

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Е.Н. Воронина¹, Л.С. Новиков¹, М.С. Самохина¹, Н.П. Чирская^{1,2}

¹ *Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ*

² *Московский государственный университет, физический факультет*

E-mail: novikov@sinp.msu.ru

Атомарный кислород, являющийся главным компонентом верхней атмосферы Земли в интервале высот 200–800 км, относится к числу главных факторов, вызывающих повреждение и ухудшение свойств материалов внешней поверхности низкоорбитальных космических аппаратов (КА) [1]. Высокая окислительная способность атомарного кислорода усиливается за счет дополнительной энергии (около 5 эВ) столкновения атомов с поверхностью, обусловленной орбитальной скоростью КА. Под действием набегающего потока атомарного кислорода происходит эрозия материалов, приводящая к ухудшению их механических, оптических, тепловых и электрических параметров.

В наибольшей степени подвержены такому воздействию полимерные материалы. Для них уменьшение толщины слоя после года полета КА в указанном диапазоне высот может достигать 10–100 мкм. В этой связи разрабатываются различные методы повышения стойкости полимеров к воздействию атомарного кислорода, в частности путем модификации приповерхностных слоев материалов введением микро- и наночастиц различного состава. В этом случае приповерхностные слои приобретают структуру матричного композита с наполнителем в виде стойких к воздействию атомарного кислорода частиц.

Композиты на основе полимерных матриц с введенными в них в качестве наполнителя углеродными нанотрубками, графеновыми нанолентами и другими наноструктурами рассматривают в настоящее время как чрезвычайно перспективные материалы для создания КА нового поколения. Поэтому задача повышения стойкости полимерных композитов с различными наполнителями является весьма актуальной.

Ранее экспериментально было показано, что при использовании в качестве наполнителя наночастиц наблюдается их объединение в полимерной матрице в конгломераты с поперечными размерами ~1–10 мкм [2]. Следовательно, ухудшается равномерность распределения наполнителя в матрице, что влечет за собой снижение стойкости композита к воздействию атомарного кислорода. Однако и такие укрупненные включения в матрицу обеспечивают достаточно значительный защитный эффект, снижая потери массы композита в несколько раз по сравнению с исходным полимером.

В данной работе проведено рассмотрение основных физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии атомов кислорода с

полимерами, и выполнено математическое моделирование ряда из них, а также моделирование эрозии композитов под действием потока атомарного кислорода.

До настоящего времени не существует общепризнанной физико-химической модели, описывающей деструкцию полимеров под действием быстрых атомов кислорода. Достаточно значительная часть (30–50%) падающих на полимер атомов кислорода неупруго отражается. Оставшаяся доля атомов вступает в химические реакции с полимером, которые принято разделять на две группы: реакции термализованных атомов кислорода с полимером после прилипания атомов к поверхности и прямые реакции быстрых атомов с поверхностью. Во втором случае увеличение энергии падающих атомов кислорода приводит к возрастанию сечения реакций и возникновению дополнительных каналов реакций. Важным фактором является угол падения кислородного потока на поверхность: при малых углах преобладает тепловой механизм взаимодействия, при больших – прямые реакции [3].

Химические реакции, вызываемые на полимерной поверхности налетающим потоком атомарного кислорода, в значительной степени зависят от состава полимера. Например, для насыщенных углеводородов, которые содержат максимально возможное число атомов водорода, в качестве первичных каналов реакции в [4] рассматриваются следующие:

- захват кислородом атома Н с образованием ОН и углеводородного радикала;
- отщепление атома Н с присоединением атома О к углеводородной цепи;
- разрыв С–С-связей, приводящий к распаду полимерного звена на два фрагмента.

Фторсодержащие полимеры значительно более устойчивы к воздействию атомарного кислорода, поскольку вероятность реакции захвата кислородом атома F очень низка и, кроме того, во фторсодержащих полимерах вероятность реакции разрыва С–С-связей существенно снижена [5]. В [6] исследовались возможные механизмы реакции атомов кислорода с полиимидом, где в качестве основных каналов, помимо отмеченных выше, были указаны присоединение атома кислорода к полимерному звену и возможный разрыв не только С–С, но и С–N-связей.

