

Научная статья

УДК 533.924: 677.494

doi 10.34216/2587-6147-2021-3-53-18-23

**Юлия Александровна Тимошина**<sup>1</sup>

**Эмиль Фаатович Вознесенский**<sup>2</sup>

**Виктор Семенович Желтухин**<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>1</sup>yubuki@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4684-1510>

<sup>2</sup>howrip@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7493-1471>

<sup>3</sup>vzheltukhin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4452-2110>

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ ИНЕРТНОГО ГАЗА С ПОЛИПРОПИЛЕНОМ В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА Пониженного Давления

**Аннотация.** В данной статье представлены результаты расчета методом классической молекулярной динамики взаимодействия низкоэнергетических (до 100 эВ) ионов с поверхностью полипропиленовых волокнистых материалов в высокочастотной (ВЧ) плазме аргона при пониженном давлении. Для создания полноатомной модели использован универсальный программный пакет молекулярно-динамического моделирования LAMMPS. В результате численных расчетов установлено, что ионная бомбардировка инициирует разрыв внутримолекулярных связей полипропилена, расплывшиеся частицы представляют собой углеводородные радикалы, а также одиночные атомы. Установлена глубина имплантации иона, получено изменение кинетической энергии атома аргона и температуры моделируемой ячейки.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, высокочастотный разряд, ионная бомбардировка, кинетическая энергия, плазма, аргон, полипропилен

**Для цитирования:** Тимошина Ю. А., Вознесенский Э. Ф., Желтухин В. С. Математическая модель взаимодействия низкоэнергетических ионов инертного газа с полипропиленом в высокочастотной плазме емкостного разряда пониженного давления // Технологии и качество. 2021. № 3(53). С. 18–23. <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2021-3-53-18-23>.

Original article

**Yulia A. Timoshina**<sup>1</sup>

**Emil F. Voznesensky**<sup>2</sup>

**Victor S. Zheltukhin**<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

## MATHEMATICAL MODEL OF THE INTERACTION OF LOW-ENERGY INERT GAS IONS WITH POLYPROPYLENE IN RADIO-FREQUENCY PLASMA OF LOW PRESSURE

**Abstract.** Results of the molecular dynamic simulation of the interaction of low-energy ions (from 10 to 100 eV) with the surface of polypropylene fibrous materials in low pressure radio-frequency (RF) argon plasma is presented. A full-atomic model using the LAMMPS classical molecular dynamics code was made. As a result of numerical calculations, it was found that argon ion bombardment initiates the breaking both of an intermolecular and intramolecular bond of polypropylene with sputtered particles being the hydrocarbon radicals and single atoms. The depth of implantation of the ion is determined, the change in the kinetic energy of the argon atom and the temperature of the simulated cell is obtained.

**Keywords:** molecular dynamics, radio-frequency discharge, ion bombardment, kinetic energy, plasma, argon, polypropylene

**For citation:** Timoshina Y. A., Voznesensky E. F., Zheltukhin V. S. Mathematical model of the interaction of low-energy inert gas ions with polypropylene in radio-frequency plasma of low pressure. Technologies & Quality. 2021. No 3(53). P. 18–23. (In Russ.) <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2021-3-53-18-23>.

В настоящее время синтетические волокна являются одним из важнейших продуктов текстильной промышленности и активно используются для производства изделий как бытового, так и технического назначения. При этом с развитием технологий и ростом потребления синтетических полимеров перспективным является модификация и функционализация материалов на их основе с целью придания новых свойств.

Перспективным методом модификации поверхности синтетических полимерных материалов является обработка высокочастотной (ВЧ) плазмой пониженного давления. ВЧ плазменная модификация позволяет регулировать такие поверхностные свойства синтетических полимерных материалов, как шероховатость, смачиваемость и адгезия, при этом не приводя к деструкции поверхностных слоев и ухудшению физико-механических свойств материалов [1].

