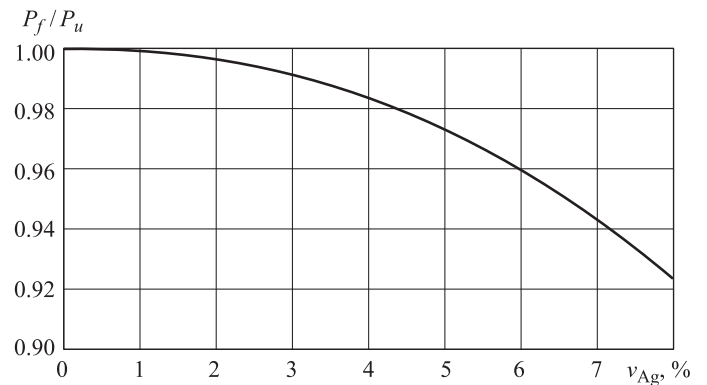


Рис. 2. Изменение относительной проницаемости полиуретанового композита в зависимости от массовой доли наполнителя Ag в дисперсии до ВЧ-плазменной обработки

Как видно из рис. 2, при восьмикратном увеличении массовой доли наполнителя относительная проницаемость уменьшается на 10–20%. В то же время для герметизации швов изделий специального назначения такого показателя недостаточно. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть процесс дополнительной модификации полимерного нанокompозита, который может привести к снижению проницаемости без изменения концентрации наполнителя.

Одним из эффективных способов модификации различных материалов, в том числе кожи, меха и тканей, является обработка в неравновесной плазме ВЧ-разряда пониженного давления [13]. Экспериментальные исследования ВЧ-индукционных разрядов в аргоне показали, что при давлениях $P = 13.3\text{--}133$ Па, частоте электромагнитного поля $f = 1.76$ МГц, мощности разряда $P_d = 0.5\text{--}4$ кВт, расходе газа $G < 0.2$ г·с⁻¹ плазма обладает следующими характеристиками: степень ионизации $10^{-4}\text{--}10^{-5}$, концентрация электронов $n_e \sim 10^{15}\text{--}10^{19}$ м⁻³, электронная температура $T_e = 1\text{--}4$ эВ, температура атомов и ионов в плазменном сгустке $T_a = 0.25\text{--}0.35$ эВ, в плазменной струе $T_a = 0.03\text{--}0.06$ эВ. При указанных параметрах средняя длина свободного пробега электронов $\bar{l}_e \sim 10^{-3}$ м, ионов $\bar{l}_i \sim 10^{-4}$ м, дебаевский радиус $\lambda_D \sim 10^{-5}$ м [13]. Воздействие плазмы позволяет придавать изделиям из высокомолекулярных материалов гидрофильные или гидрофобные свойства, улучшать прочностные, технологические и эксплуатационные характеристики.

ВЧ-разряд пониженного давления является универсальным инструментом воздействия не только на полимерные материалы, но и на металлы и сплавы [14, 16–18]. В частности, после ВЧ-плазменной обработки при пониженном давлении металлов и сплавов в их поверхностных слоях толщиной до 20–700 Å обнаруживаются повышенные концентрации атомов плазмообразующего газа, в том числе аргона. Полиуретан, в отличие от металлов и сплавов, имеет существенно более «мягкую» структуру, так как в нем содержание кристаллической фазы составляет 30–40%. Кроме того, полимеры обладают большей пористостью. Поэтому атомы Ag могут проникнуть на большую глубину образца.

В процессе обработки ВЧ-плазмой пониженного давления полимерная дисперсия с наполнителем серебра, как и любое другое тело в плазме, заряжается отрицательно. Причиной появления отрицательного заряда на поверхности образца является то, что подвижность электронов на несколько порядков больше подвижности ионов [19]. Помимо этого в ВЧ-плазме пониженного давления вследствие значительной амплитуды колебаний электронного газа ($\sim 10^{-3}$ м) в ВЧ-электрическом поле у поверхности образца образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной до 2 мм [14]. Положительные ионы плазмообразующего газа ускоряются в СПЗ и приобретают энергию от 70 до 100 эВ. Попав на поверхность образца, ионы Ag⁺ передают кинетическую энергию и энергию рекомбинации атомам материала, что и является причиной модификации его свойств [14].

Плотность ионного тока на поверхность полимерного образца в процессе обработки ВЧ-плазмой составляет 0.3–0.9 А/м² [16], что соответствует плотности

ионного потока 2–6 ион/(нм²·с). Характерное время релаксации атомных состояний порядка 10^{-13} с. Это означает, что эффект кумуляции воздействия ионов на поверхность отсутствует, поэтому, несмотря на значительную энергию, обработка происходит практически без нагрева образца.