Указанные первичные реакции инициируют протекание цепочек вторичных реакций, в результате которых могут образовываться соединения СО и СО₂, играющие основную роль в уносе массы полимеров.

В настоящей работе методом теории функционала плотности в схеме сильной связи (DFTB) [7,8] было выполнено моделирование взаимодействия атомов кислорода с энергией 1–5 эВ с фрагментами полимерных цепей. На рис. 1 приведен ряд промежуточных состояний моделируемых систем, образующихся в процессе первичных химических реакций: а, б – присоединение быстрого атома кислорода к полиэтилену и нейлону; в – захват атома кислорода фрагментом звена полиимида с отрывом атома Н; г – образование радикалов в результате взаимодействия быстрого атома О с

полиэтиленом. Используемые цветовые обозначения: атомы кислорода – черный цвет, углерода – серый, водорода – белый; направления движения атомов указаны стрелками.

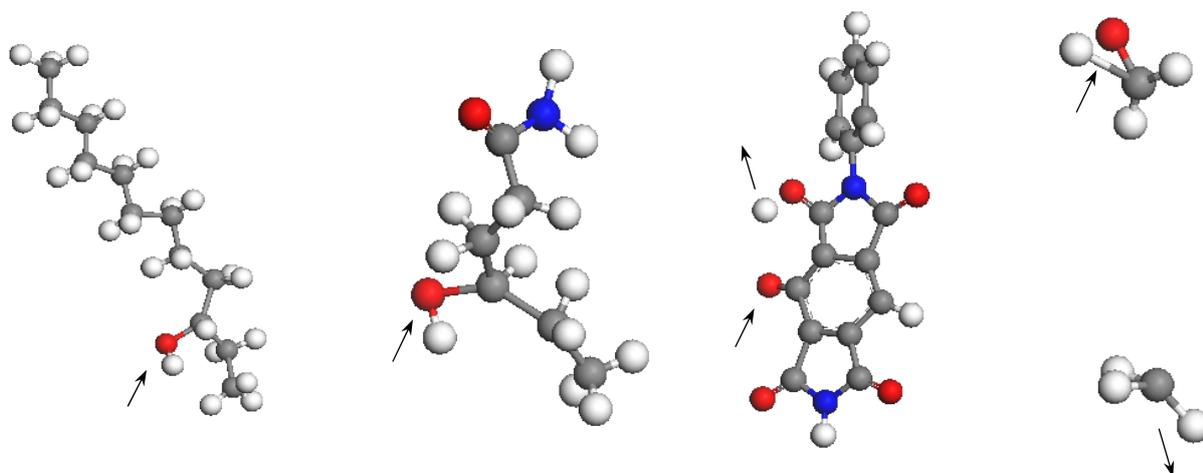


Рис. 1. Схемы взаимодействия атомов кислорода с различными полимерными звеньями

Рассмотренные физико-химические процессы приводят в конечном итоге к эрозии полимера и частичному уносу его массы, что характеризуется объемным R_V и массовым R_m коэффициентами эрозии с размерностями $\text{см}^3/\text{атом О}$ и $\text{г}/\text{атом О}$ соответственно. Для полимерных композитов с введенными в матрицу в качестве наполнителя нано- или микрочастицами значения обоих коэффициентов могут снижаться, как показали ранее выполненные нами исследования, в 2–5 раз [2]. Исследование структуры композита после воздействия потока атомарного кислорода выявило наличие в нем упоминавшихся выше микроразмерных конгломератов, образовавшихся из введенных в матрицу наночастиц. Такие конгломераты обеспечивают защиту находящихся под ними областей полимера, предохраняя их от разрушения атомами кислорода, в результате чего поврежденный слой композита приобретает неоднородную структуру, в которой отчетливо видны области интенсивного растравливания полимера и неповрежденные полимерные цепи под конгломератами (рис. 2).

