

И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, Р. М. Асхатов,
Э. А. Хамматова, И. А. Бородаев

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ*

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

С помощью математического моделирования методом Монте-Карло исследована зависимость проницаемости полиуретанового нанокомпозита от массовой доли наполнителя. Предложена физическая модель процесса ВЧ плазменной модификации нанокомпозита при пониженном давлении.

Key words: polyurethane, permeability, nanoparticles, radio-frequency plasmas, simulation, Monte Carlo method.

The dependence of polyurethane nanocomposite permeability from filler material mass fraction was studied by means of Monte-Carlo simulation. A physical model of low pressure RF plasmas modification of the polyurethane nanocomposite is constructed.

Введение

Ассортимент и области применения наполненных полимеров непрерывно расширяются. В последние годы все более важную роль начинают играть наполнители с размером частиц от нескольких до десятков нанометров, применяющиеся для приготовления нанокомпозитов. Наиболее часто используются следующие типы наноразмерных наполнителей:

- Органоглины на основе монтмориллонита Montmorillonite organoclay (MMT);
- Углеродные нановолокна Carbon nanofibers (CNFs);
- Углеродные нанотрубки Carbon nanotubes [многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs), и одностенные (SWNTs)];
- Нанооксид кремния (N-silica);
- Нанооксид алюминия Nanoaluminum oxide (Al_2O_3);
- Нанооксид титана (TiO_2);
- Нанометаллические частицы.

Известно, что наполнители способствуют увеличению барьерных свойств композитных материалов [1]. Снижение подвижности макромолекул в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя вызывает возрастание защитной способности покрытий за счет торможения процесса миграции микрополостей в полимерной матрице.

В данной работе теоретически исследовано изменение проницаемости полиуретановой пленки с наполнителем из наносеребра или нано-диоксида кремния. В качестве модельного образца рассматривалась полиуретановая пленка с наполнителями толщиной 130 мкм, которая получается при высушивании водной дисперсии полиуретана, содержащей 25-40% коллоидных частиц диаметром 40-100 нм. Предполагалось, что в дисперсию полиуретана введена дисперсия частиц наносеребра или нано-диоксида кремния с размером частиц от 5 до 20 нм в концентрации наполнителя от 0,5 до 8% (массовых) по отношению к дисперсии полиуретана.

Моделирование процесса конденсации и плазменной обработки нанокомпозита

Исследовалось влияние обработки наполненного полиуретана ВЧ плазмой пониженного давления в зависимости от состава наполнителя.

С целью определения характера распределения наночастиц в водной дисперсии проведено статистическое моделирование методом Монте-Карло начальной стадии конденсации системы, плотность которой составляет $\sim 1700 \text{ кг/м}^3$. При моделировании выбиралось нормальное распределение по диаметрам частиц полиуретана так, чтобы с вероятностью 99% все попадали в указанные выше диапазоны. Результат моделирования представлен на рис. 1.

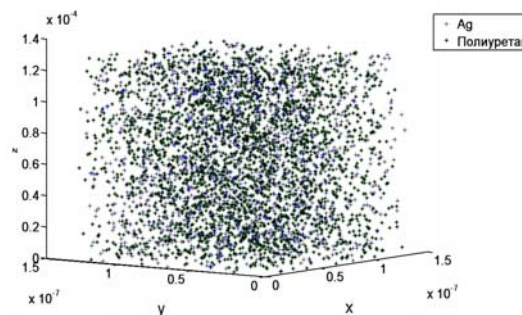


Рис. 1 - Модель состояния дисперсной системы «полиуретан-наносеребро» на начальной стадии конденсации

Модификация барьерных свойств наполненного полимера происходит в результате изменения плотности упаковки макроцепей под воздействием дисперсных включений [2]. В зависимости от того, сопровождается ли это изменение увеличением или уменьшением свободного объема, происходит, соответственно, возрастание или падение коэффициента диффузии, описываемого уравнением

$$D = A_n \exp(-B_n/q), \quad (1)$$

где A_n и B_n - константы, q - доля свободного объема.