При взаимодействии низкоэнергетичных ионов с поверхностью полимера происходит рекомбинация с электроном, находящимся на поверхности образца. При этом выделяется энергия рекомбинации Ag⁺, равная 15.76 эВ.

При передаче кинетической энергии и энергии рекомбинации ионов Ag⁺ молекулам полимера происходит разрыв межмолекулярных связей и образование новых связей. Это может привести к снижению пористости и как следствие паро- и водонепроницаемости полимера [15].

Представленная модель описывает взаимодействие с образцом низкоэнергетического ионного потока, генерируемого ВЧ-плазмой пониженного давления, на качественном уровне. Для того чтобы понять, как именно взаимодействует поток низкоэнергетичных ионов с поверхностью полимера, необходимо провести более точные количественные оценки с помощью математической модели.

2. Математическая модель

Для исследования процесса проникновения ионов плазмообразующего газа при обработке наполненного полиуретана в ВЧ-плазме пониженного давления создана математическая модель на основе метода Монте-Карло.

Моделирование проводилось для элементарной ячейки полимера, размеры которой составляют $100 \times 100 \times 100$ мкм. Согласно физической модели, объем элементарной ячейки, выбранной для моделирования, содержит в себе как аморфную, так и кристаллическую фазу со степенью кристаллическости 35%. В аморфной фазе пористость образца принимается $\approx 40\%$, а в кристаллической $\approx 30\%$. С учетом этого на первом этапе строилась вероятностная модель пористой структуры образца.

При моделировании кристаллической фазы рассматривалась система параллельных плоских слоев толщиной $d=1$ нм. При моделировании аморфной фазы с учетом пористости генерировались диаметры доменов до заполнения выделенного под аморфную фазу объема. Затем каждый домен заполнялся системой параллельных плоских слоев, расположенных под некоторым сгенерированным углом к горизонту. При моделировании аморфной и пористой структур толщина каждого слоя выбирается исходя из заданной пористости. Для каждого слоя с целью имитации пористости генерируется количество и размер пор.

Предполагается, что частицы наполнителя могут как быть агрегированы в полимер, так и располагаться в порах. Для каждого слоя генерируется равномерное по объему распределение наночастиц наполнителя, при этом диаметры наночастиц определяются случайным образом согласно нормальному закону распределения, после чего вычисляются суммарный объем и масса наполнителя в слое.

В результате первого этапа получено модельное распределение пор для каждого слоя в виде случайного вектора диаметров $(d_1^{(k)}, \dots, d_{N_k}^{(k)})$. Таким образом, модель пористой структуры образца наполненного полиуретана представляет собой последовательность векторов

$$(N_k; d_1^{(k)}, \dots, d_{N_k}^{(k)}; V_k; f_k; \alpha_k), \quad (2)$$

где N_k — число пор в k -м слое; $d_i^{(k)}$ — диаметр i -й поры в k -м слое; V_k — суммарный объем частиц наполнителя в слое; f_k — фаза (аморфная или кристаллическая); α_k — угол к горизонту, под которым располагается k -й слой.

Затем имитируется 300-секундная с интенсивностью 2–6 ион/(нм²·с) бомбардировка образца ионами плазмообразующего газа с энергией $W_i = 70$ –100 эВ, которые рекомбинируют у поверхности образца. Рассматривается модельная постановка задачи, аналогичная представленной в работе [20]. В ходе имитации процесса бомбардировки моделируется равномерно поступающий поток атомов, последовательно проходящий сквозь слои случайно выбранных фаз. При этом учитывается снижение пористости первых слоев. Атом прекращает движение в результате полного расходования его энергии на разрыв связей между полиуретановыми мономерами или цепями или в результате столкновения с наночастицей наполнителя. Трек атома фиксируется в декартовой системе координат. За глубину проникновения атома плазмообразующего газа принимается длина проекции на вертикальную ось трека.

Помимо статистической модели ионной бомбардировки построена модель проницаемости нанокompозитного материала. Статистическая модель проницаемости обработанного образца строится как взаимодействие микрокапель воды с его поверхностью. Предполагается, что распределение микрокапель воды по размерам соответствует гамма-распределению $\Gamma(1.5, 1)$ (рис. 3). Принимается, что капля преодолевает первый слой пленки, если в окрестности точки ее попадания на образец найдется пора, соизмеримая с диаметром капли. Указанная окрестность выбирается исходя из диаметра микрокапли. Аналогично рассматривается ее проникновение в глубь пленки сквозь остальные слои. При этом учитывается возможность слияния микрокапли, состояние которой отслеживается, с каплями, находящейся внутри образца. В этом случае соответственно

