МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ)

**Кафедра** ПНТВМ

**Направление** 28.03.02 Наноинженерия

**Профиль** Органические и неорганические наноматериалы

**Группа** 432M3

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Уровень образования Магистр

(бакалавр, специалист, мастер)

Вид ВКР: исследовательский

(проектный, исследовательский, комбинированный)

Тема: “Молекулярно-динамическая модель высокочастотной плазменной обработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена”

Зав. кафедрой (Э. Ф. Вознесенский)

Нормоконтролер (В. С. Желтухин)

Руководитель (В. С. Желтухин)

Студент (Д. Николсон)

Казань, 2024 г.

**КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра ПНТВМ «УТВЕРЖДАЮ»

Направление 28.03.02 Зав.кафедрой

Специальность Наноинженерия « » 20 г.

Группа 432M3

**З А Д А Н И Е**

На выпускную квалификационную работу студента Николсон Даниила

Тема: “Молекулярно-динамическая модель высокочастотной плазменной обработки СВМПЭ”

Срок представления работы к защите «29» июня 2024 г.

Цель, задачи и исходные данные работы:

Цель: создание модели взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с СВМПЭ и исследование с её помощью влияние энергии ионов на структуру кристаллита СВМПЭ.

Задание по разделам работы: 1) Обзор литературных источников. 2) Разработка модели взаимодействия ионов аргона с СВМПЭ. 3) Результаты полученные в ходе работы модели.

Исходные данные: результаты исследований ВЧ плазменной обработки СВМПЭ, литературные источники

Дата выдачи задания: « » мая 2024 г.

Руководитель (В. С. Желтухин)

Задание принял к исполнению (Д. Николсон)

ЛИСТ НОРМОКОНТРОЛЕРА

1. Лист является обязательным приложением к пояснительной записке дипломного (курсового) проекта.
2. Нормоконтролер имеет право возвращать документацию без рассмотрения в случаях:
   * нарушения установленной комплектности;
   * отсутствия обязательных подписей;
   * нечеткого выполнения текстового и графического материала.
3. Устранение ошибок, указанных нормоконтролером, обязательно.

П Е Р Е Ч Е Н Ь

замечаний и предложений нормоконтролера по дипломному (курсовому) проекту, студента

432M3 Николсона Даниила

(группа, инициалы, фамилия)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Лист (страница) | Условное обозначение (код ошибок) | Содержание замечаний и предложений со ссылкой на нормативный документ, стандарт или типовую документацию |
|  |  |  |

« »

Нормоконтролер Желтухин В. С.

(фамилия, инициалы)

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа, 6 страниц, 18 рисунков, 4 графика, 62 источника.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПЛАЗМА, МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ПОТЕНЦИАЛ ЛЕННАРД-ДЖОНСА, СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТЕЛЕН ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ LAMMPS.

Разработана молекулярно-динамическую модель ионной бомбардировки атомом Ar поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Получены данные в результате работы модели и проведен анализ полученных данных, построены графики температуры, потенциальной энергии и давления системы. Визуализированы данные в программе OVITO и выделены необходимые атомы для лучшей визуализации процесса. В результате расчетов получены данные, по которым выявлены распыленные атомы

СОДЕРЖАНИЕ

[ВВЕДЕНИЕ 6](#_Toc105496213)

[Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР 7](#_Toc105496214)

[1.1 Потенциалы для моделирования 7](#_Toc105496215)

[1.2 Молекулярно-динамические модели полиэтилена 7](#_Toc105496216)

[1.3 Метод объединенного атома для моделирования алкильных ветвей 13](#_Toc105496217)

[1.4 Потенциал Леннарда-Джонса 16](#_Toc105496218)

[1.5 Крупнозернистая модель полиэтилена 18](#_Toc105496219)

[Глава 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ 23](#_Toc105496220)

[2.1 Применение полимеров в технике 23](#_Toc105496221)

[2.2 ВЧ-плазменная модификация СВМПЭ 27](#_Toc105496222)

[2.3 Hаномеханические свойства полимеров 31](#_Toc105496223)

[2.4 Основы молекулярного моделирования 34](#_Toc105496224)

[2.5 Моделирование молекулярной динамики для исследования текучести аморфного полиэтилена (ПЭ) 37](#_Toc105496225)

[2.6 Выводы. 40](#_Toc105496226)

[Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЧ-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ СВМПЭ 41](#_Toc105496227)

[3.1 Программа молекулярной динамики в LAMMPS 41](#_Toc105496228)

[3.2 Результаты расчета 45](#_Toc105496229)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 61](#_Toc105496230)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 62](#_Toc105496231)

# ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная динамика является крайне полезным инструментом расчета равновесных и динамических свойств классических систем многих тел. За последние пятнадцать лет, благодаря быстрому развитию компьютеров, полимерные системы стали предметом интенсивного изучения с помощью моделирования. В основе молекулярной динамики лежит решение классических уравнений движения, которые интегрируются численно, чтобы получить информацию о положениях и скоростях атомов в системе.

Что касается полимеров как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напиленным слоям металлов и т.п. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования.

Экологически чистые современные плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения и т. п. Следует также отметить, что уже с середины 80-х годов во многих промышленно развитых странах широко производится необходимое вакуумное оборудование, созданное специально для реализации плазмохимических процессов.

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100Ао до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.) Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные и т.п.). В случае применения аммиака или его смесей с водородом на поверхности возникают азотсодержащие группы (амино–, амидо–, имидо–, имино– и т.п.). Воздействие разряда в атмосфере инертных газов приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы.

Процессы плазмохимической модификации полимеров осуществляют с использованием низкотемпературной плазмы, т.е. температура рабочего газа составляет примерно 300К [1,2]. Используют низкочастотные разряды (частота от 50Гц), высокочастотные разряды (в основном,13,56МГц) и СВЧ–разряды (обычно 2,45ГГц), а также разряд постоянного тока.

Для неравновесной плазмы тлеющего разряда пониженного давления характерными являются следующие параметры [1,2]:

температура молекул Тм ~ 300К,

температура электронов Те > > Тм и Те=1–10 эВ,

температура ионов Ти=300 –1000К.

Активными в процессе модификации компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение.

Приведенные выше значения энергий активных частиц свидетельствуют о том, что они воздействуют только на поверхность и тонкий поверхностный слой полимера [3]. Исключение может составлять лишь ВУФ-излучение плазмы, глубина проникновения которого определяется особенностями его поглощения в зависимости от структуры модифицируемого полимера [4,5].

# Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Потенциалы для моделирования

В молекулярно-динамическом (МД) моделировании одним из важных параметров является выбор потенциалов, соответствующих моделируемому материалу. Для моделирования систем часто используют эмпирические межатомные потенциалы парных взаимодействий частиц(т.е. потенциалов Леннарда-Джонса и Морзе). Однако парные потенциалы неприменимы к сильно связанным валентным системам. Данный потенциалы моделируют динамику разрыва и образования связей, они не дают реалистичного описания распределения заряда между атомами.

Потенциалы силовых полей, например, потенциал Крамера и Сатена (BKS), [6] и расширенный потенциал Стиллинджера-Вебера (SW) [7]. Эти потенциалы хорошо работают для объемных систем и не включают перераспределение заряда. Таким образом, чтобы учесть динамические изменения в перераспределении заряда в системах, для моделирования межатомного потенциала можно выбрать потенциалы второго поколения, например Charge-Optimized Many Body (COMB10) [8].