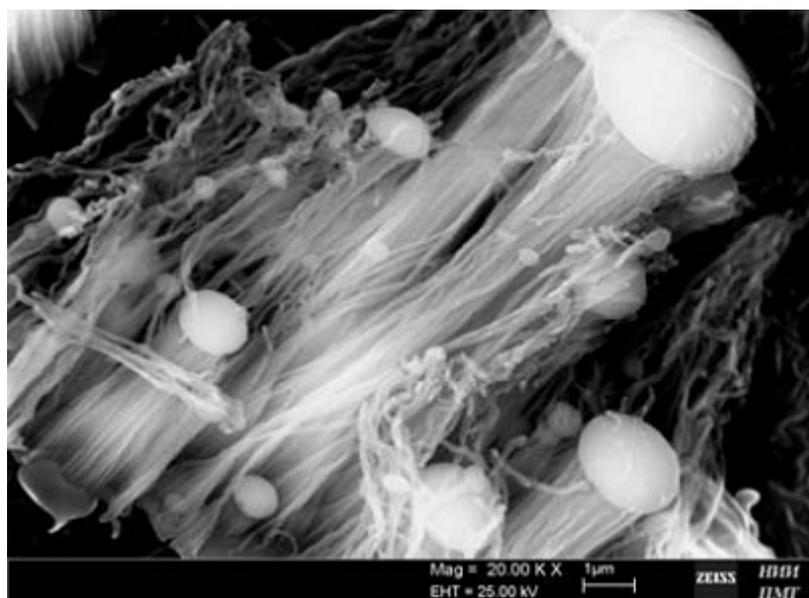


Рис. 2. Структура поверхности полимерного нанокомпозита после облучения атомарным кислородом

Методом Монте-Карло нами было выполнено моделирование процесса растравливания полимерного композита с введенными в матрицу микроразмерными шарообразными частицами, стойкими к воздействию атомарного кислорода. Использовалась двумерная расчетная модель, в которой размер пространственных ячеек (1 мкм) выбирался на основании экспериментальных данных, характеризующих эрозию полимеров. При проведении расчетов нами использовался метод укрупненных частиц, при реализации которого одна разыгрываемая в расчетной схеме частица содержала 10^4 атомов кислорода. При таких исходных параметрах задавалась вероятность удаления ячейки полимера при попадании в нее укрупненной частицы $\eta = 0,5$. Для частиц наполнителя принималось значение $\eta = 0$. Расчеты проводились в двух приближениях: с учетом только прямого попадания укрупненных частиц в ячейки и с дополнительным учетом диффузного рассеяния попадающих частиц на ячейках. Процесс рассеяния рассматривался только при первом попадании частицы в полимерную ячейку, вероятность удаления рассеянной частицей следующей ячейки принималась $\eta = 0,3$. Расчеты проводились для различных углов падения потока атомов кислорода на мишень.

На рис. 3 представлены результаты предварительного тестового расчета для участка полимера, поверхность которого закрыта непроницаемым для атомарного кислорода экраном, имеющим отверстие. Рассматривается проникновение атомов в полимер через отверстие и растравливание полимера под ним. На рис. 3а приведены результаты, полученные без учета рассеяния падающих частиц на полимерных ячейках, на рис. 3б – с учетом рассеяния. Видно, что во втором случае глубина образовавшейся каверны значительно больше, а ее боковые стенки не являются гладкими. Число разыгранных укрупненных частиц в обоих случаях составляло 10^4 .