Таким образом, положительное или отрицательное 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 переходный слой и полимер в блоке может быть осуществлен с помощью уравнения, полученного Нильсеном [3]:

$$\frac{P_{нп}}{P_n} = \frac{P_m}{P_n \phi^n + P_m(1-\phi^n)} \frac{V_{жм}}{l_m} + \frac{V_{жп} + V_p}{l}, \quad (2)$$

где $P_{нп}$, P_n – проницаемости наполненного и ненаполненного полимеров, V_p и ϕ – объемные доли пленкообразующего материала и наполнителя, P_m – проницаемость по межфазной границе, l и l_m – факторы кривизны для полимерной матрицы и переходного слоя.

В процессе плазменной обработки ВЧ разрядом пониженного давления полимерная пленка с наполнителем, 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 [4]. Помимо этого, в высокочастотной плазме пониженного давления, вследствие значительной амплитуды колебаний электронного газа ($\sim 10^{-3}$ м) в ВЧ электрическом поле, у поверхности тела образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной до 2 мм, и тело становится дополнительным электродом [5].

При обработке материалов ВЧ разрядом емкостного типа положительные ионы плазмообразующего газа ускоряются в СПЗ и приобретают энергию от 70 до 100 эВ [5]. Попадая на поверхность образца, ионы плазмообразующего газа передают свою кинетическую энергию поверхностным атомам материала. Кроме того, при столкновении иона с поверхностью возможна его рекомбинация с выделением соответствующей энергии. Совместное воздействие кинетической и потенциальной энергии иона плазмообразующего газа приводят к уменьшению диаметров пор, модификации надмолекулярной структуры натуральных полимеров в составе материала.

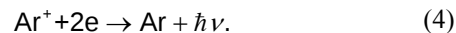
Плотность ионного тока на поверхность полимерного образца в процессе ВЧ плазменной обработки составляет 0,3-0,9 А/м² [5], что соответствует плотности ионного потока 2-6 ион/(нм²·с). Типичные времена релаксации атомных состояний составляют порядка 10^{-13} с. Это означает, что эффект кумуляции воздействия ионов на поверхность отсутствует, поэтому обработка происходит практически без дополнительного нагрева образца.

При взаимодействии с поверхностью полимера низкоэнергетичных ионов рекомбинация может происходить либо с электроном находящимся на поверхности материала, либо с электроном, эмитированным с поверхности полиуретана под влиянием электрического поля иона. В первом случае непосредственно на поверхности выделяется энергия 15,76 эВ, затраченная на ионизацию атома аргона

на в плазме, при этом образуется атом Ar, а выделившаяся энергия практически полностью поглощается поверхностными звеньями полимерной цепи. Во втором случае наиболее вероятными процессами являются [6] нейтрализация иона по механизму трехчастичной рекомбинации



или фоторекомбинации



При этом избыточная энергия уносится электроном или квантом электромагнитного излучения, а с поверхностью взаимодействует «быстрый» атом Ar, кинетическая энергия равна кинетической энергии иона.

Оценим возможности протекания этих процессов.

1) Рекомбинация иона на поверхности образца. Скорость подлета к поверхности иона Ar^+ , обладающего энергией 70-100 эВ составляет $v_i = (6 - 7) \cdot 10^5$ м/с, характерное время рекомбинации ионов составляет $t_i = 10^{-12} - 10^{-10}$ с. За время t_i ион пролетит расстояние $s_i = v_i t_i$, равное $6 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-5}$ м, или 0,6-70 мкм. Для того, чтобы произошел акт рекомбинации, ион должен приблизиться к поверхности на расстояние меньше дебаевского радиуса, который в ВЧ плазме пониженного давления составляет $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ м. Таким образом, рекомбинация ионов с электронами на поверхности образца происходит, вероятнее всего, при подлете его к поверхности.