## 1.2 Молекулярно-динамические модели полиэтилена

Классическое моделирование применимо для изучения влияния различных типов силовых полей на поведение напряжения-деформации и текучести в полукристаллическом пластинчатом сложенном линейном полиэтилене. Моделирования текучести и растяжения в режиме разделения ламелей были использованы, в частности, все-атомный оптимизированный потенциал для моделирования жидкости (OPLS-AA) и крупнозернистые силовые поля для объединенных атомов (UA) [9]. Несмотря на то, что рассматриваемые способы моделирования и топология структур идентичны для обоих подходов, результаты показывают, что они предсказывают сильно различное поведение напряжения-деформации и текучести.

При моделировании OPLS-AA [9] присутствует образование кавитации, и небольшое проскальзывание цепей для переориентации кристалла таким образом, что цепи выравниваются в направлении растяжения.

Зависимость от силового поля является основой в отсутствии явного отталкивания C-H и H-H в подходе UA, что приводит к неполной оценке идеального, максимально разрешенного напряжения сдвига.

В методе OPLS-AA в механизм разрушения напоминают механизмы пластинчатого разделения и аналогичен ламеллярному разделению, а рассчитанное значение максимально допустимого напряжения сдвига хорошо согласуется с предсказаниями теории функционала плотности. Наблюдаемые расхождения между двумя подходами к моделированию можно объяснить различными ожидаемыми скоростями активации механизма, которые представлены различными энергетическими барьерами и барьерами напряжения сдвига для скольжения цепи в различных моделях.

Микроструктура линейного полиэтилена высокой плотности (ПЭ) состоит в основном из аморфных слоев различной толщины, уложенных в чередующейся последовательности, и полукристаллических сферулитов с кристаллическими ламелями. Кристаллы ламелей обычно имеют ромбовидную форму с цепочками, структурированными в соответствии с орторомбической элементарной ячейкой, когда они не находятся под напряжением.

Полимер удерживается вместе запутанными сегментами и мостиками-молекулами, которые простираются от одной кристаллической стопки через аморфную часть к соседнему кристаллу и, возможно, даже дальше. Плотность полимера и молекулярная структура зависят от технологии производства и времени процесса. Толщина кристаллических ламелей обычно лежит в диапазоне 3–25 нм, в то время как поперечные размеры могут достигать 50 мкм [9].

Растяжение полукристаллических полимеров характеризуется взаимодействием сложных и сильно различающихся механизмов пластической деформации в кристаллической и аморфной частях полимера. Обычно аморфные части ведут себя вязко и могут выдерживать значительные деформации до разрыва, тогда как кристаллические части менее вязкие и пластические деформации ограничены преимущественными кристаллографическими ориентациями. В частности, кристаллические части ПЭ разрушаются в основном по трем механизмам: скольжение [9], двойникование и мартенситное превращение, из которых наиболее часто наблюдается первый. Следовательно, в зависимости от степени кристалличности материала могут быть получены совершенно разные механические свойства, что затрудняет общее предсказание механического отклика.

Чтобы получить представление о сложном поведении полукристаллических полимеров, моделирование является полезным инструментом численного моделирования, который широко использовался в литературе. Большинство моделей основаны на упрощенных и крупнозернистых взаимодействияx, таких как модель взаимодействия объединенных атомов (UА). Использование таких упрощенных моделей взаимодействия очень выгодно с численной точки зрения в основном по трем причинам:

а) число степеней свободы уменьшается;

б) явные модели взаимодействия проще;

в) используемый шаг по времени может быть больше, чем для все-атомных (или явных) подходов.

Рутледж и соавторы опубликовали серию работ, посвященных молекулярно-динамическому (МД) моделированию текучести ПЭ и других полукристаллических полимеров, таких как полиуретан и полиэфир [10]. Эти исследования показали, что существует зависимость от скорости деформации, которая диктует наблюдаемое поведение напряжения-деформации и механизмы текучести. При высокой скорости деформации преобладает кавитация в аморфных областях, тогда как при более низких скоростях деформации происходят повторяющиеся события плавления, сопровождающиеся переносом цепей из кристаллической области в аморфную, что приводит к сильно осциллирующему поведению напряжения и деформации.

Кроме того, было описано, что кавитации благоприятствуют более толстые кристаллические ламели, что согласуется с экспериментальными результатами [11]. В дополнение к этим результатам было показано, что пластическое тонкое скольжение происходит на относительно ранних стадиях деформирования в кристаллических областях, что проявляется в реориентации кристаллов таким образом, что первоначально наклоненные цепи выравниваются в направлении растяжения. За этим следует дополнительное скольжение цепей, в результате чего изначально прямая кристаллическо-аморфная граница раздела становится волнистой. Эти результаты частично согласуются с результатами полно-атомного моделирования [10], где было установлено, что образование кавитации в аморфной области является доминирующим. Однако, в отличие от моделирования UA, не было получено никаких сообщений о раннем начале скольжения цепи в кристаллических областях.

Кажущееся несоответствие поведения выхода кристаллических области для UA моделей послужило стимулом для проведения сравнительного анализа, в котором обобщенные ландшафты энергии разрыва укладки или γ-поверхности были сопоставлены с результатами, полученными при моделировании по теории функционала плотности (DFT). Результаты показали, что барьеры энергии активации (или энергии нестабильных дефектов укладки), связанные со скольжением цепи, были значительно недооценены подходом UA, в то время как полно-атомный подход воспроизводил достаточно точные данные. Объяснение способности все-атомного подхода предсказывать γ-поверхность заключается в явном отталкивании H-H и C-H, из которых особенно первое является важным для описания обобщенной энергии разрыва укладки. Таким образом, поскольку подход UA опирается на крупнозернистую динамику частиц, в которой отсутствует явное H-H отталкивание, недооцененные энергии активации для скольжения, вероятно, неизбежны.

Среди всех синтетических полимерных материалов полиэтилен (ПЭ) один из самых удобных материалов для моделирования. Преимуществом этого полимера является простота его химической структуры, а также обширный набор экспериментальных данных, доступных для подтверждения результатов моделирования.

Большинство симуляций молекулярной динамики (МД) могут быть выполнены с помощью пакета GROMACS, установленного на станциях Graphical Processor Units (GPU).

Обсуждаемые выше моменты становятся важными, когда сравниваются экспериментальные наблюдения в ПЭ с помощью методов компьютерного моделирования.

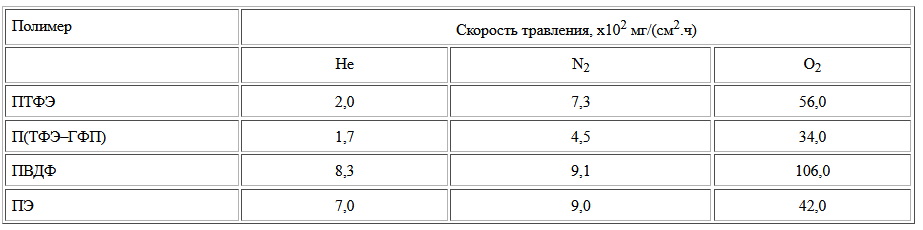
## 1.3 Основные физико-химические процессы, протекающие при действии плазмы на полимерные материалы

При модификации в плазме может происходить множество физических и химических реакций, тип которых в основном зависит от структуры и состава обрабатываемого полимера, а также от состава газовой фазы разряда. Во-первых, травление поверхности, при котором уменьшается объем полимера и образуются летучие продукты деструкции. Например, метод травления часто используется в микроэлектронике как для очистки поверхности полимерных слоев, так и для получения необходимой конфигурации (глубокое травление с использованием маски). Во-вторых, это окисление поверхностного слоя полимера в воздухе и кислородной плазме, которое наблюдается в очень широком спектре полимерных материалов и приводит к гидрофильности, поскольку образуются полярные кислородсодержащие группы, резко изменяющие энергетические характеристики поверхности. Помимо разрыва связей в уникальной структуре полимера, добавление в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, атомов N и F) также может приводить к появлению полярных групп при воздействии плазмы.