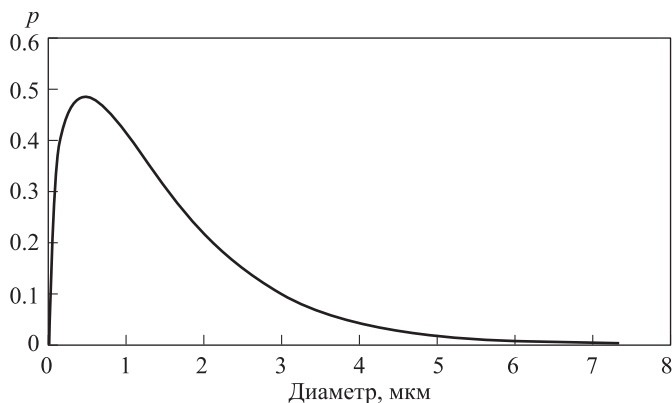


Рис. 3. Распределение микрокапель воды по размерам

увеличивается размер окрестности, в которой может находиться пора, через которую капля пройдет. За проницаемость принято отношение числа прошедших сквозь образец микрокапель к числу попавших на него.

3. Результаты расчета и обсуждение

В ходе имитации бомбардировки образца ионами плазмообразующего газа на основании проведенных для 10 000 элементарных ячеек численных экспериментов, получено распределение частиц плазмообразующего газа по глубине полимерного материала (рис. 4). Из рис. 4 видно, что основная часть бомбардируемых частиц задерживается в образце на глубине до 50 нм, т.е. изменение пористости образца происходит преимущественно в поверхностных слоях без образования сквозных треков. Таким образом, в результате обработки не возникает дефектов полимерной пленки, вызывающих увеличение механической проницаемости.

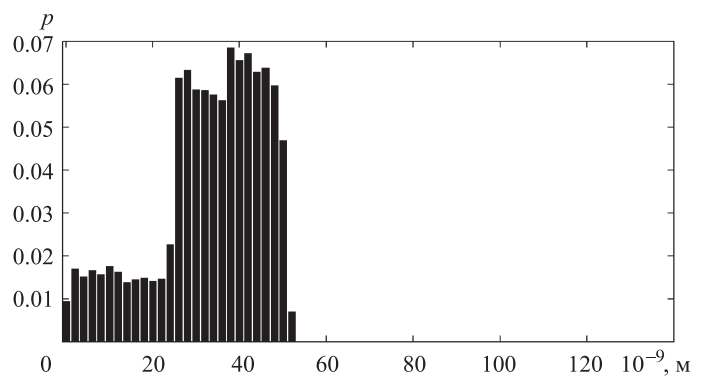


Рис. 4. Распределение атомов плазмообразующего газа по глубине полиуретанового нанокompозита

На основании построенной математической модели установлено, что атомы плазмообразующего газа агрегируются в порах, вблизи частиц наполнителя, а также непосредственно внутри полимерной матрицы в соотношении 1:30:69. Отсюда следует, что вокруг частиц наполнителя агрегируется значительная часть атомов плазмообразующего газа, проникших в образец. Как было отмечено, при столкновении с частицей наполнителя атом плазмообразующего газа полностью теряет свою энергию. Очевидно, что частично она расходуется на изменение связей в структуре полимера в окрестности наночастицы наполнителя. Также в ходе имплантации атома плазмообразующего газа в образец вследствие передачи импульса атома Ag образцу возникают термоупругие пики [21]. В окрестности термоупругого пика наблюдается повышение температуры и давления. Все это приводит к увеличению степени кристалличности образца у поверхности и как следствие к снижению проницаемости [22].

На рис. 5 представлено соотношение проницаемости пленки, изготовленной из ненаполненного полиуретана, и пленки из наполненного полиуретана, обработанной ВЧ-плазмой при пониженном давлении, которое сопоставлено с относительной проницаемостью необработанного образца. Таким образом, ВЧ-плазменная обработка при пониженном давлении позволяет в 1.5–2 раза снизить проницаемость полиуретанового нанокompозита.

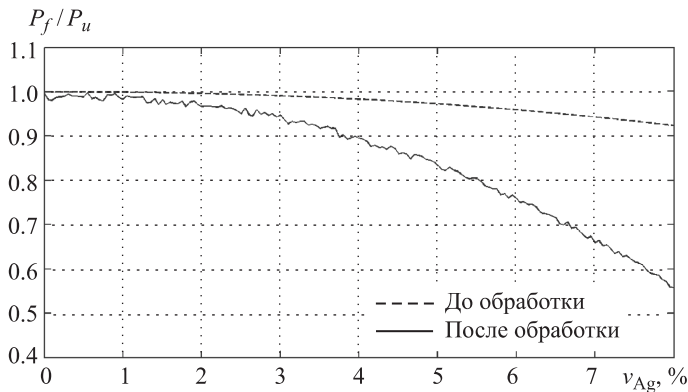


Рис. 5. Изменение относительной проницаемости полиуретанового композита в зависимости от массовой доли наполнителя Ag в дисперсии до и после ВЧ-плазменной обработки