2) Эмиссия электрона в результате воздействия электрического поля, индуцированного подлетающим ионом. Эмиссия электронов с поверхности диэлектрика происходит за время порядка 10^{-8} с при напряженности электрического поля $(0,2 - 1,2) \cdot 10^8$ В/м. Такую напряженность электрического поля однократно заряженный ион создает в вакууме на расстоянии $\sim 3-7$ мм.

Учитывая оценки скорости ионов, находим, что вероятнее всего, ионы Ar^+ рекомбинируют на подлете к поверхности образца, и с поверхностью взаимодействуют «быстрые» атомы Ar, обладающие кинетической энергией 70-100 эВ.

Представленная модель описывает взаимодействие ионного потока, генерируемого ВЧ плазмой пониженного давления, приближенно, 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.

Известно [5-8], что после ВЧ плазменной обработки при пониженном давлении металлов и сплавов в их поверхностных слоях толщиной до 20-700 нм 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 пористостью. Так, суммарный объем пор, в зависи-

мости от вида полимера, составляет $10^9\text{--}3\cdot 10^8\text{ м}^3/\text{г}$, размер пор от 0,3 до 2 мкм. Поэтому «быстрые» атомы плазмообразующего газа проникают также и в поверхностный слой полиуретана.

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

Так как поры и наночастицы в полиуретане расположены случайно образом, то на первом этапе строилась вероятностная модель пористой структуры материала. Моделирование проводилось для элементарной ячейки материала, поперечное сечение которой выбиралось таким образом, чтобы вдоль стороны можно было расположить 5-10 микропор. Высота ячейки подбиралась так, чтобы все электроны/ионы, попавшие на поверхность, с вероятностью 100% попали на поверхность волокна. Для рассматриваемой в настоящей работе пленки нанокompозита размеры элементарной ячейки составили $10\times 10\times 100\text{ мкм}^3$.

При моделировании рассматривалась система параллельных плоских слоев толщиной d , где $d = 2\text{ мкм}$ – максимальная оценка диаметра микропоры. При разрезании образца пленки полиуретана на слои толщиной d вследствие извитости пор, в каждый слой попадает лишь их фрагменты.

Предполагалось, что длина каждого фрагмента не превышает диагонали поперечного сечения элементарной ячейки, а в слое оказывается до 10 фрагментов микропор.

Диаметр наполнителя (5-20 нм) намного меньше размера пор и толщины слоя модели пористой структуры. В связи с этим предполагалось, что частицы наполнителя целиком находятся внутри материала, не попадая в поры. в также как и фрагменты наполнителя.

Вероятностная модель пористой структуры наполненного полиуретана строилась следующим образом. Слои в элементарной ячейке нумеровались от поверхности вглубь материала. С помощью нескольких генераторов равномерно распределенных случайных чисел для слоя с номером k определялись диаметры макро-, микро- и нанопор d_k . Затем вычислялась пористость слоя как отношение общей площади сгенерированных пор к площади сечения элементарной ячейки. Если общая пористость меньше заданной, диаметры пор продолжали генерировать до тех пор, пока общая пористость слоя не достигнет заданного значения. В результате первого этапа получаем модельное распределение пор в элементарной ячейке в виде случайного набора диаметров $(d_1^{(k)}, \dots, d_{N_k}^{(k)})$.

Для каждого слоя генерировалось также равномерное распределение по объему слоя наночастиц наполнителя; при этом диаметры наночастиц определялись тоже случайным образом согласно нормальному закону распределения, после чего вычислялся суммарный объем и масса наполнителя в слое.