Для многих полимерных материалов разрядка в среде воздуха и инертных газов может привести к сши поверхностного слоя, изменяя диффузионные свойства материала. Наконец, с помощью плазмы можно прививать очень тонкие слои полимеров с различными химическими свойствами, радикально изменяя свойства поверхности материала подложки. Прививку можно проводить не только непосредственно в плазме, но и сначала активируя поверхность плазмой, а затем применяя обычные методы полимеризации, например, в растворе.

Для многих полимерных материалов разрядка в среде воздуха и инертных газов может привести к сшивке поверхностного слоя, изменяя диффузионные свойства материала. [7]. Наконец, с помощью плазмы можно прививать очень тонкие слои полимеров с различными химическими свойствами, радикально изменяя свойства поверхности материала подложки. Прививку можно проводить не только непосредственно в плазме, но и сначала активируя поверхность плазмой, а затем применяя обычные методы полимеризации, например, в растворе. [8]. В табл. 1 видно, что наибольшая скорость травления наблюдается для O2 (в этом случае процесс инициируется атомарным кислородом и происходит активированная окислительная деструкция), а среди полимеров – для ПВДФ, содержащего двойные связи.

Таблица 1. Скорости травления некоторых полимеров в плазме  
 He, N2 и O2 [8]



ПТФЭ – политетрафторэтилен, П(ТФЭ–ГФП) – сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, ПВДФ – поливинилиденфторид, ПЭ – полиэтилен

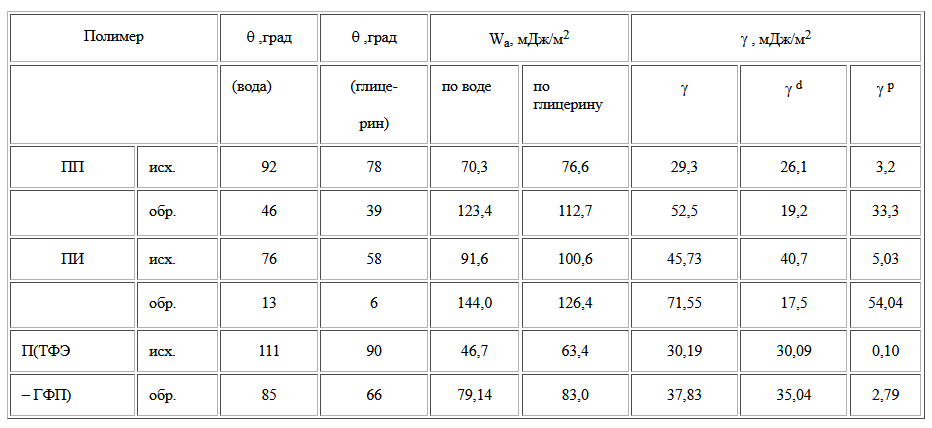
Следует отметить, что методы травления и распыления полимеров с использованием плазмы могут применяться и для вакуумного осаждения полимерных покрытий [7].

## 1.4 Изменение контактных свойств поверхности полимеров

Одним из важных в практическом отношении результатом воздействия низкотемпературной плазмы на поверхность полимерных материалов (особенно выпускаемые в промышленном масштабе) является изменение их адгезионных характеристик [9,10]. Под воздействием плазмы поверхность полимера может становиться как более гидрофильной, так и более гидрофобной.

Экспериментальным критерием характера поверхности является величина краевого угла смачивания (q), измеряемая гониометрическим методом для ряда жидкостей (полярных и неполярных). На основании значений q для двух жидкостей (одной полярной и одной неполярной) можно рассчитать работу адгезии (Wа), а также величину поверхностной энергии (g), включая ее полярный (g p) и дисперсионный (g d) компоненты [11,12]. В табл.2 приведены результаты таких расчетов для некоторых полимеров. Видно, что обработка в разряде приводит как к увеличению Wа и g, так и, в основном, к существенному росту g p.

Таблица 2. Краевые углы смачивания, работа адгезии (Wа) и поверхностная энергия (g) для некоторых полимеров, модифицированных в плазме тлеющего НЧ-разряда в атмосфере воздуха [6]



ПП – полипропилен, ПИ – полиимид

Характеристики газовой фазы и параметры плазменной обработки влияют на значения краевого угла смачивания при модифицировании полимеров. Например, воздействие разряда в атмосфере воздуха, кислорода, азота или аммиака приводит к изменению поверхности ПП с гидрофобной на гидрофильную; с другой стороны, гидрофобность поверхности полисульфона (ПСУ) может быть значительно увеличена путем плазменной прививки тетрафторэтилена (ТФЭ), перфторпропана, октафторциклобутана и других перфторированных соединений. При воздействии воздушной плазмы на ПЭ, например, увеличение давления газовой фазы, тока разряда и периода обработки приводит к снижению q. Еще одним отличительным аспектом процесса является то, что основные изменения в гидрофильности обычно происходят в течение первых 30–120 секунд воздействия.

С точки зрения практического применения модифицированных полимеров очень важно сохранять гидрофильность в течение долгого времени. Стабильная гидрофилизация может быть достигнута с помощью плазмохимической обработки. Например, гидрофильная поверхность ПП (q < 600) сохраняется в течение 30 дней, в то время как поверхность ПИ сохраняет свою гидрофильность (q < 500) в течение целого года. В первые 10 дней хранения q увеличивается в наибольшей степени, после чего темпы этого процесса резко снижаются.

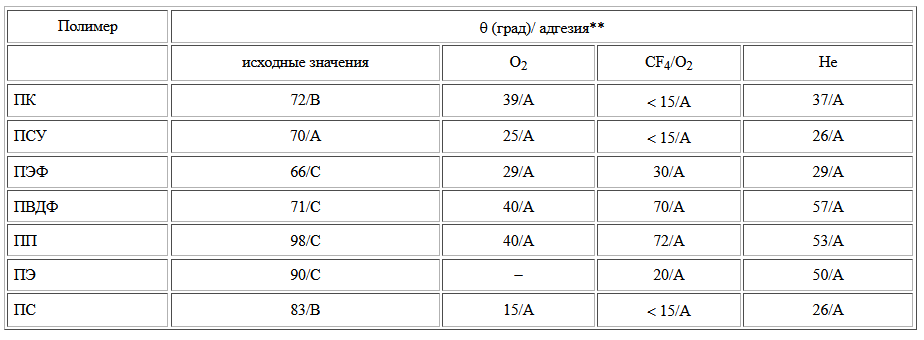
Воздействие плазмы, приводящее к гидрофилизации и высокой степени очистки поверхности, позволяет существенно улучшить адгезионные свойства полимерных материалов [6,9,10]. С точки зрения практического применения полимеров это очень важно, так как позволяет создавать высокотемпературную электроизоляцию для металлических проводов и кабелей, обеспечивать физико-механические и другие свойства композиционных материалов за счет высокой адгезии полимерных наполнителей к связующему, а также склеивать поверхности различного типа с помощью клеев и клеевых композиций.