Механизмы модификации материалов в ВЧ-плазме пониженного давления подробно рассмотрены в работе [2]. Основными являются бомбардировка ионами низкой (до 100 эВ) энергии, рекомбинация ионов на поверхности образца и термический поток. Воздействие метастабильных частиц и излучений (световое, ультрафиолетовое, электромагнитное) менее 4 %. При плазменной обработке в ВЧ емкостном разряде пониженного давления у поверхности образца образуется слой положительного заряда (СПЗ) [2], аналогичный приэлектродным слоям положительного заряда [3]. Положительные ионы плазмы ускоряются в СПЗ до энергии частиц от 10 до 100 эВ, в зависимости от вида разряда (индукционный или емкостный), вкладываемой мощности, давления, расхода и состава плазмообразующего газа. Плотность ионного тока на поверхность при этом составляет от 0,3 до 0,8 А/м<sup>2</sup>, что соответствует плотности ионного потока от 2 до 6 ион/(нм<sup>2</sup>·с). Поэтому бомбардировка ионами низкой (до 100 эВ) энергии является одним из основных факторов воздействия ВЧ-плазмы на поверхность модифицируемых материалов [2]. В настоящей работе моделируется воздействие низкоэнергетической ионной бомбардировки на материал, воздействие других факторов не учитывалось.

Процессы модификации полимерных материалов в плазме инертных и реакционноспособных газов, в том числе при пониженном давлении, достаточно широко исследованы [4–12]. В работе [10] методом вторичной ионной масс-спектропии показано, что на поверхности трикотажных материалов (хлопок, лен) с технологическим покрытием из парафина после обра-

ботки ВЧЕ-плазмой пониженного давления в атмосфере аргона, кислорода и воздуха образуются свободные углеводородные радикалы. Наряду с этим, в ранее проведенных исследованиях [13, 14] установлено, что ВЧЕ плазменная обработка полимерных материалов, в частности полипропиленовых волокон, приводит к увеличению смачиваемости их поверхности и повышению адгезии к полимерным связующим, что связано, предположительно, с образованием свободных радикалов и функциональных групп на поверхности обрабатываемых материалов. При этом интерес представляют строение и состав образующихся свободных радикалов, конформационные изменения структуры макромолекул, анализ процессов распыления и других изменений, происходящих в ходе ВЧ плазменной обработки.

Исследование механизмов взаимодействия ВЧ-плазмы пониженного давления с поверхностью синтетических полимерных материалов на атомно-молекулярном уровне возможно с применением методов молекулярной динамики [15]. В настоящей работе представлены результаты расчета методом классической молекулярной динамики взаимодействия низкоэнергетических ионов с поверхностью полипропиленовых волокнистых материалов в ВЧЕ-плазме аргона при пониженном давлении.

**Объекты и методы.** Для получения волокнистых материалов используют изотактический полипропилен (ПП), характеризующийся регулярной структурой и обладающий высокими физико-химическими свойствами. Полипропилен относится к кристалло-аморфным полимерам, степень кристалличности в волокнах достигает 75–80 %. Макромолекулы ПП имеют линейное строение и в высокоориентированном состоянии, присущем волокнам, характеризуются однотипной фибриллярной структурой [16].

При создании молекулярно-динамической модели взаимодействия низкоэнергетических ионов с ПП в ВЧЕ-плазме пониженного давления рассматривался кристаллический участок изотактического ПП, размер моделируемой ячейки составил 6,1×4,0×4,3 нм<sup>3</sup>, количество атомов – 4550, граничные условия периодические. Моделировался процесс бомбардировки поверхности полимера ионом аргона с энергией 100 эВ. Принимая во внимание время релаксации полимера, составляющее 10<sup>-6</sup>...10<sup>-4</sup> с [17], и плотность ионного потока в ВЧ-плазме пониженного давления от 2 до 6 ион/(нм<sup>2</sup>·с), в модели рассмотрен единственный акт бомбардировки ионом аргона. Так как образец в плазме заряжен отрицательно, то положительные ионы рекомбинируют на по-

верхности образца, и внутрь его имплантируются быстрые атомы, кинетическая энергия которых равна кинетической энергии иона.

Моделирование проводилось в универсальном программном пакете классического молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [18, 19]. Рассматривается полноатомная модель. В качестве силового поля для ПП выбран многочастичный потенциал AIREBO-M, разработанный для углеводородов и позволяющий проводить моделирование систем с давлением до 14 ГПа [20]. Взаимодействие иона аргона с ПП моделировалось с помощью потенциала Леннард-Джонса [21, 22].