Таким образом, вероятностная модель пористой структуры образца наполненного полиуретана представляет собой последовательность векторов

$$(N_k; d_1^{(k)}, \dots, d_{N_k}^{(k)}; V_k),$$

где N_k – число микропор в k -м слое, $d_i^{(k)}$, $i=1, \dots, N_k$ – диаметр i -й микропоры в k -ом слое, V_k – суммарный объем частиц наполнителя в слое.

Затем имитируется проникновение атомов плазмообразующего газа в поры. Моделировался равномерно поступающий поток атомов, последовательно проходящий сквозь все слои элементарной ячейки. Для слоя k определялась вероятность p попадания заряженной частицы на поверхность микропоры как отношение площади сечения пор в слое

$$S_k = p d_k \sum_{i=1}^{N_k} \frac{d_i^{(k)2}}{d_k^2}, \quad (4)$$

к площади поперечного сечения элементарной ячейки.

С помощью генератора равномерно распределенных случайных чисел находилось случайное число x в диапазоне от 0 до 1. Неравенство $x \leq p$ интерпретировалось как попадание атома на внутреннюю поверхность одной из микропор в слое, неравенство $x > p$ означало, что частица пролетает в следующий слой. Этот сценарий повторялся для каждого последующего слоя до выполнения условия $x \leq p$.

С помощью генератора случайных чисел определяем, в какую именно пору с диаметром $d_i^{(k)}$ «попал» атом плазмообразующего газа. «Быстрый» атом может влететь в пору на любом расстоянии a , $0 \leq a \leq d_i^{(k)}$, от стенки поры. Так как поры в полимерном материале расположены под углом примерно $\pi/3$ к поверхности, то заряженная частица, попавшая в нее, до столкновения со стенкой может пролететь расстояние от 0 до $a\sqrt{3}$. За глубину проникновения атома плазмообразующего газа принимаем случайное число в этом диапазоне, которое определяется с помощью генератора равномерно распределенных случайных чисел. Фиксируем глубину проникновения данной заряженной частицы, затем разыгрываем приведенный выше «сценарий» для следующей частицы.

Затем для каждого слоя подсчитывалось количество атомов, попавших на поверхность микропоры в нем. Для достижения статистической достоверности результатов проводилась тысяча численных экспериментов. По окончании расчетов строились гистограммы распределения частиц по глубине материала (рис. 2).

На следующем этапе моделирования находился объем пленкообразующего материала и наполнителя в элементарной ячейке. Принималось, что атомы аргона, проникшие внутрь материала в

результате плазменной обработки, также являются наполнителем.

Передача кинетической энергии «быстрых» атомов звеньям полимерной цепи на внутренних поверхностях микро- и нанопор приводит к уменьшению диаметров пор, модификации структуры межфазной границы. На основании результатов моделирования по формуле (3) находилось относительное изменение относительной проницаемости пленки полиуретана с наполнителем до и после плазменной обработки (см. рис. 3, 4).

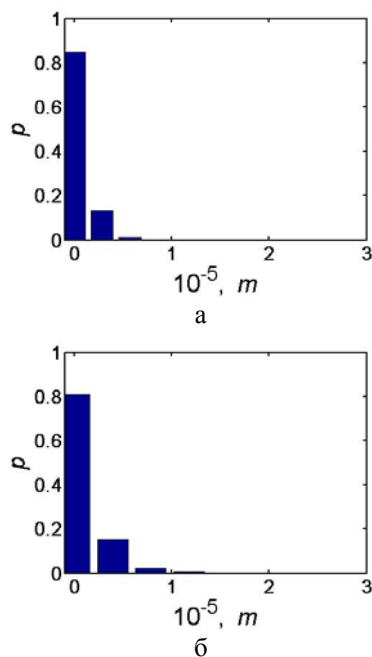


Рис. 2 - Распределения атомов плазмообразующего газа по глубине полиуретанового нанокompозита: а - наполнитель Ag, б - наполнитель SiO₂.