Особое значение имеет модификация полимеров в плазме для процессов их металлизации – нанесения тонких металлических покрытий различными методами [13,14] (вакуумным термо– и магнетронным напылением, осаждением при разложении металлорганических соединений и т.д.).

В табл.3 приведены данные для некоторых полимеров по адгезии тонких слоев напыленного методом вакуумного термораспыления Al до и после обработки в плазме в атмосфере He, O2 и смеси O2/CF4 [6]. Воздействие плазмы для всех полимеров приводит к значительному улучшению адгезии и уменьшению краевых углов смачивания.

Если на поверхность полимера с помощью плазмы нанести полимерное покрытие, обладающее сильной адгезией к поверхности исходного материала и хорошими контактными свойствами с клеями, клеевыми составами и т.д., то адгезионные свойства полимера могут быть значительно улучшены. Такая процедура неизменно включает в себя начальную фазу плазменной активации поверхности, а само покрытие может быть получено с помощью традиционных технологий производства полимеров, таких как полимеризация в растворе, или с помощью плазменной полимеризации. [1,6]. Для полимеризации в плазме можно использовать практически любые органические и металлоорганические вещества, образующие гидрофильные покрытия; многократное связывание не требуется (например, углеводороды, спирты, кетоны, сложные эфиры, органические кислоты, силаны и т.д.). Традиционные методы осаждения полимеров на активируемые плазмой поверхности предполагают использование мономеров с виниловыми связями, таких как винилацетат (VA), метилметакрилат (MMA), акрилонитрил (AN), акриловая кислота (AA) и метакриловая кислота (MAA), этилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат и так далее.

Таблица 3. Угол смачивания (q) по воде и адгезия для ряда промышленных полимерных пленок\*, обработанных в плазме [6]



ПК – поликарбонат, ПЭФ – полиэфир, ПС – полистирол

адгезия определена методом отрыва напыленного слоя алюминия с помощью специальной липкой ленты Scotch 810 : А – очень хорошая, В – хорошая, С – средняя

До недавнего времени считалось, что воздействие плазмы на полимеры ограничивается изменением их поверхностных характеристик. На объемные свойства полимерных материалов не влияют структурные и химические изменения, которые наблюдаются на поверхности и в тонком слое вблизи нее. Тем не менее, хорошо известно, что УФ-излучение плазмы может глубоко проникать в полимеры, при этом структура и состав материала оказывают большое влияние на то, насколько далеко излучение может проникнуть и поглотиться. [4,5].

В конце 90-х годов было установлено, что при действии плазмы на ПП одновременно с поверхностной модификацией существенные изменения могут происходить и в его структуре, затрагивая весь объем полимера в целом [15,16]. Методами рентгеноструктурного анализа, ИК–спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии для "закаленного" ПП под действием ВЧ–разряда был обнаружен переход из аморфной фазы в "смектическую", а из "смектической"– в a –кристаллическую [15]. Для образцов изотактического ПП, полученных на гомогенной каталитической системе rac-Et(Ind)2ZrCl2–метилалюмоксан и модифицированных в НЧ–разряде, методом рентгеноструктурного анализа был обнаружен переход из g –кристаллической формы в a –кристаллическую [16]. Одновременно наблюдалось повышение температуры плавления, увеличение доли изотактических пентад [mmmm], повышение параметров стереорегулярности, увеличение молекулярной массы и уменьшение растворимости у модифицированных образцов ПП. Было сделано предположение, что ответственным за изменения структуры ПП в объеме является коротковолновое вакуумное УФ–излучение плазмы.

## 1.5 Методы исследования изменений поверхностного слоя полимеров под действием плазмы

Основными методами изучения травления полимерных материалов в плазме являются: измерение скорости убыли массы (весовой и пьезокварцевый методы) и скорости выделения газообразных продуктов (масс-спектрометрия) [2,6,7]. Они описывают скорость процесса травления, а метод масс-спектрометрии позволяет получить представление о качественном и количественном составе газообразных продуктов (большую часть их массы составляют CO2, CO, H2 и H2O). ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA) и электронная микроскопия используются для сбора информации о структуре и составе поверхностного слоя полимера. С помощью ИК-спектроскопии с многократным нарушенным полным внутренним отражением (MNPIR) можно получить информацию о химической структуре (группы, связи) поверхностного и приповерхностного слоя как до, так и после травления. Метод ЭСХА дает информацию об элементном составе и химической структуре (группы) полимера, а с помощью метода электронной микроскопии можно фиксировать изменения надмолекулярной структуры полимерного материала.

Одним из наиболее информативных методов исследования состава и структуры полимеров в процессе плазмохимической модификации является метод ИК–спектроскопии МНПВО [17], поскольку он позволяет изучать химическую природу материала в тонком слое (до нескольких мкм). Рабочими элементами приставки МНПВО служат кристаллы KRS–5, халькогенидное стекло, монокристаллы Si и Ge , обеспечивающие не менее 25 исходных отражений анализирующего луча при углах падения 30–60° . Использование современных приборов – ИК–Фурье–спектрометров (например, Bruker IFS66 FTIR, Nicolet Impact 400 IRF) позволяет не только получить высокое разрешение полос поглощения, но и фиксировать профили концентраций определенных структур на глубину до 10нм. Метод позволяет документировать водородное отщепление и сшивку в поверхностном слое, прививать тонкий слой на поверхность, определять образование функциональных групп различной химической природы или изменение их количества (например, кислородных, азотных и фторсодержащих структур) [18]. Для отнесения полос поглощения используют ряд монографий [17,19,20].

Не менее важные данные по составу и структуре модифицированных пленок могут быть получены с помощью метода ЭСХА [21]. Он позволяет не только иметь информацию о химическом составе очень тонкого поверхностного слоя полимера (20–100А° ), но и путем послойного травления в условиях высокого вакуума получать данные об изменении состава и структуры материала по его толщине, т.е. определять глубину обработки в плазме [1,6]. С помощью современных спектрометров ЭСХА (например, Shimadzu-ESCA-750, Perkin Elmer-5300-PHI, Ulvac-Phi 5300) можно проводить элементный анализ C, N, O, Si, F, H, Cl, S и др. Спектры (например, C1s, O1s, N1s, Si2p и т.д.) рассчитываются с использованием Гауссовых функций по нелинейной схеме наименьших квадратов. Элементная единица полимера может быть использована для расчета изменения элементного состава на основе полученных данных. Следует отметить, что метод способен определять типы других функциональных групп (таких, как сульфогруппы, азот- и фторсодержащие группы и другие), а также степень окисления поверхности и типы образовавшихся кислородсодержащих групп. Он также может определить потерю ароматичности из-за насыщения или разрыва ароматического кольца. [15, 16].

Метод электронной микроскопии (ЭМ), который широко используется для установления надмолекулярной структуры полимеров [22], позволяет получать важные результаты при исследовании тонких полимерных слоев, наносимых на поверхности плазмохимической полимеризацией [15]. Плазмохимическое осаждение полимерного слоя на подложку с другим химическим составом, например прививка кремнийорганического полимера на поверхность пористого полипропилена или винилимидазольного полимера на Kapton HR, может быть проверено с помощью электронной микроскопии. Этот процесс также позволяет точно настроить включение полимера в виде порошка в предполагаемую структуру покрытия. В некоторых случаях этот порошок образуется в газовой фазе плазмы и оседает в пленке, сильно снижая ее однородность, диэлектрические и электрофизические характеристики - свойства, крайне важные для применения пленок в микроэлектронике. Кроме того, ЭМ позволяет регистрировать изменения надмолекулярной структуры и профиля шероховатости полимеров во время травлении в плазме.