**Результаты и обсуждение.** Результаты численных расчетов взаимодействия иона аргона с ПП в ВЧ-плазме пониженного давления представлены на рис. 1–3. В связи с малыми размерами моделируемой области и высокой

скоростью иона аргона ( $\approx 7 \cdot 10^4$  м/с) временной шаг принят равным 0,2 фс.

Результаты численных расчетов показали, что снижение кинетической энергии аргона при взаимодействии с полипропиленом в ВЧ-плазме пониженного давления носит экспоненциальный характер (см. рис. 1). Кинетическая энергия иона аргона снижается до 10 эВ в первые 28 фс, а после 150 фс от начала симуляции составляет менее 0,1 эВ.

Изменения температуры системы (см. рис. 2) показывают, что в самом начале расчетов происходит значительный нагрев моделируемой ячейки. Это объясняется тем, что при расчете происходит усреднение температуры полипропилена и иона аргона с энергией 100 эВ, соответствующей  $1,16 \cdot 10^6$  К. Снижение температуры моделируемой ячейки происходит при уменьшении энергии иона и отводе тепла за счет термостата.

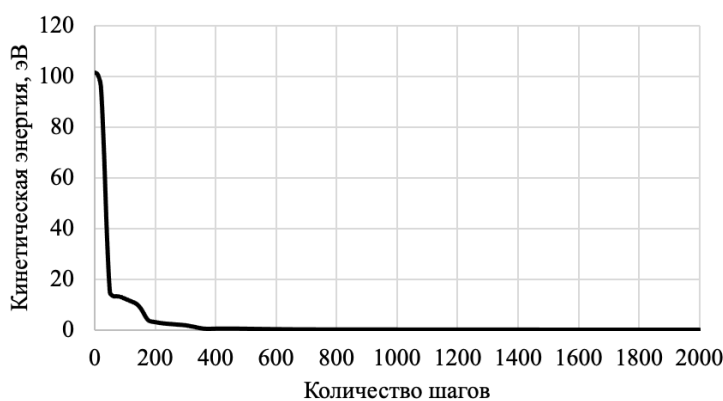


Рис. 1. Изменение кинетической энергии имплантированного атома аргона при взаимодействии с полипропиленом в ВЧ-плазме пониженного давления

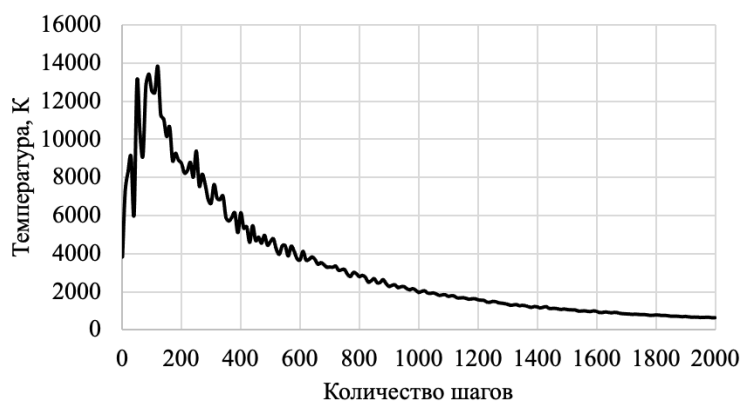


Рис. 2. Изменение температуры моделируемой системы при взаимодействии ПП с имплантированным атомом аргона в ВЧ-плазме пониженного давления

Результаты расчета (см. рис. 3, рис. 4) показали также, что ионная бомбардировка полипропилена ионами аргона в ВЧ-плазме пониженного давления с начальной энергией 100 эВ инициирует разрыв не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных химических связей в макромолекулах полимера. При ионной

бомбардировке происходит разрыв как главной цепи полимера, так и связей С–Н. Распыленные частицы представляют собой углеводородные радикалы с количеством атомов углерода от 1 до 3 (СН, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>4</sub>), а также одиночные атомы (Н), глубина имплантации атома аргона составляет 1,5–2 нм. Имплантация ионов

плазмы сопровождается конформационными изменениями макромолекул, что, предположительно, способствует возникновению напряженных состояний в поверхностном слое полимера. При разрыве макромолекул в поверхностном слое полипропилена возникают нескомпенсированные химические связи, наличие которых обуславливает образование функциональных азот- и кислородсодержащих групп на поверхности плазмомодифицированных материалов после взаимодействия с атмосферным воздухом [1], а установление состава распыленных углеводородных радикалов и макрорадикалов, образованных в поверхностных слоях полимера, яв-

ляется основой для разработки механизмов химических реакций.