Исследование относительной проницаемости нанокompозита до и после плазменной обработки в зависимости от массовой доли наполнителя

Из полученных данных видно, что максимальная глубина проникновения атомов плазмообразующего газа в поверхностный слой полиуретана составляет 10 мкм, при этом около 95% их задерживается в слое толщиной 2 мкм. Однако, вследствие большой площади возникающей межфазной границы между атомами плазмообразующего газа и полимером, проницаемость наполненного полиуретана после ВЧ плазменной обработки уменьшается практически в 2 раза (см. рис. 3, 4).

Таким образом, в результате математического моделирования установлено, что изменение газопроницаемости полиуретанового нанокompозита при обработке ВЧ плазмой пониженного давления происходит за счет увеличения межфазной поверхности полиуретана в результате проникновения внутрь материала

«быстрых» атомов плазмообразующего газа, возникающих при рекомбинации низкоэнергетических ионов у поверхности образца. Передача кинетической энергии «быстрых» атомов звеньям полимерной цепи на внутренних поверхностях микро- и нанопор приводит к уменьшению диаметров пор, модификации структуры межфазной границы.

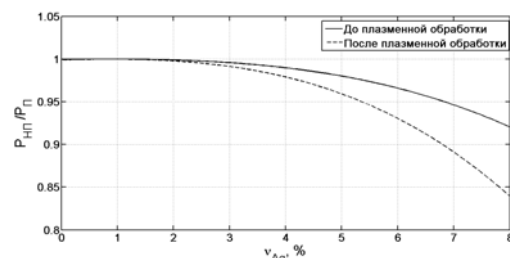


Рис. 3 - Изменение относительной проницаемости полиуретанового композита в зависимости от массовой доли наполнителя Ag в дисперсии

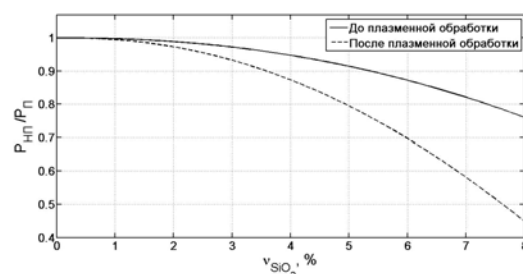


Рис. 4 - Изменение относительной проницаемости полиуретанового композита в зависимости от массовой доли наполнителя SiO₂ в дисперсии

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием государственного контракта №14.513.11.0068.

Литература

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974. - 270 с.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. - М.: Химия, 1987. - 312 с.
3. Nielsen L.E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems // J. Macromol. Sci. - 1967. - V. 1. - № 5. - P. 929-942.
4. Митчнер М., Кругер Ч. Частично ионизованные газы: Пер. с англ. / Ред. пер. А. А. Иванов. - М.: Мир, 1976. - 496 с.
5. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Каианов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. - Казань: Изд-во Казанского ун-та. 2000. - 348 с.
6. И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, И.Р.Сагбиев, М.Ф.Шаехов. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. - Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. - 356 с.
7. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В., Сагбиев И.Р. Формирование нанофазных систем на поверхности

металлов в высокочастотной плазме пониженного давления // Материаловедение. -2007, № 9.- С. 52-56.
8. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В., Сагбиев И.Р., Шарафеев Р.Ф.* Формирование нанослоев на поверхности вольфрамо-кобальтового сплава

низкоэнергетичной ионной бомбардировкой // Перспективные материалы.- 2008, №6.- С.88-91.
Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974.

© **И. Ш. Абдуллин** – д. т.н., зав. каф. ПНТБМ КНИТУ; **В. С. Желтухин** – д.ф.-м.н., зав. каф. мат. статистики ИВМиИТ КФУ, vzheltukhin@gmail.com; **Р. М. Асхатов** – к.ф.-м.н., доц. каф. мат. статистики КФУ; **Э. А. Хамматова** – асп. каф. дизайна КНИТУ; **И. А. Бородаев** – студ. КП(Ф)У.