Для изучения процессов, происходящих в плазме, используется также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)[23]. Хорошо известно [1], что полимеры, полученные в плазме, содержат значительную концентрацию долгоживущих, захваченных свободных радикалов, в основном алкильного ряда. Это характерно для рекомбинационного механизма, который является основным механизмом плазмохимической полимеризации, при котором образование и гибель радикалов происходят одновременно и независимо друг от друга. Эти радикалы имеют синглетный ЭПР-спектр, который не зависит от состава исходного материала и имеет g-фактор, сравнимый с коэффициентом свободного электрона. Методом ЭПР определяются не только радикалы, сконцентрированные на поверхности и активные в контактных качествах; улавливаются все радикалы, присутствующие в объеме образца. Это обязательно нужно учитывать при использовании данного метода для изучения процесса плазмохимической модификации полимеров.

С помощью метода ЭПР была получена информация о механизме образования гидрофильных групп на поверхности гидрофобных полимеров (ПП, ПЭ, ПС, полиэтилентерефталат – ПЭТФ, полиэтилентерефталамид) при их модификации в разряде инертных газов (Ar, He) [15]. Было установлено образование свободных радикалов, которые при выносе образцов на воздух или в атмосферу кислорода окисляются и превращаются в гидрофильные кислородсодержащие группы различной химической природы. Высокая концентрация свободных радикалов была найдена при активации поверхности ПП, ПЭ и ПЭТ в плазме инертных газов, N2 , O2, воздуха и их смесей [16]. На активированной таким образом поверхности традиционным методом (из раствора) проводили полимеризацию и прививали гидрофильные покрытия из АК, аллиламина (АА), ММА, этиленгликольметакрилата (ЭГМА), N–винилпиролидона (ВП), глицидилметакрилата.

Следует отметить, что появились исследования, в которых проводят определение концентрации радикалов на поверхности путем их титрования дифенилпикрилгидразином [16].

В последнее время для исследования процессов модификации полимеров в плазме стали применять несколько методов, которые ранее не использовались. Эти методы включают использование ядерного магнитного резонанса (13C ЯМР), рентгеноструктурный анализ и метод динамического конденсатора для измерения поверхностного заряда.

Метод ЯМР 13C был применен при исследовании фазовых превращений в объеме ПП, происходящих при действии плазмы [15,16]. С помощью ЯМР 13C в твердой фазе было показано [15], что под действием ВЧ–разряда (13,56МГц) в атмосфере N2 на "закаленный" ПП происходит фазовый переход, который соответствует превращению "смектической" фазы в a –кристал-лическую. Этот результат был подтвержден рентгеноструктурными исследованиями и изучением степени кристалличности по данным ИК–спектроскопии.

Метод ЯМР 13C в растворе C2D2Cl2 был использован при исследованиях фазовых превращений в образцах изотактического ПП, модифицированного в тлеющем НЧ–разряде (50Гц) в атмосфере N2 [16]. Было найдено, что ПП во всем объеме становился более стерео– и региорегулярным, т.к. доля изотактических пентад [mmmm] увеличивалась с 0,828 до 0,895, а инверсии полностью исчезали. Переход из g -кристаллической в a -кристаллическую фазу был установлен методом рентгеноструктурного анализа по изменению рефлексов 2q =20° (g –фаза) и 2q =18,3° (a –фаза): если исходный ПП содержал 40–60% g –фазы, то модифицированный практически полностью состоял из a –фазы.

Поверхностный потенциал и количество зарядов на поверхности полимера можно определить с помощью метода динамического конденсатора [24, 25]. Используя эту методику для исследования плазмохимической модификации ПИ в тлеющем разряде, описано, как под действием разряда в поверхностных слоях полимера возникают как положительные, так и отрицательные зарядовые состояния и как эти состояния способствуют повышению гидрофильности полимера [15,16,26].

## 1.6 Физико-химические основы плазмохимической модификации

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных, в основном описывающих изменение характеристик и состава полимерных поверхностей, подвергающихся плазменному воздействию. Тем не менее существуют феноменологические теории о механизме этого процесса в самом общем виде. Такая ситуация обусловлена сложностью двух связанных с процессом объектов: полимерных материалов и низкотемпературной плазмы.

Как уже отмечалось ранее, активными элементами в процессе модификации поверхности полимерных материалов в низкотемпературной плазме могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также УФ-излучение. Характерные значения энергий частиц свидетельствуют о поверхностном характере их воздействия [1-3,6,9,27], за исключением ВУФ-излучения, глубина поглощения которого в значительной степени зависит от структуры полимера [4,5].

Под воздействием такого разнообразия активных частиц на поверхности полимеров наблюдается множество процессов, которые практически невозможно разделить на последовательные стадии. К ним относятся травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивка, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка тонких пленок различной химической природы к модифицируемой в плазме поверхности и т.д. Вышеперечисленные направления обычно сосуществуют одновременно в процессе многоканального плазмохимического модифицирования, что приводит к единому результату - изменению структуры и характеристик поверхности полимерного материала.

Размещение образца в определенной зоне (у электродов, в катодной капле, в послесвечении и т.д.) и частота разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) оказывают существенное влияние на вклад различных активных частиц плазмы.

Тип газа, используемого для получения плазмы, имеет решающее значение; в плазмохимии этот тип плазмы отличается от неполимерообразующей плазмы синтезом в ней полимеров [1]. H2, N2, NH3, O2 и воздух - инертные газы, которые не образуют полимеров в плазме; тем не менее, они изменяют поверхность изменяемого материала, образуя полярные группы (для N2, NH3, O2 и воздуха), что изменяет состав полимера. "Мономеры", которые образуют полимеры путем введения химических структур в плазму. Эти газы создают макромолекулы, причем не обязательно, чтобы "мономер" имел ненасыщенные связи (например, CF4, C6H6, насыщенные углеводороды и т. д.).

Первичные действия в полимере, модифицированном в плазме, приводят к разрыву химических связей и образованию свободных радикалов, в том числе долгоживущих. Затем эти радикалы подвергаются рекомбинации и химическим превращениям, в том числе окислительным, таким как сшивка и деструкция, образование ненасыщенных связей, образование полярных групп и т.д. Поскольку модифицированные полимеры используются и хранятся в окружающей среде, а образцы для исследований обычно выбрасываются в атмосферу, окислительные реакции практически всегда присутствуют при модификации в плазме.

Осаждение полимера в плазме является рекомбинационным процессом [1], в котором образование и гибель свободных радикалов не являются последовательными и зависящими друг от друга (как при цепном механизме) стадиями. Это объясняет и возможность использования для плазмохимического метода осаждения пленок практически любых органических и элементорганических соединений. Более того, нерегулярный и вероятностный характер структуры образующихся в плазме полимеров приводит к тому, что для осаждения гидрофильных покрытий из соединений с двойной связью часто применяют традиционные методы полимеризации с предварительной активацией поверхности исходного материала в плазме (создание поверхностных радикалов, по которым затем идет обычный цепной процесс прививки).

Тем не менее, применению этой процедуры в определенных технологиях не мешает недостаточное понимание механизма плазмохимической модификации полимеров. В процессе их разработки тщательно выясняется тип выбранного разряда и идеальные условия, при которых он действует, чтобы получить требуемые свойства модифицируемого полимера. При переходе от лабораторных исследований к промышленному процессу эти статистические данные уточняются и рассчитываются в соответствии с конкретными единицами измерения.