Результаты расчетов позволяют предположить, что при ВЧ плазменной обработке происходит модификация приповерхностных слоев полимера, что подтверждается изменением поверхностной энергии, смачиваемости и адгезионных свойств поверхности модифицируемых материалов, но не приводит к ухудшению их прочностных характеристик. В поверхностном слое происходит разрыв не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных связей с образованием летучих радикалов, испаряемых в окружающую плазму и укороченных ПП макромолекул в поверхностном слое [13, 14].

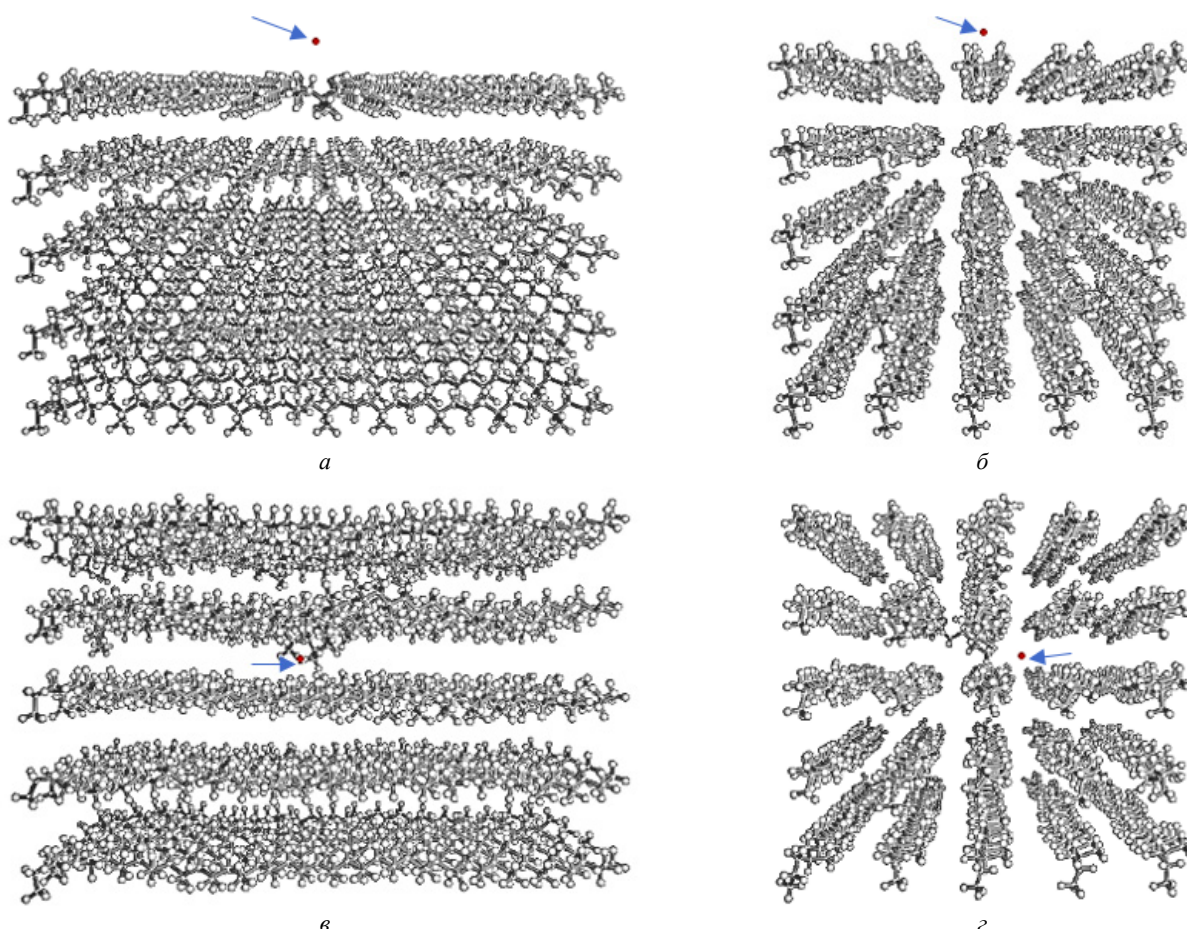


Рис. 3. Изменения в элементарной ячейке полипропилена (серым)\* при взаимодействии с ионом аргона (красным) в ВЧ-плазме пониженного давления в моменты времени  $t = 0$  фс (а, б) и  $t = 400$  фс (в, г).  
Стрелкой отмечено положение атома аргона (рекомбинировавшего иона)