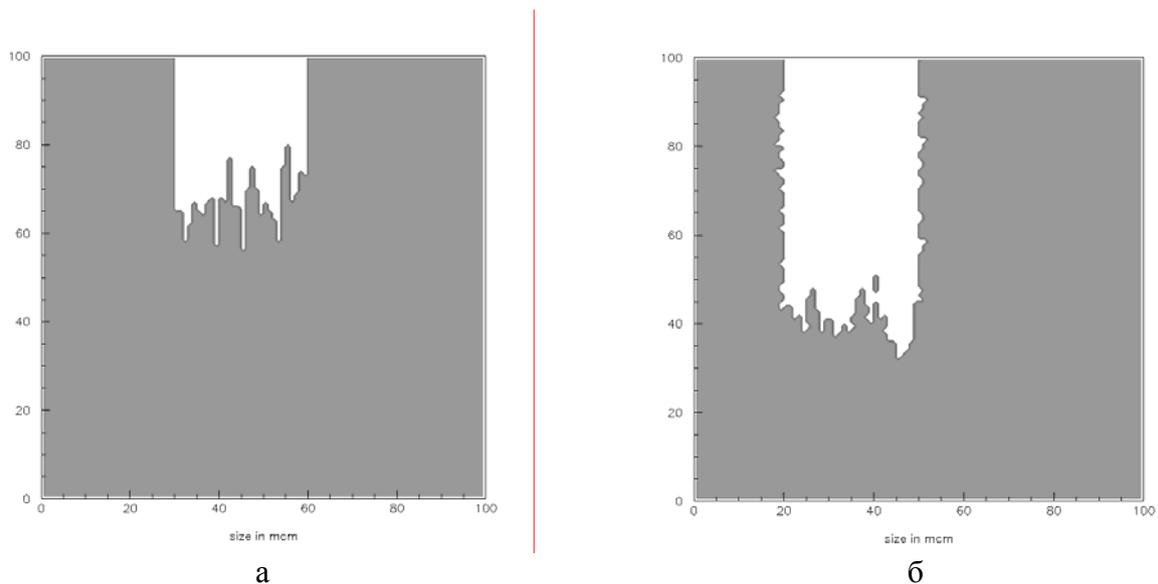


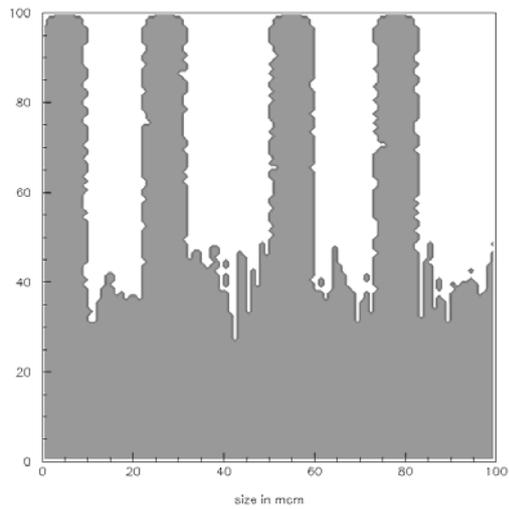
Рис. 3. Результаты моделирования эрозии полимера: а – без учета рассеяния частиц на полимерных ячейках; б – с учетом рассеяния

Для сопоставления с приведенными выше экспериментальными данными было выполнено моделирование эрозии полимера с введенным в его приповерхностный слой одним рядом шарообразных частиц, устойчивых к воздействию атомов кислорода. Расчеты проведены для трех значений диаметра частиц: 10, 7 и 5 мкм. При этом количество частиц N в расчетной модели выбиралось таким образом, что суммарное количество вещества в них было одинаковым для всех трех случаев. Рассматривалось нормальное падение потока атомов кислорода на мишень и падение под углами 15° и 30° . Приводимые ниже данные получены с учетом процесса рассеяния частиц на полимерных ячейках.

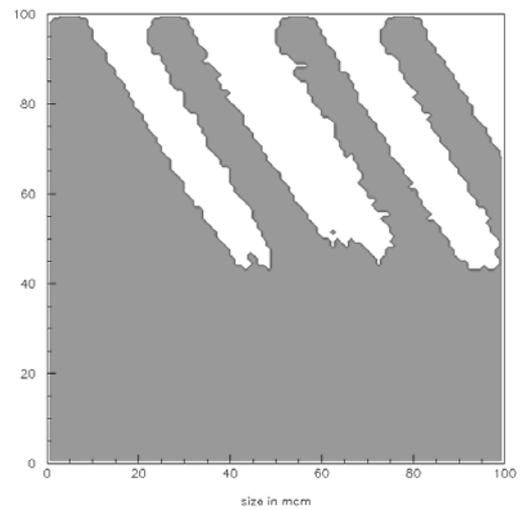
На рис. 4а,б приведены результаты расчетов для защитных частиц диаметром 10 мкм при нормальном падении потока атомов кислорода (рис. 4а) и при угле падения 30° (рис. 4б), а на рис. 4в,г – результаты аналогичных расчетов для защитных частиц диаметром 7 мкм.