# Глава 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

## 2.1 Применение полимеров в технике

Полимеры и полимерные матричные композиты (ПМК) находят широкое применение в аэрокосмической, автомобильной, военной отраслях. Срок службы от 10 до 50 лет необходим для ПМК в связи с их растущим использованием, особенно для авиационных конструкций, которые неизменно подвергаются циклическим нагрузкам в течение всего срока службы. Из-за сложной внутренней структуры и условий нагружения материалы могут иметь крайне нелинейный и упруго-вязкопластический отклик на деформацию при высоких напряжениях. Чтобы сохранить целостность полимерной структуры, необходимо понять механизмы деформации, которым подвергаются полимерные материалы в сложных условиях нагружения. Полимеры с памятью формы (ППФ) очень востребованы, поскольку они могут восстанавливать свою первоначальную форму или деформацию в ответ на определенный внешний стимул. Чтобы понять механику, лежащую в основе СМП, и создать материалы или устройства, управляемые СМП, полезно изучить поведение полимера при нагрузке и разгрузке на молекулярном уровне.

В связи с широким использованием полимеров в многочисленных инженерных композитах существует острая необходимость в изучении механического поведения и процесса деформации полимеров при циклическом нагружении.

В большинстве полимеров, которые являются полукристаллическими материалами, сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы. В аморфной области соседние кристаллические ламели соединены запутанными сетями, образованными молекулярными цепочками, проникающими друг в друга. Таким образом, микроструктура и их совместное влияние обычно определяют свойства ПМК и полимерных материалов. Хотя влияние аморфной зоны трудно оценить непосредственно опытным путем, механизмы деформации кристаллической области, такие как кристаллографическое скольжение, кристалличность, размер и ориентация кристаллов, хорошо изучены экспериментально [17].

Термореактивный стирольный полимер с памятью формы был описан Лю [18], и были проведены одноосные циклические испытания на нагружение-разгрузку с различными условиями нагружения и скоростными нагрузками. Они обнаружили, что ниже температуры стеклования (Tg) полимер ведет себя как резина. Более того, по сравнению с полимером, деформированным за пределами Tg, полимер, деформированный ниже Tg, восстанавливался быстрее. Ким и другие [19] провели эксперимент с так называемой "памятью напряжения", изучив реакцию стеклообразной эпоксидной смолы на нагрузку и разгрузку при деформации. Они пришли к выводу, что скорость деформации, температура и время отжига образца оказывают значительное влияние на память напряжения эпоксидной смолы.

В работе [20] полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) создана неупругая модель, объясняющая поведение полимера при высоких напряжениях и различных нагрузках. Полукристаллический полиэтилен с контролируемой топологией цепей в аморфной зоне благодаря работе Бартчака [21]. С помощью экспериментов по сжатию и восстановлению было методично исследовано влияние плотности запутывания на реакцию ПЭ на напряжение и деформацию. Движение молекул ограничено из-за спутанных цепей, что увеличивает жесткость полимерных сетей и облегчает восстановление деформированного полимера.

Однако из-за своей сложной структуры полимеры не были хорошо изучены на молекулярном уровне, несмотря на обширные исследования материала на макроскопическом уровне. За последние несколько десятилетий моделирование в материаловедении быстро развивалось благодаря достижениям в области компьютерных технологий. Когда речь заходит об изучении механической реакции полимерных материалов на атомном уровне - информации, которую обычно невозможно получить напрямую с помощью экспериментов или других численных методов, МД-моделирование оказывается надежным и перспективным методом.

Благодаря движению между полимерными цепями, такие как графен и углеродные нанотрубки, могут быть добавлены в полимерные материалы для изменения их вязкоупругости [22].

Механические свойства полиэтилена были широко изучены с помощью метода связанных атомов (CA). Для изучения механизмов деформации аморфного ПЭ при одноосном растяжении Хоссейн и другие [23] провели тщательное моделирование методом молекулярной динамики. Эксперимент и кривая напряжения-деформации хорошо коррелируют. Оценив индивидуальные энергетические вклады, они смогли уточнить механизмы деформации.

Поведение аморфного ПЭ при высокоскоростном ударном сжатии было изучено в одной из работ Кси [24]. При ударном сжатии учитывалась эволюция расположения полимерной цепи и распространение ударных волн. Было обнаружено, что в отличие от кручения, основным механизмом деформации при ударном сжатии является изгиб молекулярной цепи. Длина связей молекулы, углы связей, двугранные углы и среднеквадратичные радиусы влияют на деформацию полимера.

## 2.2 ВЧ-плазменная модификация СВМПЭ

СВМПЭ обладает высокой механической прочностью на разрыв; что из него можно делать, легкий и прочный композиционный материал, но для лучшей адгезии необходимо придать ему свойство гидрофильности.

ВЧ-плазма позволяет модифицировать поверхности полиэтилена, придавать ей гидрофильные свойства.

В этом вопросе остаются еще не выясненные вопросы, поэтому необходимо математическое моделирование с помощью методов молекулярной динамики.

Вудс и Уорд [25] исследовали модификацию поверхности полиэтиленового волокна, обработанного в плазме кислорода. Они изучали влияние поверхностного окисления на прочность при межламинарном сдвиге (ILSS) композитов полиэтиленовое волокно/эпоксидная смола. Их вывод заключался в том, что поверхностное окисление вносит основной вклад в первоначальное увеличение ILSS при коротком времени обработки.

В работе [25] говорится о прямом наблюдении реструктуризации поверхности на наноуровне волокон СВМПЭ в ориентированно-рядные структуры при температуре окружающей среды. Эти ряды структур были вызваны одновременным воздействием на волокна послесвечения кислородной плазмы вместе с УФ-излучением, созданным радиочастотной плазмой, в одностадийном процессе.

Сверхпрочные полиэтиленовые волокна имеют хорошо выраженную агрегатную структуру. Они состоят из микрофибрилл (100-150 нм в диаметре), которые сами состоят из нанофибрилл (5 нм в диаметре).

Волокна цепей были охарактеризованы с помощью ТЭМ, широкоугольной и малоугловой рентгеновской дифракции и АСМ.

Структура волокон была также исследована с помощью СЭМ и ТЭМ после химического травления. Микрофибриллы имеют конечную длину около 1-2 мкм [26]. Продольная структура нанофибрилл оказалась неоднородной, содержащей области различной плотности, которые можно отнести к домам с высокой концентрацией кристаллических дефектов. Эти "аморфные" домены ковалентно связаны с соседними почти идеальными стержне подобными кристаллическими доменами длиной ∼200 нм [26]. На (рис. 2.1) схематически показана структура сверхпрочного волокна СВМПЭ, в котором высокопрочные и высокомодульные кристаллы ковалентно связаны с окружающей "аморфной" матрицей [26].

Структура основана на данных малоугловой и широкоугольной рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и ЯМР [26]. Эта модель объясняет механические свойства сверхпрочного волокна СВМПЭ, включая его исключительную устойчивость к повреждениям и ударопрочность.

В работе [27] в качестве исходного необработанного образца использовался композит из сверхпрочного полиэтиленового волокна толщиной 1 мм (производство PolyEitan Composites Ltd.). Композит изготавливается путем уплотнения длинноцепочечных волокон СВМПЭ под высоким давлением без какого-либо постороннего связующего. Склеивание волокон происходит за счет перехода тонкого (несколько нм) поверхностного слоя в более подвижное состояние с сохранением высокой осевой ориентации [27].