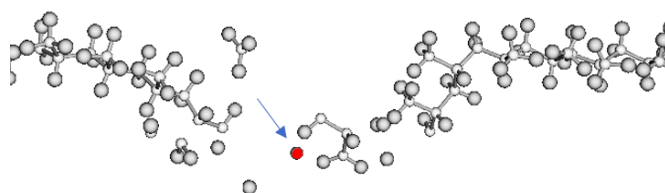


Рис. 4. Состав распыленных частиц макромолекул ПП (атомы углерода – светло-серым, атомы водорода – темно-серым) при бомбардировке ионом аргона (красным) с кинетической энергией 100 эВ из одного из случайных положений.  
Стрелкой отмечено положение атома аргона (рекомбинировавшего иона)

\* Полноцветная версия представлена на сайте. URL: <https://tik.ksu.edu.ru>.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сергеева Е. А., Желтухин В. С., Абдуллин И. Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. В 2 ч. Ч. 1. Теория, модели, методы. Казань : КГТУ, 2011. 252 с.
2. Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С., Кашапов Н. Ф. Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2000. 348 с.
3. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. Высоочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения. М. : Наука : Физматлит : Изд-во МФТИ, 1995. 310 с.
4. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы / А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 1. С. 103–115.
5. Гильман А. Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 1. С. 20–26.
6. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41, № 6. С. 513–519.
7. Sharnina L. V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies // Fibre Chemistry. 2004. V. 36, No 6. P. 431–436.
8. Сергеева Е. А., Илюшина С. В. Влияние низкотемпературной плазмы на физико-механические свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12, № 2. С. 14–16.
9. Изучение влияния плазмообразующего газа на структуру текстильных волокон / Д. И. Фазылова, Л. А. Зенитова, Е. М. Штейнберг, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 16. С. 52–57.
10. Азанова А. А. Плазменная модификация трикотажных полотен // Дизайн. Материалы. Технология. 2013. № 2(27). С. 86–88.
11. Хамматова В. В. Исследование физико-механических характеристик текстильных материалов после воздействия плазмы ВЧЕ-разряда // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2005. № 1(282). С. 22–25.
12. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Свойства, структура, технологии / Е. А. Сергеева, Н. В. Корнеева, Л. А. Зенитова, И. Ш. Абдуллин. Казань : КГТУ, 2011. 255 с.
13. Тимошина Ю. А. Влияние ВЧ-плазмы пониженного давления на гигроскопические свойства синтетических волокнистых материалов // Дизайн. Материалы. Технология. 2021. № 3. С. 78–80.
14. Тимошина Ю. А. Влияние молекулярного строения волокнообразующих полимеров на эффекты ВЧ плазменной модификации синтетических волокон // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2020. № 4. С. 51–54.
15. Рапапорт Д. К. Искусство молекулярной динамики. Ижевск : РХД, 2012. 632 с.
16. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Научный мир, 2007. 576 с.
17. Santangelo P. G., Ngai K. L., Roland C. M. Temperature Dependence of Relaxation in Polypropylene and Poly(ethylene-co-propylene) // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 3651–3653.
18. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. V. 117, No 1. P. 1–19.
19. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov>.
20. O'Connor T. C., Andzelm J., Robbins M. O. AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures // The Journal of Chemical Physics. 2015. V. 142. P. 024903.
21. Rozas R., Kraska T. Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation and Growth of Argon at Polyethylene Films // Journal of Physical Chemistry. 2007. V. 111, No 43. P. 15784–15791.
22. Sumpter B. G., Noid D. W., Wunderlich B. Atomistic dynamics of macromolecular crystals // Macromolecules. 1992. V. 25, No 26. P. 7247–7255.