На рис. 5 показаны полученные на основании первичных расчетных данных зависимости количества распыленного полимера, выраженного в числе удаленных ячеек, от угла падения атомов кислорода для трех указанных выше диаметров защитных частиц. Видно, что с уменьшением диаметра частиц число удаленных полимерных ячеек уменьшается. Увеличение угла падения потока атомов также приводит к уменьшению числа распыленных ячеек.

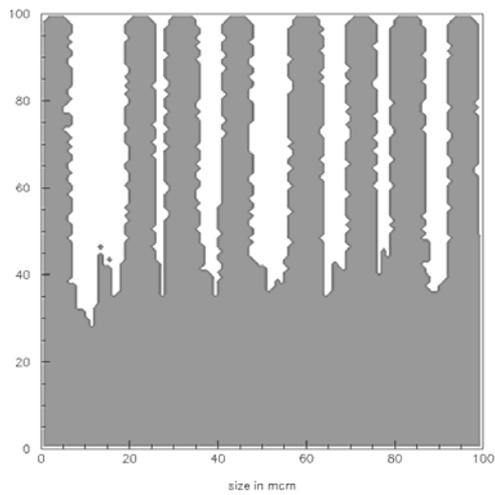
Аналогичные выводы следуют из рис. 6, на котором представлена зависимость числа распыленных ячеек от диаметра защитных частиц при трех значениях угла падения атомов кислорода.



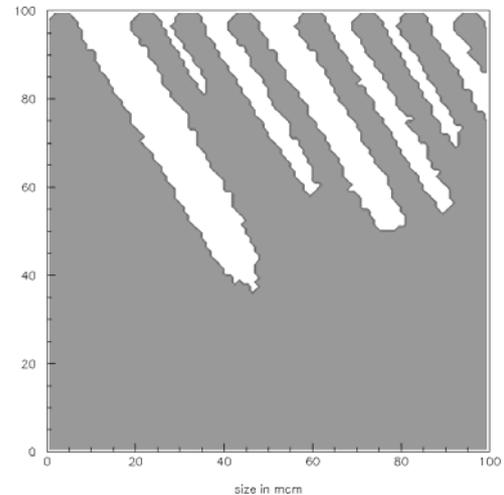
а



б



в



г

Рис. 4. Результаты моделирования эрозии полимерного композита с введенными в матрицу шарообразными частицами