Облучались в области послесвечения мощного (1200 Вт) реактора ВЧ плазмы (Litmas Model LB1200). Образцы располагались на монтажной площадке для образцов, что позволяло проводить облучение в контролируемых условиях послесвечения. Образцы подвергались воздействию полного потока послесвечения кислородной плазмы, с УФ-излучением, генерируемым плазмой, и без него. УФ-излучение, облучающее образец, можно было эффективно включать и выключать, блокируя или разблокируя окно из MgF2, установленное непосредственно между плазмой и образцом

Структура с рядовым зарождением образуется, когда высококристаллические полимерно-ориентированные цепи перекристаллизовываются под действием высокого напряжения при температуре, близкой к температуре плавления. Кристаллизация под напряжением приводит к сегментарной кристаллической ориентации, перпендикулярной направлению напряжения. Перпендикулярная ориентация рассматривается как результат складывания ориентированных цепочек, приводящих к образованию ламелей, выровненных вдоль направления напряжения.

Существуют экспериментальные результаты, показывающие склонность полиэтилена к спонтанной перестройке в упорядоченные структуры. Было обнаружено, что, когда расплав полиэтилена кристаллизуется над полиэтиленовым волокном, в отсутствие напряжения образуется четко определенная область рядно-ядерной матрицы [28]. Это экспериментальное свидетельство того, что полиэтиленовое волокно обладает сильной способностью вызывать рост ориентированных кристаллов в рядные структуры даже из случайно распределенных полиэтиленовых цепей при отсутствии напряжения. Другим примером является образование кристаллов "шашлыка" на вершине ориентированной подложки с удлиненной цепной основой [29]. На этой ориентированной подложке ламели растут параллельно друг другу и перпендикулярно основному направлению.

Возможная модель, объясняющая реструктуризацию поверхности волокна СВМПЭ в результате воздействия кислородной плазмы, может быть основана на преимущественном травлении аморфной фазы по сравнению с кристаллической фазой во время симультанного воздействия кислородной RF-плазмы и УФ-облучения. Сверхпрочное полиэтиленовое волокно состоит из наностержнеподобных кристаллитов, разделенных аморфными областями [26]. Энергичное УФ излучение 3-7 эВ для УФ диапазона 100-180 нм) проникает через эту композитную структуру на глубину ∼100 нм [27], создавая активные участки на поверхности и под ней. Диффузия атомарного кислорода в полимер диктуется его структурой. Сорбция и диффузия происходят исключительно в аморфных областях, в то время как кристаллические зоны являются непреодолимыми барьерами для процесса диффузии [27]. Таким образом, реструктуризация может быть отнесена к преимущественному травлению аморфных доменов, что приводит к образованию стержнеподобных кристаллитов с богатой поверхностью.

Ожидается, что будущие результаты позволят лучше понять и оценить механизм формирования процесса реструктуризации поверхностных рядов.

Реконструкция рядов структур поверх ориентированной полиэтиленовой подложки при температуре окружающей среды может улучшить существующие приложения и предложить новые возможности. Такое новое структурирование поверхности может добавить механические эффекты в адгезию волокна СВМПЭ к смолам, тем самым увеличивая среднюю прочность на сдвиг.

## 2.3 Hаномеханические свойства полимеров

Известно, что наномеханические свойства полимеров чувствительно зависят от тонких различий в молекулярных структурах. При измерении модуля упругости полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме наномеханического картирования модуль упругости демонстрировал широкое распределение [28].

Для полукристаллических полимерных материалов, таких как полиэтилен (ПЭ), сложная иерархическая структура, состоящая из кристаллической фазы и аморфной фазы, является одним из решающих факторов, которые могут влиять на их механические свойства. Поэтому важно понимать эти микроскопические структуры и их поведение не только с академической, но и с промышленной точки зрения. Поскольку для наблюдения за такой кристаллической структурой требуется разрешение порядка нанометров, атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из наиболее эффективных методов благодаря своему высокому пространственному разрешению. Этот метод может предоставить структурную информацию на микроскопическом участке для различных материалов, таких как полимерные материалы, биологические материалы, керамика и так далее. Более того, когда движение наконечника зонда АСМ контролируется для вертикального вдавливания и отрыва от поверхности образца вместо горизонтального перемещения по поверхности, также возможно количественно измерить силу (F), приложенную к образцу, по закону Гука (F = kD), ссылаясь на прогиб (D) и постоянную пружины (k) кантилевера АСМ.

Деформация образца (δ) может быть рассчитана на основе D и смещения пьезоэлемента (Z) по следующему уравнению: δ =(Z-Z0)-(D-D0),

где Z0 иD0 - соответственноZиDот начала контакта.

Анализируя взаимосвязь между F и δ в этом процессе, можно также проводить количественный наномеханический анализ для получения механических свойств, таких как модуль упругости и энергия сцепления в нанометровом масштабе с помощью теоретических моделей, основанных на механике контакта. [28]

Используя вышеупомянутую технику на основе АСМ, теперь становится возможным соотнести структуру и физические свойства в микроскопической области. Однако до сих пор трудно провести прямое сравнение между структурой на уровне молекулярной цепи и механическими свойствами, экспериментально измеренными с помощью атомно-силового микроскопа.

Например, модуль упругости полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), выявило широкое распределение со стандартным отклонением. Из этого результата ясно, что существуют гетерогенные структуры, но еще не выяснено, какого рода молекулярное поведение связано с такой гетерогенностью механических свойств. Моделирование молекулярной динамики (МД) считается эффективным методом для решения этого вопроса.

МД является эффективным методом предсказания молекулярного поведения в микроскопической области, трудно поддающейся прямому наблюдению любыми экспериментальными методами, и используется как метод анализа механических свойств различных типов полимерных материалов. Одной из представительных моделей среди различных подходов в МД моделировании является все-атомная модель, которая воспроизводит информацию каждого атома.

Полно-атомная модель может точно отражать реальные полимерные структуры, хотя существует предел реалистично вычисляемых пространственных масштаб и временной масштаб. Напротив, крупнозернистая модель может иметь дело с более крупным масштабом по сравнению с все-атомной моделью, но при этом невозможно отразить тонкие различия в химических структурах при увеличении степени крупнозернистости. Поскольку каждая модель имеет преимущества и недостатки, необходимо правильно выбрать модель, подходящую для интересующего масштаба, например, структуры материала, химических реакций, динамики и так далее. Модель объединенных атомов является эффективной моделью с точки зрения воспроизводимости структуры высокого порядка полимерных материалов. Несколько отчетов, в которых механические свойства, полученные методом АСМ, предсказываются с помощью более детальных имитационных моделей. Hugel и др. предсказали зависимость сила-расстояние некоторых полимерных одиночных цепей при сильном растяжении их оснований с помощью квантово-химических расчетов ab initio.

## 2.4 Основы молекулярного моделирования

## 2.5 Моделирование молекулярной динамики для исследования текучести аморфного полиэтилена (ПЭ)

## 2.6 Выводы.

Анализ данных показал, что процессы, которые мы исследуем изучены не до конца. Нет полной ясности о самом процессе взаимодействия атома аргона с поверхностью сверхвысокомолекулярного полиэтилена и последствия обработки поверхности СВМПЭ на наномасштабном уровне. В связи с этим в данной работе подробно исследован процесс взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с СВМПЭ с помощью молекулярно-динамической модели.

# Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЧ-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ СВМПЭ

## 3.1 Программа молекулярной динамики в LAMMPS

Выбран пакет LAMMPS именно из-за преимуществ программы, LAMMPS и была выбрана в качестве основного инструмента для построения молекулярно-динамической модели.