Выводы

В результате математического моделирования установлена степень влияния плазменной обработки при пониженном давлении на проницаемость полиуретанового нанокompозита, наполнителем в котором являются наночастицы серебра. Передача кинетической энергии ионов Ag^+ звеньям полимерной цепи приводит к уменьшению диаметров пор, модификации структуры межфазной границы. В результате это приводит к уменьшению проницаемости наполненного полиуретана в несколько раз, что делает материал надежным при использовании в изготовлении продукции с газо- и водоизоляционными элементами. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-01-00755) и компании British Petroleum Russia.

Список литературы

1. Гофман И.В., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э. и др. // Физика твердого тела. 2010. **52**, № 3. С. 564.

2. Chen Xuehua, Li Chunzhong, Xu Shoufang et al. // China Particuology. 2006. **4**, N 1. P. 25.
 3. Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Машляковский Л.Н. и др. // Лакокрас. мат-лы и их применение. 2012. № 1–2. С. 76, 78.
 4. Евстафьев О.И., Копысов С.П. // Хим. физ. и мезоскопия. 2008. **10**, № 1. С. 25.
 5. Viesca J.L., Hernandez Battez A., Gonzalez R. et al. // Tribol. Int. 2011. **44**, N 7–8. P. 829.
 6. Chen X., Yoon K., Burger C. et al. // Macromolecules. 2005. **38**, N 9. P. 3883.
 7. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А. и др. // Журн. прикл. хим. 2007. **80**, № 12. С. 2064.
 8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Тарасов Д.Г. // Вопр. атомной науки и техники. 2010. № 1. С. 129.
 9. Mizéau E., Johari G.P. // Chem. Phys. 1990. **149**, N 1–2. P. 173.
 10. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.
 11. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987.
 12. Nielsen L.E. // J. Macromol. Sci. 1967. **1**, N 5. P. 929.
 13. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Бородаев И.А., Шемахин А.Ю. // Успехи прикл. физ. 2013. № 3. С. 291.
 14. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашипов Н.Ф. Высоко-частотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. Казань, 2000.
 15. Абдуллин И.Ш., Вознесенский Э.Ф., Желтухин В.С., Красина И.В. Моделирование наноструктуры кожевенного материала на стадиях производства и при ВЧЕ-плазменной обработке. Казань, 2009.
 16. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р., Шаехов М.Ф. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. Казань, 2007.
 17. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В., Сагбиев И.Р. // Материаловедение. 2007. № 9. С. 52.
 18. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 88.
 19. Митчнер М., Кругер Ч. Частично ионизованные газы. М., 1976.
 20. Шейкин Е.Г. // Журн. техн. физ. 1999. **69**, № 2. С. 93.
 21. Калинин А.И., Стрельницкий В.Е. // Вопр. атомной науки и техники. 2005. № 5. С. 159.
 22. Рыбкин В.В. // Соросовский обр. журн. 2000. **6**, № 3. С. 58.

The influence of RF plasma treatment at low pressure on the permeability of a polyurethane nanocomposite

I. Sh. Abdullin¹, V. S. Zheltukhin², I. A. Borodaev^{2,a}, E. V. Strebkov², A. A. Khubatkhusin¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan 420015, Republic of Tatarstan, Russia.

²Kazan Federal University, Kazan 420008, Republic of Tatarstan, Russia.

E-mail: ^aigor-borodaev@yandex.ru.

The statistical model of treatment of a polyurethane nanocomposite by low-energy ionic streams in RF plasma at pressure in the range 13.3–133 Pa is developed. The dependence of the permeability of a filled nanocomposite on the filler mass fraction, both before and after RF plasma treatment, is theoretically investigated.

Keywords: radio-frequency plasma, simulation, Monte Carlo method, nanocomposite, polyurethane permeability. PACS: 52.40.Hf.

Received 3 October 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2014).

Сведения об авторах

- Абдуллин Ильдар Шаукатович — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (843) 231-41-09, e-mail: abdullin_i@kstu.ru.
- Желтухин Виктор Семенович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (843) 233-78-00, e-mail: vzheltukhin@gmail.com.
- Бородаев Игорь Андреевич — студент; тел.: (843) 233-78-00, e-mail: igor-borodaev@yandex.ru.
- Стребков Евгений Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (843) 233-78-00.
- Хубатхусин Альберт Анасович — канд. техн. наук, доцент; e-mail: al_kstu@mail.ru.