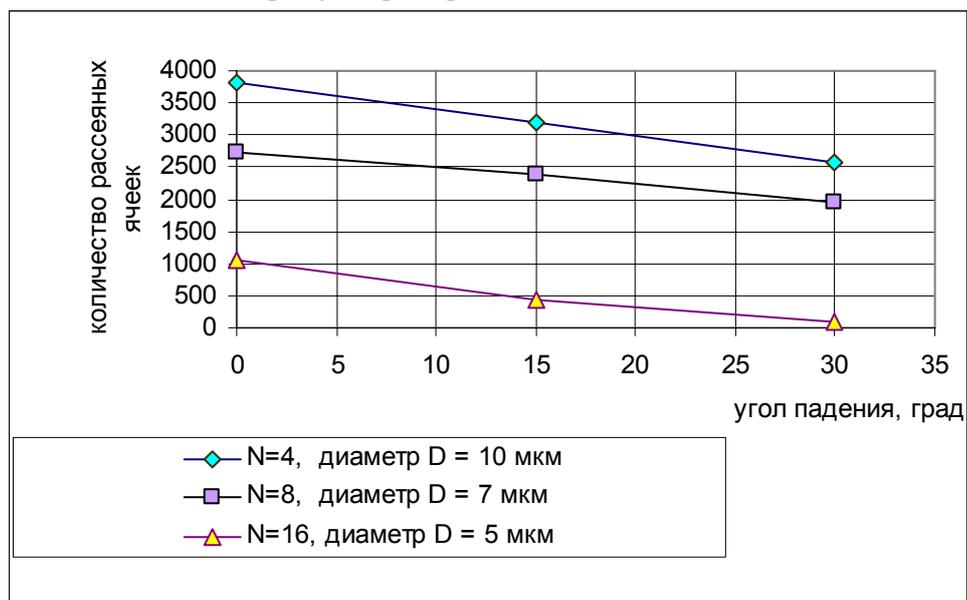


Рис. 5. Зависимость числа удаленных ячеек от угла падения атомов кислорода

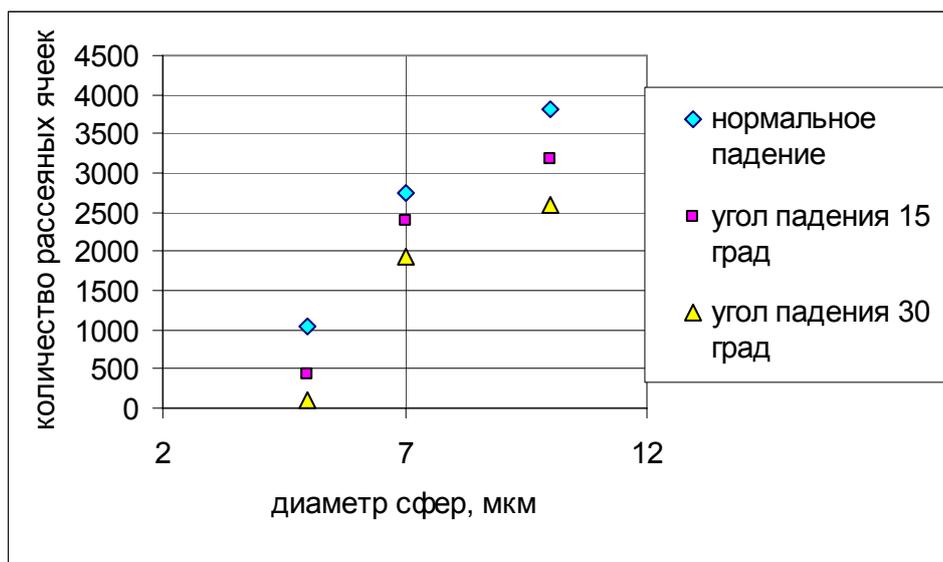


Рис. 6. Зависимость числа удаленных ячеек от диаметра сфер

Выводы

На основании результатов выполненной работы могут быть сделаны следующие выводы:

- метод DFTB позволяет эффективно моделировать элементарные физико-химические процессы, протекающие при воздействии быстрых атомов кислорода на полимеры;
- деструкция полимеров под действием атомарного кислорода происходит через последовательности первичных и вторичных реакций атомов кислорода с полимером, в результате которых образуются летучие окислы (CO, CO₂ и некоторые другие);
- введение в полимерную матрицу устойчивых к воздействию атомарного кислорода частиц снижает степень деструкции полимера и потери его массы;
- при фиксированном количестве вещества наполнителя в матрице потери массы полимера снижаются с уменьшением диаметра частиц наполнителя и увеличением угла падения потока атомарного кислорода.

1. Новиков Л.С., Черник В.Н. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. - М.: Университетская книга, 2008, 90 с.
2. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Музафаров А.М., Новиков Л.С., Черник В.Н. Эрозия полиимида, модифицированного аморфным силиказолем, в потоке кислородной плазмы. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, № 3, с. 63–68.
3. Minton T.K., Garton D.J. Dynamics of atomic oxygen induced polymer degradation in low Earth orbit. In: Chemical dynamics in extreme

- environments. Ed. R.A. Dressier, Advanced series in physical chemistry, vol. 11. – World Scientific Publishing, 2001, pp. 420–489.
4. Troya D., Schatz G.C. Hyperthermal chemistry in gasphase and on surface: theoretical studies. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, 2004, vol. 23, No. 3, pp. 341–373.
 5. Troya D., Schatz G.C. Theoretical study of reactions of hyperthermal O(³P) with perfluorinated hydrocarbons. In: *Protection of materials and structures from space environment*. Ed. J.I.Kleiman. – Springer, 2006, pp. 365–375.
 6. Tomczak S., Marchant D., Svejda S., Minton T., et al. Properties and improved space survivability of POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) polyimides. *Technical Paper DARPA443*, 2004, 12 p.
 7. Frauenheim Th. et al. Atomistic simulations of complex materials: groundstate and excited-state properties. *J. Phys. Cond. Matter*, 2002, 14, p. 3015.
 8. Elstner M., et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* 58, 1998, p. 7260.