LAMMPS является классическим пакетом молекулярной динамики (MD), который моделирует ансамбли частиц в жидком, твердом или газообразном состоянии. Он может моделировать атомные, полимерные, биологические, твердотельные (металлы, керамика, оксиды), зернистые, крупнозернистые или макроскопические системы, используя различные межатомные потенциалы (силовые поля) и граничные условия. Он может моделировать двухмерные или трехмерные системы с несколькими частицами до миллионов или миллиардов.

LAMMPS возможно запустить на ноутбуке или настольном компьютере, но предназначен для параллельных компьютеров. Он будет работать как в последовательном режиме, так и на любой параллельной машине, которая поддерживает библиотеку передачи сообщений MPI. Сюда входят машины с общей памятью, кластеры с распределенной памятью и суперкомпьютеры. Части LAMMPS также поддерживают многопоточность OpenMP, векторизацию и ускорение GPU.

LAMMPS написан на C++ и требует компилятора, по крайней мере, совместимого со стандартом C++. Более ранние версии были написаны на F77, F90.

LAMMPS разработан таким образом, чтобы его можно было легко модифицировать или расширять новыми возможностями, такими как новые силовые поля, типы атомов, граничные условия или диагностика.

В самом общем смысле LAMMPS интегрирует уравнения движения Ньютона для набора взаимодействующих частиц. Отдельная частица может быть атомом, молекулой или электроном, крупнозернистым кластером атомов, мезоскопическим или макроскопическим сгустком материала. Модели взаимодействия, которые включает в себя LAMMPS, в основном имеют короткодействующую природу; некоторые модели дальнодействия также включены.

LAMMPS использует списки соседей для отслеживания близлежащих частиц. Списки оптимизированы для систем с частицами, которые отталкиваются на малых расстояниях, так что локальная плотность частиц никогда не становится слишком большой. Это отличается от методов, используемых для моделирования плазмы или гравитационных тел.

На параллельных машинах LAMMPS использует технику пространственной декомпозиции с распараллеливанием MPI для разделения области моделирования на небольшие поддомены с одинаковой вычислительной стоимостью, один из которых назначается каждому процессору. Процессоры обмениваются информацией и хранят информацию о "призрачных" атомах для атомов, которые граничат с их поддоменом. Дополнительно может использоваться многопоточное распараллеливание и GPU-ускорение с разложением частиц.

Преимуществом пакета LAMMPS является универсальность и бесплатность

## 3.2 Результаты расчета

После работы с программой LAMMPS сохраняются расчеты и далее эти данные анализируются.

Для визуализации мы использовалась программа OVITO. В OVITO простой, понятный интерфейс и достаточно гибкий функционал и одно из важных инструментов программа OVITO может читать файлы формата .data, .dump.

Ниже показаны результат визуализации в OVITO:

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения выпускной работы создана математическая модель обработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена в ВЧ плазме пониженного давления.

Разработана программа моделирования на основе программного пакета LAMMPS с использованием программ Atomify и OVITO. Отработана методика моделирования.

Проведены расчеты и визуализация результатов работы программы молекулярно-динамического моделирования. Получены детальные изображения момента столкновения иона Ar с кристаллической структурой СВМПЭ, а также распределения температуры, давления в системе, изменения во времени потенциальной энергии. Получена визуализация области нарушения кристаллической структуры в месте удара иона (трека частицы).

Разработанная молекулярно-динамическая модель может быть использована в качестве примера взаимодействия ионов с полимерным материалом.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Х.Ясуда. Полимеризация в плазме. М : Мир. 1988. 374с.
2. A. Ricard. Reactive plasmas. Paris : SFV. 1996. 180с.
3. J. Ziegler, J. Biersack, J. Littmark. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press.1985.
4. Дж. Гиллет. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М. : Мир. 1988. 389с.
5. А.А. Качан, П.В. Замотаев. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. Киев : Наукова думка. 1990. 280с.
6. van Beest, B.W.H. and G.J. Kramer, Physical Review Letter 64(16), (1990).
7. Stilinger, F.H. and T.A. Weber, Physical Review B 31(8), (1985).
8. Shan, T.-R., et al., Physical Review B 82(23), 235302 (2010).
9. L. Lin, A.S. Argon, Structure and plastic deformation of polyethylene, J. Mater. Sci. 29 (2) (1994) 294–323.
10. N. Lempesis, P.J. in ’t Veld, G.C. Rutledge, Atomistic simulation of a thermoplastic polyurethane and micromechanical modeling, Macromolecules 50 (18) (2017) 7399–7409.
11. A. Pawlak, Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene, Polymer 48 (5) (2007) 1397–1409.
12. D.N. Theodorou, M. Kotelyanskii, Simulation Methods for Polymer, 2nd ed., Marcel Dekker Inc, 2004.
13. Ward, I. M. Optical and Mechanical Anisotropy in Crystalline Polymers. Proc. Phys. Soc., London 1962, 80, 1176.
14. Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A. Shear- Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspond- ence between in Situ Rheo-Optics and ex Situ Structure Determi- nation. Macromolecules 1999, 32, 7537−7547.
15. Nicholson, D. A.; Rutledge, G. C. Molecular simulation of flow- enhanced nucleation in n-eicosane melts under steady shear and uniaxial extension. J. Chem. Phys. 2016, 145, 244903.
16. McLeish, T. C. B.; Larson, R. G. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer. J. Rheol. 1998, 42, 81−110.
17. F. Lv, X. Chen, C. Wan, F. Su, Y. Ji, Y. Lin, X. Li, L. Li, Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: crystal slip with or without melting, Macromolecules 50 (17) (2017) 6385–6395.
18. R. Liu, Y. Li, Z. Liu, Experimental study of thermo-mechanical behavior of a thermosetting shape-memory polymer, Mech. Time-Dependent Mater. (2018) 1–18.
19. J.W. Kim, G.A. Medvedev, J.M. Caruthers, the response of a glassy polymer in a loading/unloading deformation: the stress memory experiment, Polymer 54 (21) (2013) 5993–6002.
20. G.Ayoub, F.Zaïri, M.NaïtAbdelaziz, J.M.Gloaguen, Modelling large deformation behavior under loading–unloading of semicrystalline polymers: application to a high density polyethylene, Int. J. Plast. 26 (3) (2010) 329 – 347.
21. Z. Bartczak, Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of ultra – high molecular weight polyethylene, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 48 (3) (2010) 276–285.
22. J. Liu, Y. Wu, J. Shen, Y. Gao, L. Zhang, D. Cao, Polymer-nanoparticle interfacial behavior revisited: a molecular dynamics study, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (28) (2011) 13058–13069.
23. D. Hossain, M.A. Tschopp, D. Ward, J.-L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer, Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene, Polymer 51 (25) (2010) 6071–6083.
24. F. Xie, Z. Lu, Z. Yang, W. Hu, Z. Yuan, Mechanical behaviors and molecular deformation mechanisms of polymers under high-speed shock compression: a molecular dynamics simulation study, Polymer 98 (2016) 294–304.
25. D. W. Woods Andi. M. Ward, Surf.Interf. Anal.20(1993)385. 4. S. S. Sheiko, M. Moller, M. Kunz and H. Deckmann, Acta Polym. 47 (1996) 492.
26. D. C. Prevorsek, Trends Polym. Sci. 3(1) (1995) 4.
27. D. M. Rein, L. Shavit, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. Terry And S. Rastogi, Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 42 (2004) 53.
28. H. Tianbai and R. S. Porter, Ibid. 35 (1988) 1945.