## REFERENCES

1. Sergeeva E. A., Zheltuhin V. S., Abdullin I. Sh. Modification of synthetic fibrous materials and products by non-equilibrium low-temperature plasma. In 2 p. Part 1. Theory, models, methods\*. Kazan, KSTU, 2011. 252 p. (in Russ.)
2. Abdullin I. Sh., Zheltuhin V. S., Kashapov N. F. High-frequency plasma jetting of materials at reduced pressures: Theory and practice of application.\* Kazan, KSTU, 2000. 348 p. (in Russ.)
3. Raiser Yu. P., Schneider M. N., Yatsenko N.A. Radio-frequency capacitively coupled discharge: Physics. Experimental technique. Applications\*. Moscow, Nauka Publ., Fizmatlit, MIPT Publishing House; 1995. 310 p. (in Russ.)
4. Kutepov A. M., Zaharov A. G., Maksimov A. I., Titov V. A. Plasma modification of textile materials: prospects and problems. *Rossiiskij himicheskij zhurnal* [Russian chemical journal]. 2002;46,1:103–115. (in Russ.)
5. Gilman A. B. Low-temperature plasma treatment as an effective method for surface modification of polymeric materials. *Himiya vysokih energij* [High Energy Chemistry]. 2003;37,1:17–23. (in Russ.)
6. Maksimov A. I. Nikiforov A. Yu. Low-temperature plasma treatment as an effective method for surface modification of polymeric materials. *Himiya vysokih energij* [High Energy Chemistry]. 2007;41,6:454–459. (in Russ.)
7. Sharnina L. V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies. *Fibre Chemistry*. 2004;36,6:431–436.
8. Sergeeva E. A., Ilyushina S. V. Influence of low-temperature plasma on the physical and mechanical properties of high-modulus polyethylene fibers. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti* [Proceedings of higher educational institutions. Light industry technology]. 2011;12,2:14–16. (in Russ.)
9. Fazylova D. I., Zenitova L. A., Shtejnberg E. M., Abdullin I. Sh. Study of the effect of plasma-forming gas on the structure of textile fibers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Kazan Technological University Bulletin]. 2011;16:52–57. (in Russ.)
10. Azanova A. A. Plasma modification of knitted fabrics. *Dizajn. Materialy. Tekhnologiya* [Design. Materials. Technology]. 2013;2(27):86–88. (in Russ.)
11. Hammatova V. V. Investigation of the physical and mechanical characteristics of textile materials after exposure to an RFC-discharge plasma. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti* [Textile Industry Technology (Series Proceedings of Higher Educational Institutions)]. 2005;1(282):22–25. (in Russ.)
12. Sergeeva E. A., Korneeva N. V., Zenitova L. A., Abdullin I. Sh. Modification of synthetic fibrous materials and products by non-equilibrium low-temperature plasma. Properties, structure, technology\*. Kazan, KSTU, 2011. 255 p. (in Russ.)
13. Timoshina Y. A. Influence of HF plasma of reduced pressure on the hygroscopic properties of synthetic fibrous materials. *Dizajn. Materialy. Tekhnologiya* [Design. Materials. Technology]. 2021;3:78–80. (in Russ.)
14. Timoshina Y. A. Influence of the molecular structure of fiber-forming polymers on the effects of high-frequency plasma modification of synthetic fibers. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti* [Proceedings of higher educational institutions. Light industry technology]. 2020;4:51–54. (In Russ.)
15. Rapaport D. K. The art of molecular dynamics\*. Izhevsk, RHD, 2012. 632 p. (in Russ.)
16. Tager A. A. Physicochemistry of polymers\*. Moscow, Scientific world, 2007. 576 p. (in Russ.)
17. Santangelo P. G., Ngai K. L., Roland C. M. Temperature Dependence of Relaxation in Polypropylene and Poly(ethylene-co-propylene). *Macromolecules*. 1996;29:3651–3653.
18. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995;117,1:1–19.
19. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov>.
20. O'Connor T. C., Andzelm J., Robbins M. O. AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *The Journal of Chemical Physics*. 2015;142:024903.
21. Rozas R., Kraska T. Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation and Growth of Argon at Polyethylene Films. *Journal of Physical Chemistry*. 2007;111,43:15784–15791.
22. Sumpter B. G., Noid D. W., Wunderlich B. Atomistic dynamics of macromolecular crystals. *Macromolecules*. 1992;25,26:7247–7255.

Статья поступила в редакцию 24.05.2021  
Принята к публикации 18.08.2021

\*Перевод названия источника выполнен автором статьи / Translated by author of the article.